

Miljøprojekt nr. 227

1993

Miljøvurdering af SEBS og PET

PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC

Miljøprojekt

- Nr. 62 Luftforurening med kvælstofoxider i Danmark
- Nr. 63: Anvendelse af analyseresultater ved vandkontrol
- Nr. 64: Kosmetik - bivirkninger
- Nr. 65: Miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand
- Nr. 66: Undersøgelser af blødt aggressivt vand
- Nr. 67: Kilder til grundvandsforurening
- Nr. 68: Overflade aktiveret iltning af ferrojern i vand fra Hvidmosen
- Nr. 69 Forbrug og forurening med chlorphenoler
- Nr. 70: Organiske opløsningsmidler
- Nr. 71: Kviksølv i havneslam
- Nr. 72: Organic solvents
- Nr. 73: Arealanvendelse og geologi - nitrat i grundvand
- Nr. 74: Kviksølv i danske ferskvandsøkosystemer
- Nr. 75: Forureningstilstanden i danske svømmebade
- Nr. 76: Nitrat og pH i drikkevand
- Nr. 77: Kviksølv i jord
- Nr. 78: Drænvandskvalitet fra pyritholdige arealer
- Nr. 79: Leptospirabakterier i rotter ved dambrug og landbrug
- Nr. 80: Svømmebade og sygdomsrisici
- Nr. 81 Lokale forureninger og helbredseffekter
- Nr. 82: QSAR og toksikologi - en ny strategi i kemikalievurdering
- Nr. 83: Forurening fra gamle affaldsdepoter uden kemikalieaffald
- Nr. 84: Alternativ lossepladsteknologi - en litteraturgennemgang
- Nr. 85: Tilførsel af næringsstoffer til vandløb
- Nr. 86: Genanvendelse af tekstilaffald
- Nr. 87: Substitution af PVC-plast med andre plastmaterialer
- Nr. 88: Emballage til mælk og juice
- Nr. 89: Vandressourcerne og klimasvingninger
- Nr. 90: Nikkelafgivelse fra metallegeringer
- Nr. 91: Algetoksicitetstest
- Nr. 92: CFC-forbrugsmønster i Danmark
- Nr. 93: Mikrobiel nedbrydning af miljøfremmede stoffer i grundvand
- Nr. 94: Genanvendelse af madaffald fra storkøkkener i København
- Nr. 95: Bundfaunaundersøgelser som redskab til overvågning
- Nr. 96: Svovlbrintedannelse og -kontrol i trykledninger
- Nr. 97: Renere teknologi i fiskeindustrien
- Nr. 98: Renere teknologi i træ- og møbelbranchen
- Nr. 99: Kompostering af haveaffald i Frederiksborg amt
- Nr. 100: Hazard assessment of 1,1,1-trichloroethane
- Nr. 101: Organiske opløsningsmidler i husholdningsprodukter
- Nr. 102: Fuglefaunaen på konventionelle og økologiske landbrug
- Nr. 103: Sprøjtefri randzoner i kornmarker
- Nr. 104 Miljøforbedring ved hovedseparation i rejepilleindustrien
- Nr. 105: Forbrug af og forurening med bly i Danmark
- Nr. 106: Haloner - forbrugsmønster i Danmark
- Nr. 107: Galvanisk overfladebelægning uden affald og spildevand
- Nr. 108: Madaffald fra storkøkkener - organisation af indsamling og oparbejdning
- Nr. 109: Erstatningsstoffer for fosfat - spredning og effekter i miljøet
- Nr. 110: Olie/kemikalieaffald - en spørgeskemaundersøgelse
- Nr. 111: Undersøgelser af vejledende pyritgrænseværdier
- Nr. 112: Kvantitative og kvalitative kriterier for risikoaccept
- Nr. 113: Storskrald og haveaffald
- Nr. 114: Papirindsamling via specialcontainere og genbrugsstation
- Nr. 115: Vandmiljøplanens overvågningsprogram
- Nr. 116: Renere teknologi i svine- og kreaturslagteribranchen
- Nr. 117: Dioxinmission ved affaldsforbrænding
- Nr. 118: Klorkilders betydning for dioxindannelse ved forbrænding
- Nr. 119: Okkerrensning i forbindelse med landbrugsmæssig dræning
- Nr. 120: Kontrol af køretøjer med katalysator
- Nr. 121: Forurenede industrigrunde
- Nr. 122: Indsamling af papir og pap fra erhvervsvirksomheder
- Nr. 123: Risikovurdering af forurenede grunde
- Nr. 124: Vedligeholdelse af køle-smøremidler
- Nr. 125: Fugleføde i kornmarker - insekter og vilde planter
- Nr. 126: Miljøvenlige malematerialer i jernindustrien
- Nr. 127: Miljøfremmede, organiske stoffer i kommunalt spildevand
- Nr. 128: Nedsivning fra byggeaffald
- Nr. 129: Genanvendelse af bygge- og anlægsaffald - del 1
- Nr. 130: Forureningsfri galvanomaskiner til værkstedsbrug
- Nr. 131: Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer
- Nr. 132: PVC i kontorartikler, sundhedssektor, m. v.
- Nr. 133: PVC i byggeri og anlæg
- Nr. 134: PVC i emballage
- Nr. 135: Hjemmekompostering
- Nr. 136: Bearbejdning af danske måledata af regn og afstrømning
- Nr. 137: Regulering af forurening fra afløbssystemer under regn
- Nr. 138: Renere teknologi på energiområdet
- Nr. 139: Afvask af trykpresser med sojaolie
- Nr. 140: Vandige malematerialer til korrosionsbeskyttelse
- Nr. 141: Det grønne affaldssystem i AFAV
- Nr. 142: Det grønne affaldssystem i Høng
- Nr. 143: Katodisk elektrodyppemaling
- Nr. 144: Reparationsmaling af automobiler
- Nr. 145: Genanvendelse af nedknust tegl
- Nr. 146: Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding 1
- Nr. 147: Blåserensningsmetoder

Miljøprojekt

- Nr. 148 Storskraldsordninger med genanvendelse
- Nr. 149: Emissionsundersøgelse for pejs og brændeovne
- Nr. 150: Prognose for bygge- og anlægsaffald - hovedrapport
- Nr. 151: Prognose for bygge- og anlægsaffald - bilagsdel
- Nr. 152: Kemikalier i husholdningen
- Nr. 153: Danmarks udledning af industrielt spildevand
- Nr. 154: Miljømærkning af produkter
- Nr. 155: Spredning af forurening i moræner
- Nr. 156: Drikkevandskvalitet i Danmark
- Nr. 157: Anvendelse af nedknust beton i ny beton
- Nr. 158: Bortskaffelse af havneslam
- Nr. 159: Miljøvenlig affedtning i jernindustrien
- Nr. 160: Genanvendelse af bygge- og anlægsaffald - del 2
- Nr. 161: Arbejdsmiljøforhold ved genanvendelse af affald
- Nr. 162: Renere teknologi i eksisterende galvanovirksomheder
- Nr. 163: Forurening fra pelsdyrfarme
- Nr. 164: Deltagelse i kildesortering af husholdningsaffald
- Nr. 165: Luftforurening fra individuel og kollektiv trafik
- Nr. 166: Overfladeaktive stoffer - spredning og effekter i miljøet
- Nr. 167: Renere teknologi i mejeribranchen
- Nr. 168: Miljømæssig vurdering af mælkeemballage
- Nr. 169: Renere teknologi i den grafiske branche
- Nr. 170: Ozonlagnedbrydende stoffer - forbrug i 1987 - 1989
- Nr. 171: Design af affaldsbeholdere
- Nr. 172: Økonomi i genanvendelse og affaldsbehandling
- Nr. 173: Fyring med halm - en metode til renere forbrænding
- Nr. 174: Spredningsudstyr til optimal udnyttelse af gylle
- Nr. 175: Affald i Danmark - teknisk rapport
- Nr. 176: Opløsningsmiddel-fattige serigrafifarver
- Nr. 177: Demonstrationsprojekt "Selektiv nedrivning"
- Nr. 178: Farveseparering af skår
- Nr. 179: Eco-labelling of Paper Products
- Nr. 180: Renere teknologi - bygge- og anlægsaffald
- Nr. 181: Beton med nedknust tegl som tilslag
- Nr. 182: Model til risikoanalyse af værtsmikroorganismer
- Nr. 183: Eksempler på risikoanalyse af værtsmikroorganismer
- Nr. 184: Danske søer og forsuringstruede søer
- Nr. 185: Jernudvaskning fra drænedegrundarealer
- Nr. 186: Kommunale affaldsplaner
- Nr. 187: Planteplankton - metoder
- Nr. 188: Økotoxikologisk vurdering af industrispildevand
- Nr. 189: Renere teknologi ved fremstilling af støberikærner
- Nr. 190: Ozonlagnedbrydende stoffer - forbrug i 1990
- Nr. 191: Renere teknologi i jern- og metalstøberier
- Nr. 192: Dimensionering af grødefyldte bassiner til okkerrensning
- Nr. 193: Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding 2
- Nr. 194: Kildesortering i Kolding kommune
- Nr. 195: Lokal-kompostering i tæt, lav bebyggelse
- Nr. 196: Substitution af kviksølv i produkter
- Nr. 197: Grønne indkøb i amter og kommuner
- Nr. 198: Kommunale affaldsregulativer
- Nr. 199: Vegetabiliske olier - holdninger i den grafiske branche
- Nr. 200: Vandfugle og søers miljøtilstand
- Nr. 201: Ozonlagnedbrydende stoffer - forbrug i 1991
- Nr. 202: Genanvendelse kontra forbrænding af mælkekartoner
- Nr. 203: Risikoscreening ved nyttiggørelse og deponering af slagge
- Nr. 204: Miljø- og arbejdsmiljøvurdering af materialer
- Nr. 205: Zooplankton i søer - metoder og artsliste
- Nr. 206: 2-delt indsamling i etageboliger i Svendborg kommune
- Nr. 207: 2-delt indsamling i etageboliger i Århus kommune
- Nr. 208: Vejles affaldssystem
- Nr. 209: Jernudvaskning ved dræning af arealer med jern i grundvand
- Nr. 210: Branchebekendtgørelser som styringsmiddel i miljøpolitikken
- Nr. 211: Okkerbelastning af jyske vandløb
- Nr. 212: Miljø og arbejdsmiljø i den grafiske branche
- Nr. 213: Forbrug af og forurening med cadmium
- Nr. 214: 3-delt indsamlingssystem for dagrenovation
- Nr. 215: Forebyggende miljøarbejde
- Nr. 216: Korrosionsbeskyttelse af stålkonstruktioner
- Nr. 217: Indsamling af køleskabe og fryserne
- Nr. 218: Miljøvurdering af fotokemikalier
- Nr. 219: Husspildevand og renere teknologi
- Nr. 220: Indsamling af madaffald fra husstande i København
- Nr. 221: Byggeriets materialeforbrug
- Nr. 222: Rensning og recirkulering af industrivaskerivand
- Nr. 223: Benzin- og dieselolieforurenede grunde
- Nr. 224: Miljømæssig vurdering af mikrobiologiske plantebeskyttelsesmidler
- Nr. 225: Spildevandsrensning ved ionbytning
- Nr. 226: Organotin i danske farvande
- Nr. 227: Miljøvurdering af SEBS og PET

Miljøvurdering af SEBS og PET

Rapporten omfatter en vurdering af de miljø- og sundhedsmæssige forhold knyttet til materialet styren-ethylen-butylen-styren-blok copolymer (SEBS) vurderet i hele materialets livscyklus. Rapporten indeholder desuden et supplement til miljøvurderingen af polyethylen-tere-phthalat (PET eller PETP), som tidligere er offentliggjort i Miljøprojekt 131. Idet materialet SEBS og PET er potentielle alternativer til PVC, er disse vurderet relativt i forhold til PVC.

PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC **PVC** PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC
PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC PVC

Pris kr. 50,- inkl. 25% moms

ISSN nr. 0105-3094

ISBN nr. 87-7810-071-2

Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29 · 1401 København K · Tlf 32 66 01 00

Miljøprojekt nr. 227

1993

Miljøvurdering af SEBS og PET

Plastmaterialet styren-ethylen-butylen-styren-blok
copolymer samt supplement til miljøvurdering af
plasten polyethylen-tere-phthalat

Anders Schmidt
Lisbeth Engel Hansen
Leif Hoffmann
Jørgen Larsen
Kari Elvestad
Dansk Teknologisk Institut. Miljøteknik

Rapporten er udarbejdet med tilskud fra Rådet vedrørende genanvendelse og mindre forurenende teknologi.

Det skal bemærkes, at de fremsatte synspunkter ikke nødvendigvis dækkes af Rådet eller Miljøstyrelsen.

Indholdsfortegnelse

Sammenfatning	5
Summary	12
1	Styren-ethylen-butylen-styren-blok-copolymer (SEBS) 15
1.1	Indledning 15
1.2	Fremstilling af SEBS 16
1.2.1	Polymerisering af styren 16
1.2.2	Polymerisering af ethylen-butylen 17
1.2.3	Copolymerisater 18
1.3	Compounding 18
1.4	Råvarer og mellemprodukter 19
1.4.1	Styren 19
1.4.2	Ethylen 20
1.4.3	Butylen 22
1.4.4	Ethylbenzen 23
1.4.5	Katalysatorer 23
1.4.6	Additiver 23
1.5	Emissioner og affaldsprodukter 23
1.5.1	Produktion af polystyren 23
1.5.2	Produktion af polyethylen/polybutylen 23
1.5.3	Blok-copolymerisering 25
1.6	Sundhedsmæssige effekter 25
1.6.1	Sundhedsmæssige effekter af styren 25
1.6.2	Sundhedsmæssige effekter af ethylen 27
1.6.3	Sundhedsmæssige effekter af butylen 27
1.7	Miljøeffekter 28
1.7.1	Styren 28
1.7.2	Ethylen 28
1.7.3	Butylen 29
1.8	Brand og uheld 29
2	Forarbejdning af SEBS 30
2.1	Emissioner og affaldsprodukter 30
2.2	Sundhedsmæssige effekter ved forarbejdning af SEBS 30
2.2.1	Formaldehyd 31
2.2.2	Acrolein 31
2.2.3	Eddikesyre 32
2.3	Miljømæssige effekter ved forarbejdning af SEBS 32
2.4	Brand og uheld 32

3	Færdigvareproduktion	33
4	Forbrug	34
4.1	Sundhedsmæssige effekter	34
4.2	Miljøeffekter	34
4.3	Brand	34
5	Genanvendelse	35
6	Bortskaffelse	36
6.1	Kompostering	36
6.2	Forbrænding	36
6.3	Deponering	36
7	Supplement til miljøvurdering af polyethylenterephthalat (PET)	37
7.1	Råvareforbrug og emissioner	38
7.2	Produktion af PET	41
7.3	Forbrug	42
7.4	Genanvendelse	42
	Referencer	44

0. Sammenfatning

Afdelingen for Miljøteknik ved Dansk Teknologisk Institut har med støtte fra Rådet vedrørende genanvendelse og mindre forurenende teknologier gennemført en miljøvurdering af styren-ethylen-butylen-blok-copolymer (SEBS) som et muligt alternativ til PVC. Endvidere er der i rapporten en opdatering af den miljøvurdering af polyethylenterephthalat (PET), som fandtes i Miljøprojekt nr. 131, idet der siden denne rapport's udgivelse er publiceret en række undersøgelser, der direkte vedrører dette materiale.

Metode

Miljøvurderingen er foretaget efter de samme retningslinier som i rapporten "Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer" (Miljørapport nr. 131). Det metodemæssige grundlag for rapporten er fyldestgørende beskrevet i Miljørapport nr. 131, men skal kort resumeres her. Arbejdet er afsluttet i april 1992.

En *miljøvurdering* omfatter i dette projekt en gennemgang af materialets *livscyklus* omfattende:

- Fremstilling af råmaterialer,
- forarbejdning til halvfabrikata,
- produktion af færdigvarer,
- erhvervmæssigt og privat brug,
- genanvendelse og
- affaldsbortskaffelse,

hvor sidstnævnte opdeles på forbrænding, kompostering og deponering.

I forhold til andre forslag til livscyklus mangler den her anvendte en selvstændig vurdering af distribution placeret mellem produktion af færdigvarer og forbrug. I stedet indgår transport i vurderingerne på de øvrige trin i det omfang, der foreligger data. Af specielt relevans er energiforbrug og uheld ved transport.

På hvert trin i livscyklus diskuteres en række *miljømæssige elementer*:

- Ressourceforbrug (energi og materialer),
- eksponering i arbejdsmiljøet,
- effekter i arbejdsmiljøet,
- eksponering i det ydre miljø,
- effekter i det ydre miljø og
- uheld (især forhold ved brand).

Resultatet af denne vurdering anskueliggøres for de enkelte materialer i en *specifik matrix* og i en mindre omfattende *relativ matrix*, hvor et alternativt materiale sammenlignes med PVC. I de enkelte felter i den specifikke matrix anføres, om der er tale om et meget belastende forhold, et belastende forhold, ingen belastning eller manglende viden. Tilsvarende angives i den relative matrix, om der er tale om forhold, der trinvis gradueres fra meget bedre til meget værre end PVC.

Baggrunden for det efterfølgende resumé er sammenfattet og dokumenteret i rapporten, og det skal understreges, at både resuméet her og sammenfat-

ningen er forenklede i forhold til dokumentationsmaterialet. Dette medfører, at der for specifikke produkter i praksis kan være tale om anvendelse af miljø- eller sundhedsbelastende additiver, som *ikke* er omfattet af den (afgrænsede) vurdering.

Vurdering af SEBS

Materialevurderingen omfatter styren-ethylen-butylen-styren blok-copolymer (SEBS). Der er kun fundet få oplysninger, der direkte relaterer sig til SEBS. Det betyder, at materialevurderingen bygger på en vurdering af de indgående råmaterialer og på paralleller til polystyren og polyethylen.

De kritiske elementer (fingeraftrykket) i SEBS's livscyklus er først og fremmest polymeriseringsprocessen, der foregår ved et højt tryk og en høj temperatur. Da der er tale om brand- og eksplosionsfarlige monomerer, er der en stor risiko for ukontrollerede reaktioner i produktionsprocessen.

Nedbrydningsprodukterne ved forarbejdning af SEBS omfatter en række syrer, aldehyder og ketoner samt styren, hvis væsentligste effekter i denne sammenhæng er luftvejsirritation. I tilfælde af langvarig eksponering for relativt høje koncentrationer af disse nedbrydningsprodukter er der dog risiko for mere kroniske effekter som for eksempel forringet lungefunktion.

Energiforbruget ved fremstilling af SEBS har ikke kunnet gøres fuldt op. Da low density polyethylen (LDPE) og polystyren (PS) er væsentlige bestanddele af alle materialer, må det imidlertid formodes, at energibehovet ved produktion af SEBS vil ligge et sted mellem forbruget ved fremstilling af henholdsvis LDPE og PS. Der vil i så tilfælde være tale om et energiforbrug, der er større end ved fremstilling af PVC, men til gengæld af samme størrelsesorden eller mindre end energibehovet ved fremstilling af andre plastmaterialer.

I forhold til PVC må SEBS betegnes som et miljøvenligt alternativ. Denne vurdering bygger primært på, at der ikke anvendes tungmetallholdige additiver i det undersøgte alternativ. Da polymeren i sig selv ikke er halogeneret, vil der ikke være potentielt belastende emissioner og effekter af "dioxiner", således som det ses ved produktion og forbrænding af PVC. Der vil dog i visse tilfælde være anvendt flammehæmmere i SEBS, og der vil i så tilfælde være tale om emissioner af dioxiner og furaner, omend i mindre målestok.

Da indholdet af ethylen-butylen comonomer i SEBS virker blødgørende, er det ikke nødvendigt at anvende phthalater eller andre blødgørere i materialet, således som det er tilfældet i sammenlignelige produkter, fremstillet af PVC. Der er således heller ikke mulighed for de effekter, som eksponering for phthalater kan have.

I en sammenligning mellem de to materialer må imidlertid også indgå energiforbruget, der skønnes at være ca. 20% højere for alternativene end for PVC. Ligeledes skal det bemærkes, at risikoen for brand/uheld ved fremstillingen vurderes som potentielt meget belastende for både PVC og alternativet.

Vurdering af PET

Ved opdateringen af miljøvurderingen af PET er der fundet oplysninger fra flere kilder om råvare- og energiforbrug samt emissioner i PET's livscyklus. Endvidere er vurderingen af især arbejdsmiljøforhold ved

produktion af PET og forbrugsfasen ført "up-to-date" på baggrund af nye undersøgelser.

Energiforbruget ved fremstilling, som nu kan angives mere præcist, er 16% mindre end i den oprindelige vurdering (84 MG/kg mod 100 MJ/kg). Dette ressourceforbrug er dog stadig højere end ved fremstilling af PVC og vurderes derfor stadig som "værre end PVC".

Eksposering og effekt i arbejdsmiljøet ved fremstilling af PET vurderes som potentielt noget belastende. Epidemiologiske undersøgelser har ikke vist et ensartet billede af kræftsygdomme i en kohorte af arbejdere, der er eller har været beskæftiget med fremstilling af PET. Da ingen af de stoffer, der indgår i processen er vurderet som kræftfremkaldende eller genotoksiske, må kræftsisikoen vurderes som minimal, og vurderingen af arbejdsmiljøet som potentielt noget belastende er derfor knyttet til de subjektive gener, der er observeret i industrien.

Eksposering og effekt i det ydre miljø ved fremstilling af PET kan på baggrund af tallene fra en rapport karakteriseres som potentielt noget belastende. De nye oplysninger om emissioner viser, at emissionerne med spildevandet er tungt nedbrydelige, idet forholdet mellem BOD og COD er mindre end 0,5. I en helt ny rapport er der imidlertid ikke tale om udledninger af hverken BOD og COD i forbindelse med produktion af PET, hvorfor spildevandet ikke umiddelbart kan karakteriseres som miljøfarligt. Forklaringen er sandsynligvis, at der er tale om analyser af forskellige produktionsmetoder, idet det ene datasæt angiveligt er et gennemsnit af den amerikanske produktion, mens det andet datasæt alene relaterer sig til produktion ud fra dimethylterephthalat. Det har ikke været muligt at finde informationer om specifikke effekter ved nogen af produktionsmetoderne.

Ved forbrug af PET er der fundet nye oplysninger om migration til drikkevarer, emballeret i PET. Undersøgelserne viste en meget svag mutagen aktivitet, målt med Ames' test med og uden metabolisk aktivering, blev kun observeret når flasken ikke blev rystet, og kun efter emballering i en måned, men ikke efter 3 og 6 måneder. Ingen af de enkeltstoffer, der blev undersøgt, har vist at have mutagene egenskaber og det konkluderes, at der ikke på denne baggrund kan siges at være potentielle sundhedseffekter i forbrugsfasen.

Genanvendelse af PET har i USA vist sig at være et både teknisk og økonomisk alternativ til affaldsbortskaffelse. PET, der har været gennem en forbrugsfase, kan i stor udstrækning genanvendes, og ny teknologi kan muligvis udvide dette anvendelsesområde til også at omfatte levnedsmidler.

På baggrund af de nye oplysninger skønnes det, at den oprindelige vurdering, som den fremgår af den absolutte og relative matrix, stort set er dækkende. PET må således anses for et miljømæssigt godt alternativ til PVC, idet det dog skal tages i betragtning, at energiforbruget ved fremstilling af PET er ca. 40% større end ved fremstilling af PVC.

Absolut vurderingsmatrice for styren-ethylen-butylen-styren blok-copolymer (SEBS)

		A	B	C	D	E	F
	Proces	Ressource forbrug (GJ/T)	Arbejds miljø		Ydre miljø		Uheld
			Eksp on.	Effekt	Eksp on.	Effekt	
1	Fremstilling af råmateriale	? (ca. 80)	-	-	-	-	---
2	Forarbejdning til halvfabrikata	11-12	-	-	0	0	-
3	Produktion af færdigvarer	?	-	-	0	0	0
4	Forbrug	0	0	0	0	0	-
5	Genanvendelse	? (ca. 10)	-	-	0	0	-
6	Affald						
	- Forbrænding	? (ca. -25)	0	0	0	0	-
	- Deponering	0	0	0	0	0	0
	- Kompostering	0	0	0	-	0	0

---: Potentielt meget belastende

- : Potentielt noget belastende

0 : Potentielt ikke belastende

? : Mangel på viden

A1 Energiforbruget ved fremstilling af SEBS kan ikke opgøres præcist, da det er afhængigt af indholdet af comonomerer. Udgangspunktet er fremstilling af LDPE, hvortil der kræves 74-79 GJ/ton, og (poly)styren, hvortil der kræves 83 GJ/T.

A2 Forarbejdning til halvfabrikata kræver for plastmaterialers vedkommende generelt ca. 15% af den energimængde, der medgår til produktion af råmateriale.

A3 Fremstilling af færdigvarer kræver i forhold til produktion og forarbejdning kun en ringe energimængde.

A4 Der er generelt intet energiforbrug udover behovet ved transport og distribution i forbrugsfasen.

A5 Der er ikke fundet oplysninger, der belyser energiforbruget ved genanvendelse af SEBS. Erfaringer fra andre plastmaterialer, blandt andet polystyren, viser et energiforbrug svarende til forarbejdning til halvfabrikata.

A6 Energigevinsten ved forbrænding af SEBS i affaldsforbrændingsanlæg med energiudnyttelse er ca. 60% af energiindholdet i materialet, svarende til ca. 25 GJ/T.

- B1 Eksposering under produktionsprocessen vil generelt være ringe. Der kan dog være tale om eksposering for flygtige opløsningsmidler, fx n-hexan, monomer styren samt eventuelt støvende additiver.
- B2-B3 Også ved forarbejdning til halvfabrikata og produktion af færdigvarer vil der være mulighed for eksposering for støv fra additiver og den færdige plast. En mere signifikant eksposering for nedbrydningsprodukter er dog mulig ved opvarmning af plasten, men SEBS regnes på grund af den mættede struktur som et relativt termostabilt materiale.
- B4-B6 Den mest relevante eksponeringsmulighed ved forbrug, genanvendelse og affaldsbortskaffelse er hudkontakt med det færdige materiale eller produkt. Ved genanvendelse, hvor der sker en termisk forarbejdning af plasten, vil der dog være en eksposering på linie med den, der sker ved forarbejdning af ny plast.
- C1 Arbejdsmiljømæssige effekter vil formodentlig være knyttet til eksposering for monomerer og det stærkt neurotoksiske n-hexan. Der er imidlertid tale om en meget lav eksposering under normale driftsforhold, og sammenholdt med effektniveauer af stofferne betyder dette, at de sandsynlige effekter i værste fald vil være irritation af øjne, næse og luftveje.
- C2-C3 Opvarmning af plast medfører en termisk nedbrydning med en lang række oxidationsprodukter til følge. En almindelig effekt af eksposering for disse stoffer er irritation af især øjne og luftveje.
- C4-C6 Hudkontakt med færdige produkter af SEBS vil formodentlig ikke give anledning til problemer. Materialet er således godkendt til anvendelse til fødevarer og medicinske artikler. Termisk forarbejdning af genbrugsplast vil ofte medføre luftvejsirritation og lignende symptomer på grund af eksposering for bl.a. syrer og aldehyder og samtidig dannelse af aerosol.
- D1 Der er ikke fundet oplysninger om væsentlige eksposeringer af det ydre miljø. Både råvarerne ethylen, butylen og styren samt den færdige polymer fremstilles i lukkede systemer med recirkulering, men der vil være mulighed for udledning af råvarer og katalysatorrester med spildevandet.
- D2-D4 Emissioner af støv og termiske nedbrydningsprodukter fra forarbejdningsprocessen vil ske via afkastet. Niveauer vil generelt være lavt, selv uden rensningsforanstaltninger.
- D5-D6 SEBS giver ikke anledning til specielt miljøfarlige emissioner ved genanvendelse, affaldsforbrænding eller deponering under normale driftsforhold. Materialet er stort set unedbrydeligt ved kompostering og vil derfor udgøre et æstetisk problem i komposten.
- E1-E6 Der er ikke fundet oplysninger om effekter i det ydre miljø som følge af aktiviteter i SEBS' livscyklus. Råmaterialer og emissioner er relativt harmløse i miljøet, og en eventuel eksposering for opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter er så lille, at eventuelle effekter vil være neglige.
- F1 Polymeriseringsprocessen foregår under højt tryk og temperatur. Da råmaterialerne er brandfarlige og eksplosive, vil der være en risiko for runaway-reaktioner, og denne risiko må vurderes som potentielt meget belastende.

Uheld eller brand i forbindelse med håndtering af granulat eller færdige produkter, der indeholder SEBS, vil ikke have alvorlige effekter for sundhed eller miljø. Der vil dog ved brand kunne dannes en sort, kvælende røg med indhold af bl.a. monomer styren.

Relativ vurderingsmatrix for SEBS i forhold til PVC

		R	S	T	U
	Proces	Ressourceforbrug	Arbejds miljø	Ydre miljø	Uheld
1	Fremstilling af råmateriale	-	+++	+++	0
2	Forarbejdning til halvfabrikata	0	0	0	0
3	Produktion af færdigvarer	0	0	0	0
4	Forbrug	0	0	0	+
5	Genanvendelse	?	0	+	0
6	Affald				
	- Forbrænding	+	?	+++	+
	- Deponering	?	0	+	0
	- Kompostering	?	0	+	0

- +++ : Meget bedre end PVC
 + : Bedre end PVC
 0 : Samme som PVC
 - : Værre end PVC
 --- : Meget værre end PVC
 ? : Mangel på viden

R1 Energiforbruget ved fremstilling af SEBS skønnes at være ca. 20-30% højere end ved fremstilling af PVC.

R2-R5 Energiforbruget i disse faser af livscyklus må bedømmes til at være af samme størrelsesorden. Der er ikke fundet oplysninger vedrørende produktion af færdigvarer og forbrug. I disse faser er forbruget formodentligt negligibelt i forhold til fremstillings- og forarbejdningsprocessen.

R6 SEBS har en noget højere brændværdi end PVC, og ved forbrænding af dette materiale vil der derfor være en lidt større energigevinst end ved forbrænding af PVC.

S1 Arbejds miljøet ved fremstilling af SEBS vurderes som meget bedre end ved fremstilling af PVC, da der ikke forekommer kræftfremkaldende stoffer i produktionsprocessen.

- S2-S6 I disse faser af livscyklus vurderes det, at der ikke er signifikante forskelle på arbejdsmiljøet for de to materialer.
- T1 Miljøforholdene ved produktion af SEBS vurderes som meget bedre end PVC. Dette bygger især på, at der ved PVC-produktionen kan ske udledninger af chlorerede dioxiner, monomer vinylchlorid. Endvidere bør det tages i betragtning, at der ved chlorproduktion, der ofte er en integreret del af vinylchloridproduktionen, kan ske emissioner af kviksølv.
- T2-T4 Ved produktion af halvfabrikata og færdigvarer er miljøforholdene de samme for de to materialer, idet der ikke er fundet potentielt belastende forhold.
- T5 Genanvendelse af PVC-holdige produkter vil generelt ikke medføre miljømæssige belastninger. I specielle tilfælde kan der være emissioner af tungmetaller til miljøet (fx kabelskrot), og dette vurderes som et meget belastende forhold. Der er ikke fundet forhold, der peger på, at der skulle være miljømæssige belastninger ved genanvendelse af SEBS.
- T6 Ved forbrænding af affald vurderes det, at forholdene vil være meget bedre for SEBS end PVC, idet dette materiale ikke indeholder tungmetalloholdige additiver eller halogenforbindelser. Sidstnævnte kan give anledning til dannelse af dioxiner.
- U1 Uheld og brand ved fremstilling af de to materialer vurderes for begge som værende potentielt meget belastende.
- U2-U5 Ved brand i PVC vil der generelt udvikles hydrogenchlorid, der sammen med fugt danner saltsyre, som er meget korroderende på f.eks. EDB-apparatur. Endvidere er der mulighed for dannelse af dioxiner; dette forhold er især aktuelt ved brand i huse. Ved brand i SEBS vil der dannes en sort, kvælende røg, der kan vanskeliggøre flugt. Problemet virker dog ikke realistisk når der tages hensyn til anvendelsesområderne for SEBS.

0.1 Summary

The Danish Technological Institute, Department of Environmental Technology, has performed an environmental assessment of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS) as a possible alternative to PVC. This study was finished in April 1992.

Method

The environmental assessment has been made following the same methodological procedure as in the report "Environmental assessment of PVC and selected alternative materials" (In Danish: Miljøprojekt nr. 131, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, 1990; In English: In press). The present report also contains an addition to the assessment of polyethylene terephthalate found in this report.

The report describes a life-cycle for the material consisting of the following phases: production of raw materials, manufacturing of semi-products, production of final goods, use, re-use and waste disposal. For each of the phases a number of environmental elements are discussed: Resource consumption, exposure and effects in the work environment, exposure and effects in the natural environment, and accidents (eg., fires).

The results of this assessment are displayed in both a *specific matrix*, where focus is on the material, and in a *relative matrix* where the material is compared to PVC. In the specific matrix each element is graded following a three-step scale: potential for severe impact ("---"), potential for some impact ("-"), and no potential impact ("0"). In the relative matrix the two materials are compared in each element using a scaling from much worse than PVC to much better than PVC.

Assessment of SEBS

The assessment of SEBS is based on an assessment of the raw materials used in the production and on analogues to production of polystyrene and polyethylene.

The critical elements in the life-cycle (the "fingerprints") is primarily the production process which takes place at a high temperature and pressure. As the monomers have a high hazard of fires and explosions there is a great risk of run-away reactions.

The breakdown products when processing the material comprise a number of acids, ketones and aldehydes with a potential for airway irritation. In the case of long-term exposure there may be a risk of more chronic effects like a permanent decrease in lung function.

The energy consumption in the production of SEBS has been estimated from figures obtained from the production of LDPE and polystyrene (PS). As the same monomers are used it is assumed that the energy consumption will be somewhere between the energy consumption in the production of LDPE and PS. If this is the case, the energy consumption is larger than for PVC, but similar to or lesser than that for many other plastic materials.

Conclusion-comparison

SEBS must be considered as an environmentally friendly alternative to PVC. This judgement is primarily based on the fact that no heavy metal-additives are used in the life-cycle of SEBS. As the polymer do not contain any halogens there will be no potential for exposure and effect of heavy metals and "dioxins" by production and waste disposal as is seen in the life-cycle of PVC.

The content of ethylene-butylene comonomer in the final polymer acts as a plasticiser and there is no need for addition of other plasticisers like eg. phthalates often used in comparable products made of PVC. There is thus no possibility of the effects that exposure to phthalates may cause.

The energy consumption in production must also be regarded in a comparison between the two materials. This consumption is estimated as being 20% larger for SEBS than for PVC. Also the risk of accidents in the production of SEBS is assessed as having a great potential for impact as the process demands high temperature and pressure and involves compounds with a high potential for fire and explosion.

Assessment of PET

This update on the assessment of polyethylene terephthalate is based on newer sources on energy consumption and emissions in the life-cycle of PET. Also, new information on exposure in the work environment and by use of PET have been evaluated.

The energy consumption in the production of PET can now be estimated to 84 MJ/kg. This consumption is higher than for PVC and is scored as being "worse than PVC".

Exposure and effect in the work environment can be scored as having a "potential for impact". Epidemiological investigations have shown an unequivocal picture of cancer diseases in a cohort of workers in the PET-production proces. As none of the raw materials are carcinogenic or genotoxic, the risk of cancer is considered as minimal, and the potential for impact is related to subjective experiences from the industry.

The exposure and effect in the natural environment has some potential for impact as the relationship between BOD and COD is less than 0.5. This means that the emissions with the waste water from the production is not readily biodegradable. However, other reports do not mention emissions of neither BOD or COD and the waste water from this proces is therefore not considered as dangerous for the environment. A possible explanation of this discrepancy is that the one set of data is an average of the American production while the other set of data specifically relates to the production of PET from dimethyl terephthalate.

Use of PET for liquid packaging is associated with migration from the bottle to the liquid. Studies have shown a very weak mutagenic activity in Ames' test with and without metabolic activation. The mutagenic activity was only observed when the bottle was not shaken and only after one month of storage. Three and six months later no mutagenic activity was observed and it is concluded that there are no potential health risks by use of PET.

Reuse and recycling of PET has in the USA been proved to be both a technically and economically alternative to waste disposal. New technology

is being developed in order to be able to recycle PET following use for food packaging.

Conclusion

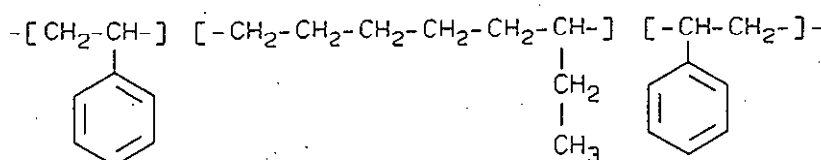
The new information on PET does not change the conclusion of the first report that PET is an environmentally friendly alternative to PVC, although the energy consumption is some 40% greater for PET than for PVC. Other major changes are not seen in the absolute and relative matrix.

1. Styren-ethylen-butylen-styren-blok-copolymer (SEBS)

1.1. Indledning

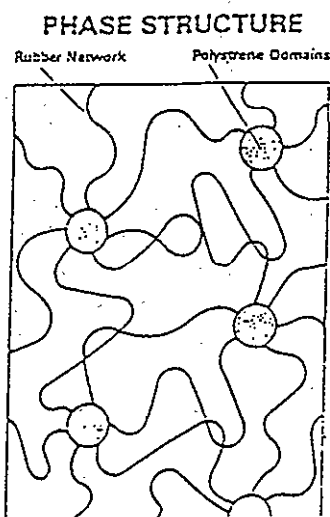
SEBS fremstilles i øjeblikket kun i USA, men Shell oplyser, at de har planer om at starte en produktion af SEBS i Europa i 1992-93 (Hytoft, Shell).

SEBS (styren-ethylen-butylen-styren) er en blok-copolymer, der kan betegnes som en termoplastisk elastomer (TPE). SEBS består af to polystyren blokke og en poly(ethylen-butylen) blok. Strukturformlen for SEBS er vist i figur 1.1.



Figur 1.1
Strukturformel for styren-ethylen-butylen-styren blok-copolymer.

Polystyrenblokkene udgør den termoplastiske del af polymeren, og hver blok er sammensat af 200-500 styrenenheder. Ethylen-butylen polymeren udgør den elastomere del af polymeren og er sammensat af 700-1500 ethylen/butylen-enheder (Hofmann, 1987). I figur 1.2 ses fasestrukturen for SEBS. Den specifikke sammensætning afhænger af anvendelsen og er ofte en produktionshemmelighed.



Figur 1.2
Fasestruktur for SEBS (Robotti, 1989).

1.2. Fremstilling af SEBS

Der er ikke fundet oplysninger om den nøjagtige produktionsproces for SEBS, men det antages, at de to blokke polymeriseres hver for sig og derefter blandes. Copolymerisering af ethylen/butylen antages at være en proces, der er analog til copolymerisering af ethylen med andre monomerer. Polymerisering af styren-blokken er beskrevet nedenfor. Forholdet mellem styren-blokken (S) og ethylen-butylen-blokken (EB) varierer i de forskellige kommercielle kvaliteter mellem 13/87 og 30/70 (S/EB).

1.2.1. Polymerisering af styren

Styren polymeriserer langsomt ved stuetemperatur, men ved kommerciel fremstilling af polystyren anvendes fri-radikal initiåtorer som f.eks. benzoylperoxid til at starte og accelerere processen. Da polymerisationsprocessen forløber meget hurtigt, opstår der to problemer, nemlig bortskaffelse af varme fra processen (700 kJ/kg polymeriseret styren) og videreførsel af delvist polymeriseret styren med en høj densitet (Platt *et al.*, 1983).

Der anvendes to typer reaktorer til polymerisering af styren:

I en Linear-Flow Reactor (LFR) sker varmevekslingen ved konduktion til rør med varmeledende væsker. Der kan opnås flere temperaturzoner i hver reaktor, og omrøring sker med en central aksel med sidearme i beholderen. Denne type reaktor kan håndtere polymere af høj densitet. Begrænsningen nås ved en polymeriseringsgrad på 60-70 vægtprocent. For at reducere viskositeten iblandes ca. 20% ethylbenzen.

De tre reaktorer kan hver inddeles i tre temperaturzoner, hvilket giver mulighed for en fleksibel distribution af polymer efter molekylvægt. Temperaturområdet er 100-180°C. Ved en polymeriseringsgrad på 80 vægtprocent bliver den partielle polymer varmet op til 180-240°C og de flygtige forbindelser fjernes i en vakuumbeholder og recirkuleres sammen med overskydende monomer og opløsningsmiddel til føde-mekanismen. Den smeltede færdigpolymer bliver afkølet og skåret til granulat.

Den anden reaktortype, der anvendes i polymeriseringsprocessen, er "continuous-stirred tank reactor" (CSTR). Denne proces adskiller sig fra den forrige ved, at der kun anvendes een reaktor med en enkelt temperaturzone. Polymeriseringsprocessen i denne reaktortype foregår op til ca. 60 vægtprocent, hvilket kræver mindre tilsætning af opløsningsmiddel. Til gengæld kræves en større varmetilførsel for at opnå tilstrækkelig bortskaffelse af flygtige forbindelser.

For begge reaktortyper gælder, at det er nødvendigt at fjerne højt kogende oligomere fra recirkulationsstrømmen; dette gøres ved en destillationsproces. Færdigpolymeriseret polystyren indeholder en del ureageret monomer, måske op til 0,5 vægtprocent (Hoff *et al.*, 1982).

1.2.2. Polymerisering af ethylen-butylen

Der er ikke fundet oplysninger om polymeriseringsprocesser for ethylen-butylen copolymer. Det antages, at processen er analog til fremstilling af low-density polyethylen og andre ethylen-copolymerer, der kort gennemgås nedenfor. Denne beskrivelse bygger på Gropper *et al.* (1980) og Boyesen (1983).

Fremstilling af copolymerer er en fri-radikal initieret proces, der forløber under højt tryk og forhøjet temperatur. Begge disse forhold medvirker til, at kædelængden kan øges til det ønskede inden for et passende tidsrum. Derudover er det nødvendigt med tilførsel af en initiator for at starte kædereaktionen og tilsætningsstoffer for at regulere kædelængden.

Homopolymerisation af ethylen til LDPE er en stærkt exotherm proces, idet der frigives 3500-3750 kJ/kg dannet PE. Det vides ikke, om dette ændres væsentligt ved copolymerisering.

Ved copolymerisation med ethylen og en anden monomer vil der oftest være tale om næsten ideale forhold, således at forholdet mellem comonomere er det samme i både polymer og reaktionsblandingen.

Højtryks lav og medium densitets polyethylen (LDPE og MDPE) samt copolymerer som EVA, EAA, EMA og ethylen-butylen kan fremstilles på to måder, enten som en batch-proces i en autoklave (med omrøring) eller som en kontinuert proces i en rørreaktor.

I den kontinuerte proces er reaktoren et langt rør (op til 2 km) med en indre diameter på op til 6,4 cm. Ethylen tilføres i den ene ende af røret under højt tryk sammen med initiatorer og kædeoverførselsmidler. Reaktion sker lineært i røret, og en blanding af polyethylen og ethylen udledes under et meget lavere tryk i den anden ende af røret.

I batch-processen injiceres ethylen under højt tryk sammen med initiatorer og kædeoverførselsmidler i toppen af autoklaven. Reaktionen finder sted i kammeret under højt tryk (1500-3000 atm), og det færdige produkt udledes under kontrollerede forhold fra bunden af reaktoren. Følgende proces-trin kan identificeres:

1. Trykket på fødestrømmen af ethylen øges fra mindre end 100 atm til 1500-3000 atm. Hvis der er tale om copolymerisering, må comonomeren også sættes under tryk.
2. Fri-radikal initiatorer, f.eks. oxygen eller peroxider tilsættes. Reaktionen er en typisk fri-radikal polymerisering med propagering af polymerkæder og radikal-kombination eller kædeoverførsel.
3. Tilsætning af kædeoverførselsmidler for at standse kædetilvæksten og kontrollere molekylvægten. Molekylvægt og -distribution kontrolleres af typen af og forholdet mellem initiatorer og kædeoverførselsmidler, f.eks. alkener, ketoner og aldehyder.
4. Temperaturen kontrolleres ved at opvarme fødestrømmen og køle reaktoren. Reaktionstemperaturen vil normalt ikke overstige 300°C for at forhindre dekomponering.

5. Ved udledning fra reaktoren er 15-40% af ethylenen omdannet til polyethylen. Den tiloversblevne ethylen separeres i op til tre trin og recirkuleres. Den recirkulerede ethylen renses, og overskud af initiatorer, kædeoverførselsmidler samt olie og voks fjernes i separationsøjler. Hvis der er tale om copolymerisering, fjernes copolymeren også ved separation.
6. Den varme polyethylenmasse snittes til granulat. Kølevand forhindrer sammenklæbning og -klumpning af den granulerede masse.

1.2.3. Copolymerisater

Set fra et molekylært synspunkt er forskellen på en homopolymer (f.eks. polyethylen) og en copolymer (f.eks. polyethylen-butylen) den, at homopolymeren er en lang kæde af identiske "perler", mens copolymeren består af en kæde af to forskellige "perler", der kommer i mere eller mindre tilfældig rækkefølge.

Fremstillingsprocesserne for homo- og copolymerer er generelt identiske, bortset fra det faktum, at to forskellige monomerer vil polymerisere med forskellig hastighed. Hvis man blander to monomerer og polymeriserer disse uden at tage hensyn til denne faktor, vil resultatet blive, at den første del af copolymeren overvejende vil bestå af den hurtigst polymeriserende monomer, mens den sidste del vil bestå af den langsomst polymeriserende monomer.

Dette problem kan løses på forskellige måder. Den simpleste måde er at tilsætte de blandede monomerer langsomt til en batch, således at hver portion er polymeriseret, før den næste tilsættes. En anden metode er at starte processen med tilstedeværelsen af monomerer i forhold til deres polymeriseringshastighed og derefter tilsætte yderligere monomer i det forhold, som er ønskeligt i det færdige produkt. Den tilsatte monomerblending slutter sig til de voksende polymerkæder og giver et homogent produkt.

1.3. Compoundering

SEBS forhandles i "ren" form som gummi og i compounderet form.

Compounden kan indeholde følgende:

- lineære SEBS blok-copolymerer
- forskellige modifikatorer, herunder polyolefiner
- additiver (antioxidanter, flammehæmmere osv.)
- inaktive fyldstoffer

Compounden kan således indeholde f.eks. PE og PP i betydelige mængder, og derudover må det *antages*, at en compound vil indeholde en kombination af de stabilisatorer og antioxidant, der normalt tilsættes PE og PS med henblik på at undgå termisk nedbrydning under den videre forarbejdning samt oxidation under brugen. Compounden angives dog at have større oxidations- og vejrstabilitet, højere arbejdstemperatur og større processtabilitet i forhold til for eksempel SBS (styren-butadien-styren) pga. af den mættede midterblok. Compounden kan endvidere indeholde addi-

tiver, som også kan findes i andre gummityper f.eks. harpiks og olier (Hytoft, Shell).

Compounden designes efter den enkelte brugers ønske, og sammen med ønsket om at bevare know-how er det grunden til, at detaljerede oplysninger om SEBS compound ikke er tilgængelige fra leverandørens side.

1.4. Råvarer og mellemprodukter

Fysisk-kemiske data for de monomerer, der indgår i SEBS er præsenteret i tabel 1.1.

Stof	Styren	Ethylen	1-Buten
CASNR	100-42-5	74-85-1	106-98-9
Bruttoformel	C ₈ H ₈	C ₂ H ₄	C ₄ H ₈
Molvægt	140,15	28,054	56,11
Smeltepunkt (°C)	-30	-169	-185
Kogepunkt (°C)	145	-104	-6
Densitet (g/ml)	0,9060	0,5674	0,640
Damptryk (mm Hg)	4,5 (20°C)	40 (1,5°C)	3480 (21°C)
Damptæthed (luft=1)	3,6	0,98	1,93
Grænseværdi (ppm)	25	-	-
Lugtgrænse (ppm)	0,32	500	24

Tabel 1.1

Fysisk-kemiske data for monomerer, der indgår i SEBS (Patty, 1981).

1.4.1. Styren

Styren er en farveløs til gul, letantændelig væske med en sødlig, behagelig lugt ved lave koncentrationer. Lugten bliver ubehagelig ved høje koncentrationer. Styren er et meget reaktivt stof, der nemt polymeriserer. Polymeriseringen sker langsomt ved stuetemperatur, men der er risiko for voldsomme eksplosioner ved en ukontrolleret proces. Ved transport og opbevaring tilsættes der derfor inhibitorer. Styren forekommer naturligt i saften af styraceae-træer og er detekteret i luften i byområder (Sandmeyer, 1981).

90% af verdensproduktionen af styren foregår ved en dehydrogenering af ethylbenzen. Som katalysator anvendes stoffer, der er bygget op om jern-(III)oxid (Fe₂O₃).

En anden proces, der anvendes kommercielt, er oxidation af ethylbenzen til ethylbenzen hydroperoxid. Dette stof reageres med propylen og danner propylenoxid og *O*-phenylethanol, der kan dehydreres til styren.

Foruden som monomer ved fremstillingen af styren-baserede plasttyper bruges styren også som komponent i tandfyldninger, som mellemprodukt i kemiske synteser og som bestanddel i kemiske produkter, der anvendes i landbruget (Montgomery, 1982).

Styren er detekteret i luften både i byområder og nær fabrikker, der fremstiller eller videreforarbejder styren. Niveauet i byluften blev i USA målt til et gennemsnit på 0,005 ppm (0,021 mg/m³) og i Japan blev det målt til 0,0002 ppm (0,0008 mg/m³). I umiddelbar nærhed af en styren-butadien gummifabrik i Tjekkoslaviet blev der målt en koncentration 0,017 ppm, mens der 800 meter længere væk i vindretningen blev målt en koncentration på 0,007 ppm. Styren findes i udstødningssasser fra biler (0,746-2,67% af totalmængden af carbonhydrider) samt i cigaretrøg i en mængde fra 18-48 µg/cigaret (IPCS, 1983).

Styren er fundet i drikkevand og i flodvand. I tilfælde af forureninger kan kilden som regel spores til industrielle udledninger eller uhensigtsmæssig deponering af affald. I nærheden af et sted, hvor to tromler med styren var nedgravet, blev der målt en koncentration på 0,1-0,2 mg/liter i kildevand, og nær en losseplads for en styren-butadien fabrik blev der målt en koncentration på 0,01-0,02 mg/l i kildevand. WHO konkluderer, at selv om styren kan detekteres i drikkevand, er det ikke en ofte forekommende forurening, og der er heller ikke tale om større koncentrationer (IPCS, 1983).

1.4.2. Ethylen

Ethylen er en farveløs, brandbar gas, som fremstilles teknisk ved termisk sønderdeling (cracking) af destillater fra råolieraffineringen (Sandmeyer, 1981). Ethylen kan desuden fremstilles udfra naturgas. I USA bliver 80% af den samlede ethylenproduktion fremstillet af naturgas, mens den europæiske produktion for 90%'s vedkommende sker på basis af råolie (CSG/Tellus, 1990). Det er et vigtigt industrielt råstof til fremstilling af utallige kemiske forbindelser, bl.a. polyethylen og ethylenoxid. Verdensproduktionen af ethylen var i 1979 omkring 15 mio. tons/år (IARC, 1979), men CSG/Tellus (1990) opgiver produktionen i USA alene til at være 18,3 mio. ton i 1988. Den kraftige stigning skyldes formodentlig en øget afvændelse til produktion af polyethylen.

Ethylen forekommer i alt plantevæv i betydelige mængder. Som plantehormon er det effektivt ved så lave koncentrationer som 0,06 mg/l (Sandmeyer, 1981). Mindre end 0,5 mio. kg er årligt brugt til at kunstmodne frugt og grøntsager i USA. Det bliver produceret af jordmikroorganismer inkluderende svampe (IARC, 1979).

Ethylen forekommer i udeluften i koncentrationer fra 5 ppb i baggrundsområder til 1-7 ppm i storbyer (IARC, 1979).

Fremstilling med naturgas som basis

Forarbejdning af naturgas til ethylen involverer fire trin:

- fjernelse af vand og kondensat af carbonhydrider
- fjernelse af gasser, der ikke er carbonhydrider
- gassen gøres flydende
- destillation

Ved kilden fjernes vand og kondensat af carbonhydrider, dvs. tungere forbindelser med fem eller flere carbonatomer. Derefter pumpes naturgasen til et anlæg, hvor de gasser, der ikke er carbonhydrider (primært hydrogensulfid), fjernes. De næste trin i processen omfatter separation af carbonhydriderne i stoffer med ens kogepunkt. Den største fraktion er metan (CH_4 , op til 97%), og andre indholdsstoffer er ethan (C_2H_6), propan (C_3H_8) og butan (C_4H_{10}). Methanen fjernes først, og de andre komponenter gøres flydende under tryk. Derefter separeres de tungere carbonhydrider ved destillation, der giver ethylen, ethan og andre tungere carbonhydrider.

Den største forurening i naturgas er hydrogensulfid. Denne forurening kan fjernes i en amin-opløsning, der absorberer hydrogensulfiden. Hvis hydrogensulfid afbrændes, bliver stoffet oxideret og danner svovloxider, der udledes til atmosfæren. Det er imidlertid muligt at genvinde hydrogensulfid og anvende denne i produktion af svovlforbindelser, herunder svovlsyre.

Fremstilling med råolie som basis

Fremstilling af ethylen ud fra råolie er mere kompliceret end ud fra naturgas. Processen involverer 3 trin:

- afsaltning
- destillation
- katalytisk cracking

Før der kan ske en separering af råolie, må denne transporteres, lagres og afsaltes. Under lagringen danner vand og suspenderede faste stoffer et lag under råolien. Når vandet fjernes, bliver den resterende olieemulsion ofte ledt bort via et kloaksystem. Ved rensning af tankskibe og lagertanke bliver olie og suspenderede stoffer ledt ud med spildevandet. Før råolien destilleres fjernes de opløste salte i råolien.

Destillation af råolie er en fler-trins proces, der kan inkludere præ-fractionering, destillation ved normalt tryk og vakuumdestillation. Som ved destillation af naturgas separeres de enkelte komponenter efter kogepunkt. De gasformige forbindelser vil findes i toppen og de tungere forbindelser (gasolie og reststoffer) i bunden.

Gasolie fra destillationen crackes i en katalytisk cracker for at forøge værdien af de carbonhydrider, der findes i gasolien. Under processen udsættes gasolien for en katalysator og opvarmes til $450-510^\circ\text{C}$. Kombinationen af katalysator og varme medfører, at carbonhydriderne spaltes i gasser (C_2 og højere), industri- og motorbenzin, lette og tunge fuelolier. Råolie som basis for ethylenproduktion giver anledning til en række emissioner til luft og vand.

Spildevand fra afsaltningsprocessen indeholder olieemulsion, fri olie, ammoniak, phenoler, sulfider samt suspenderede og opløste faste stoffer. Disse emissioner har et højt BOD (biokemisk oxygenforbrug), der er et standardudtryk for organisk materiale i vand.

Fra destillationsprocessen vil der kunne komme spildevand, der indeholder sulfider, ammoniak, olie, chlorider, mercaptaner og phenoler.

Spildevandet fra den katalytiske cracking indeholder olie, sulfider, phenoler, cyanider og ammoniak. Disse forureninger medfører høje pH-niveauer og BOD-concentrationer.

Luftforureninger fra den råolie-baserede proces omfatter svovloxider (SO_x), nitrogenoxider (NO_x), carbonhydrider, aldehyder, carbonmonoxid, ammoniak og partikler. Mængden af disse emissioner er for amerikanske produktioner anslået af CSG/Tellus (1990), tabel 1.2.

Stof	Mængde pr. år (USA)	kg/ton ethylen
Carbonhydrider (VOC)	6,7 mio. kg	0,37
Nitrogenoxider (NO _x)	0,09 mio. kg	0,005
Svovloxider (SO _x)	27,9 mio. kg	1,55
Carbonmonoxid (CO)	0,09 mio. kg	0,005
Partikler	0,09 mio. kg	0,005

Tabel 1.2

Emissioner til luft fra produktion af ethylen ud fra råolie (CSG/Tellus, 1990).

Energiforbrug

CSG/Tellus (1990) har foretaget en opgørelse over energiindholdet i ethylen. Opgørelsen bygger på, at der til fremstilling af ethylen bruges 80% naturgas, 10% naphtha/raffinat og 10% let fuelolie. Ved denne fordeling, der formodes at være karakteristisk for amerikanske forhold, anvendes der i alt 71,6 MJ/kg ethylen. Kindler og Nikles (1980) har beregnet, at der til produktion af et kg ethylen anvendes 63 MJ. Udgangspunktet for denne beregning har været produktion af råolie.

1.4.3. Butylen

Butylen er en betegnelse for 4 isomere: 1-buten, *cis*-2-buten, *trans*-2-buten og isobuten. Den følgende beskrivelse koncentrerer sig om 1-buten, da det er denne isomer, der anvendes ved copolymerisering med ethylen.

1-Buten (buten-1, α -butylen, butylen-1,) har bruttoformlen CH₂:CHCH₂CH₃. Det er en farveløs, aromatisk lugtende antændelig gas ved stuetemperatur og normalt tryk. Det reagerer let med andre stoffer og skal derfor behandles med forsigtighed, specielt ved opvarmning (Sandmeyer, 1981).

1-Buten fremstilles hovedsagelig som biprodukt fra to hovedprocesser: katalytisk eller termisk cracking ved raffinering af højtstående petroleumskfraktioner til benzin eller ved fremstilling af lette oliefiner ved dampcracking af mættede hydrocarboner fra råolie eller naturgas. I USA fremstilles 95% ved katalytisk cracking, mens produktionen er ligeligt fordelt mellem katalytisk og termisk cracking i Europa og Japan (Hoff og Hayschildt, 1978).

1.4.4. Ethylbenzen

Ethylbenzen, der er et mellemprodukt ved fremstillingen af styren, er en farveløs, brandbar væske med en gennemtrængende lugt. Dampene er tungere end luft og kan derfor antændes i betragtelig afstand fra kilden. Ethylbenzen kan fremstilles ved dehydrogenering af naphthener, men den mest almindelige fremstillingsproces er alkylering af benzen. Foruden som udgangsstof ved fremstillingen af styren anvendes ethylbenzen som opløsningsmiddel og komponent i forskellige brændselstyper (Sandmeyer, 1983).

1.4.5. Katalysatorer

Der er ikke fundet oplysninger om, hvilke katalysatorer, der anvendes ved fremstilling af SEBS.

1.4.6. Additiver

Der er ikke fremkommet specifikke oplysninger om indholdet af additiver i SEBS, og det vil være produktspecifikt. Som eksempel på additiver i SEBS kan nævnes antioxidanter, flammehæmmere og inaktive fyldstoffer. Endvidere formodes det, at der anvendes en række procesrelaterede additiver.

1.5. Emissioner og affaldsprodukter

Der er ikke fundet oplysninger om interne eller eksterne emissioner fra produktionen af SEBS, men det antages, ud fra betragtninger af procesbeskrivelserne, at der kan forekomme emissioner ved produktionen af polystyren og ved produktionen af poly(ethylen-butylen).

1.5.1. Produktion af polystyren

CSG/Tellus (1990) har opgjort emissionerne af flygtige organiske forbindelser (VOC) ved produktion af polystyren til 20,3 kg/ton polystyren, hvoraf 3,75 kg er benzen. Hovedparten af resten er monomer styren, men også di- og trimer styren emitteres. CSG/Tellus angiver også en række emissioner med spildevandet, men da den citerede rapport ikke er færdig, er det endnu ikke muligt at kvantificere disse emissioner.

BUS (1984) har opregnet emissioner til luft og vand, affaldsmængder og energiforbrug i livscyklus for High Impact Polystyren (HIPS), tabel 1.3.

1.5.2. Produktion af polyethylen/polybutylen

Der er ikke fundet konkrete oplysninger om emissioner og affaldsprodukter ved produktion af PE/PB. PE/PB ligner i grundtræk LDPE, hvorfor det antages, at emissionerne i store træk vil være identiske med emissionerne fra produktionen af LDPE (BUS, 1984).

	LDPE	HIPS
Råvareforbrug		
Vand (l)	17,2	138
Råolie (g)	-	756
Naturgas (g)	1068	330
Additiver (g)	35,0	45,0
Energiforbrug		
Termiske ækvivalenter (MJ)	74,2	82,6
Emissioner til luft		
Støv (g)	4,49	1,83
Ammoniak (g)	-	45,0
Carbonmonoxid (g)	10,1	7,97
Nitrogenoxider (g)	33,7	27,0
Svovldioxid (g)	12,9	7,32
Carbonhydrider (g)	34,5	37,1
Aldehyder (mg)	29,0	82,0
Andre organiske forbindelser (mg)	12,0	104
Emissioner til vand		
Uopløselige stoffer (g)	3,32	4,00
Syrer (g)	0,31	0,11
Sulfid (mg)	-	10,0
BOD ₅ (mg O ₂)	2,33	3,67
Forsæbbar olie og fedt (g)	1,89	0,96
Phenoler (mg)	-	7,00
Opløste forbindelser (g)	5,03	12,3
Metalioner (g)	0,09	0,03
Fast affald		
Produktionsaffald (cm ³)	49,9	20,7
Produktionsaffald (g)	59,3	24,7
Heraf fra		
Udvinding af råvarer (g)	36,0	12,6
Produktionsprocesser (g)	10,1	7,47
Energiproduktion (g)	13,3	4,64

Tabel 1.3
 Energiforbrug og materialestrømme ved fremstilling af 1 kg Low Density PolyEthylen (LDPE) og 1 kg High Impact Polystyren (HIPS) (Efter BUS, 1984).

Disse tal er sandsynligvis ikke up-to-date, men kan anvendes med forsigtighed ved en sammenligning med andre materialer (se Christiansen *et al.*, 1990).

1.5.3. Blok-copolymerisering

Der foreligger ingen oplysninger om den specifikke proces, og det er derfor ikke muligt at finde oplysninger om emissioner fra processen.

Ved en vurdering af emissionerne i SEBS' livscyklus er der således en del ukendte faktorer, der til dels er produktafhængige:

- Forholdet mellem styren og ethylen/butylen. Dette varierer som nævnt mellem 13/87 og 30/70 (S/EB).
- Forholdet mellem ethylen og butylen i EB-segmentet. Det har ikke været muligt at finde oplysninger om dette.
- Emissioner ved blok-copolymeriseringen og compoundingen.

Hvis disse forhold kan afklares, vil det være muligt at foretage et skøn over, hvilke og hvor store emissionerne vil være for en specifik kvalitet af SEBS.

1.6. Sundhedsmæssige effekter

1.6.1. Sundhedsmæssige effekter af styren

Styren optages i kroppen via lungerne. Ved indtagelse gennem føden kan styren optages via tarmkanalen. Styren i væskeform kan optages gennem huden. Optagelse gennem huden af styrendampe er ubetydelig, idet der kun optages 2% af den mængde, der absorberes gennem lungerne (Nordiska expertgruppen för gränsvärdedokumentation, 1979).

Ved optagelse gennem lungerne absorberes op til 89%. Da styren er fedtopløseligt, vil aflejring af styren tendere til at ske i fedtrige væv. Hos arbejdere eksponeret for koncentrationer på mindre end 10 ppm er der i fedtvæv fundet styrenkoncentrationer op 0,2-1,0 ppm 48 timer efter eksponeringens ophør (Nordiska expertgruppen för gränsvärdedokumentation, 1979).

Styren metaboliseres hovedsagelig i leveren. Først oxideres styren til styrenoxid, som hydreres til phenylethylglycol eller konjugeres med glutathion. Glutathion-reaktionen katalyseres af glutathion-S-transferase. Den dannede glutathionforbindelse udskilles hovedsagelig i galden. Phenylethylglycol kan konjugeres med glucuronsyre og udskilles i urinen eller oxideres til mandelsyre, som til en vis grad oxideres videre til phenylglyoxylysyre. Mandelsyre og phenylglyoxylysyre, som udskilles gennem urinen, er de vigtigste nedbrydningsprodukter (Nordiska expertgruppen för gränsvärdedokumentation, 1979; Bardodej *et al.*, 1970). Eliminationen af styren og dets metabolitter synes at involvere et to-kompartiment system, der bliver monofasisk i forsøgsdyr ved høje eksponeringsniveauer (IPCS, 1983).

Lugtgrænsen for styren er 0,32 ppm. Ved lave koncentrationer opfattes lugten som behagelig, men ved koncentrationer omkring 400 ppm bliver lugten ubehagelig. Ved eksponering for koncentrationer over 100 ppm virker styren irriterende for øjne, næse og de øvre luftveje. En koncentration på over 200 ppm medfører dødsrigdom, kvalme og balanceproblemer i

Absorption og
metabolisering

Effekt af kortvarige
eksponeringer

løbet af få timer. Endvidere medfører eksponering for 200 ppm en forlængelse af reaktionstiden (IPCS, 1983; Carpenter *et al.*, 1944).

Effekt af langvarig eksponering

Epidemiologiske undersøgelser har vist en øget forekomst af prænarkotiske symptomer, symptomer fra de nedre luftveje, lungefunktionsnedsættelse, nedsat nerveledningshastighed samt påvirkning af leverenzymmer (Lorimer *et al.*, 1976). Ved eksponering for 100-300 ppm styren i forbindelse med håndoplægning af glasfiberarmeret polyester blev der konstateret forstyrrelse af centralnervesystemet og påvirkning af leverfunktionen, men i denne undersøgelse var der ingen påvirkning af lungefunktionen (Axelson *et al.*, 1978).

Styren har vist sig at kunne inducere asthma hos arbejdere, der var beskæftiget med produktion og videreforarbejdning af polystyren (Moscato *et al.*, 1987). I det ene tilfælde blev asthmasymptomerne akkompagneret af rødmen af huden. Allergi og asthma, fremkaldt af styren, må dog regnes for at være ualmindeligt.

Mutagenicitet og carcinogenicitet

Styren er fundet mutagent for *Salmonella typhimurium* efter metabolisk aktivering *in vitro* og hos *Schizosaccharomyces pombe in vivo*. Hos rotter, der blev eksponeret via inhalation for 300 ppm styren 6 timer/dag, 5 dage/uge i tre måneder, blev der fundet en signifikant øgning af antallet af kromosomaberrationer (Citeret efter Nordiska expertgruppen för gränsvärdedokumentation, 1979).

Adskillige undersøgelser har vist en øget forekomst af kromosom-aberrationer i de perifere lymphocytter i blodet hos arbejdere, der var beskæftiget med forarbejdning af umættet polyester (Nordiska expertgruppen för gränsvärdedokumentation, 1979). Andre undersøgelser har vist negative resultater hos arbejdere der var beskæftiget med fremstilling af styren og polystyren (Lorimer *et al.*, 1978).

IARC konkluderede på baggrund af det materiale, der var tilgængeligt i 1987, at styren var mutagent i eksperimentelle systemer, og at oral indtagelse af høje doser af styren gav en øget forekomst af lungekræft hos mus. Hos rotter var der ingen signifikant forskel i antallet af tumorer hos eksponerede og ikke-eksponerede. Med hensyn til kræftfremkaldende egenskaber hos mennesker var der ingen undersøgelser, hvor eksponeringen for styren havde været entydig. Der var altså **begrænset** bevis for den kræftfremkaldende effekt i dyr og **utilstrækkeligt** bevis for den kræftfremkaldende effekt i mennesker (IARC, 1987). Grænseværdien for styren er i Danmark fastsat til 25 ppm (105 mg/m³).

Epidemiologiske undersøgelser

Epidemiologiske undersøgelser viser et uklart billede med hensyn til effekter på reproduktionen. En spørgeskemaundersøgelse viste, at to tilfælde af defekter i centralnervesystemet i nyfødte børn (plus eventuelt et tredje tilfælde med uklar anamnese) kunne relateres til eksponering for styren ved forarbejdning af umættet polyester (Holmberg, 1977). En interview-undersøgelse blandt 67 kvindelige lamineringsarbejdere og 67 kontroller viste ingen forskel med hensyn til antallet af fødsler, graviditeter og spontane og inducerede aborter før styreneksponeringen begyndte. Under styreneksponeringen var antallet af fødsler signifikant lavere hos de eksponerede. Dette forklaredes delvist ved et højt antal inducerede aborter (Härkönen *et al.*, 1982). En anden undersøgelse blandt arbejdere i den kemiske industri viste, at arbejdere i plastindustrien, og specielt den styrenforarbejdende industri, havde en signifikant højere andel af spontane

aborter i forhold til antallet af graviditeter og fødsler (Hemminki *et al.*, 1980). En nøjere undersøgelse af plastindustrien i Finland viste dog ingen forhøjet risiko for spontane aborter i forbindelse med forarbejdning af (opvarmede) styrenplaster (Lindbohm *et al.*, 1985). Forfatterne til denne undersøgelse erkender dog selv, at de statistiske beregninger skal tages med varsomhed. Der var således kun 38% chance for at opdage en 100% risikoforøgelse. En canadisk undersøgelse af 193 kvinder, beskæftiget i plastindustrien, viste et forhøjet forhold mellem antallet af observerede og antallet af forventede aborter hos kvinder der forarbejdede polystyren (McDonald *et al.*, 1988).

Resultaterne af disse undersøgelser kan tolkes således, at man bør undgå eksponering for de høje koncentrationer af styren, som kan ses ved spild, uheld og arbejde med umættet polyester. Ved forarbejdning af polystyren må risikoen for reproduktionsskadende effekter anses for minimal.

1.6.2. Sundhedsmæssige effekter af ethylen

Den akutte toksicitet af ethylen er meget lille. Eksponering for koncentrationer under 2,5% (25.000 ppm) i kort tid er uden fysiologisk effekt, mens højere koncentrationer kan virke bedøvende eller kvælende pga. fortrængning af oxygen.

I forsøgsdyr er der blevet påvist en vis metabolisk omdannelse af ethylen til det kræftfremkaldende ethylenoxid, og i forsøgsdyr udsat for 3000 ppm ethylen i 2 år, kunne der konstateres en forøgelse af antal dyr med leukæmi i forhold til kontrol dyr (Rostron, 1984). Den dødelige koncentration via inhalation for mus er 950.000 ppm (RTECS). Ethylen er klassificeret i gruppe 3 (ikke klassificerbar mht. carcinogenicitet i mennesker, da der ikke foreligger fyldestgørende data. (IARC, 1987). Der er ikke fundet undersøgelser for embryotoksicitet eller mutagenicitet (IARC, 1979).

Lugtgrænsen er omkring 20 ppm. Der er ingen arbejdsmiljømæssig grænseværdi, men i USA er en grænseværdi på 1000 ppm blevet anbefalet (Sandmeyer, 1981).

1.6.3. Sundhedsmæssige effekter af butylen

De sundhedsmæssige data, der er refereret i det følgende, omhandler 1-buten. Data for de øvrige isomere vil ikke blive beskrevet, men de overordnede karakteristika er de samme.

Metaboliseringen foregår sandsynligvis langsomt via 1-hydroxymetabolitten. Det er ikke specifikt eftervist, at der sker en epoxiddannelse, men denne metabolismevej er almindelig ved biotransformation af alkenler (Gibson *et al.*, 1987).

Buten kan virke dødeligt ved fortrængning af luftens ilt, men er i øvrigt et ikke-toksisk stof. I koncentrationer over den øvre eksplosionsgrænse (8,41%) virker det narkotisk og som bedøvelsesmiddel er stoffet 4,5 gange mere potent end ethylen (Sandmeyer, 1981). Dampene er stort set ikke irriterende, men applikation af komprimeret væske på hud og i øjne kan medføre skader på grund af forfrysning.

Inhalationsforsøg med mus har vist, at indånding af en koncentration på 15% medførte reversible tegn på manglende koordination, forvirring og

øget pirrelighed. 20% medførte dyb narkose i løbet af 8 til 15 minutter med følgende respirationsstop efter 2 timer, og 30% medførte narkose i løbet af 2 til 4 minutter og respirationsstop efter 40 minutter. Endelig førte 40% til meget dyb narkose efter 30 sekunder; der sås ingen øvrige symptomer på påvirkning af centralnervesystemet, men dyrene døde efter 10 til 15 minutter (Sandmeyer, 1981).

Der er ikke udført langtids- eller carcinogenicitetsforsøg med nogen af buten-isomererne. Dampfasen af en ikke-specificeret isomer er vist at være ikke-mutagen i Ames-test, såvel med som uden metabolisk aktivering. Derimod er den formodede metabolit buten-1,2-oxid vist mutagen i flere testsystemer og stoffet er også til en vis grad fostertoksisk (Gibson *et al.*, 1987). Betydningen af dette for 1-butens genotoksiske egenskaber kan ikke vurderes, da der ikke findes oplysninger om, i hvor høj grad og med hvilken hastighed denne metabolit dannes *in vivo*.

Som uofficiel grænseværdi er foreslået 4000 ppm, da dette beskytter mod eksplosion (Sandmeyer, 1981).

1.7. Miljøeffekter

1.7.1. Styren

Udover at styren kan lække fra affaldsdepoter, foreligger der ingen oplysninger om eksponering af det ydre miljø. Eksperimentelle undersøgelser har vist, at styren har lav til middelstor giftighed i det ydre miljø. Den toksiske grænse, målt ved cellemultiplikationstest varierer fra 67 mg/l i alger til > 256 mg/l i protozoer. Den gennemsnitlige tolerancegrænse (TL_m) i brown shrimp og TL_m (96h) i fisk varierer fra 25,1 mg/l i bluegills til 74,8 mg/l hos gubbier. LD_{50} (24h) hos guldfisk er 26 mg/l (Verschuere, 1983). Styren er toksisk for fisk med TL_m (96h) på 10-100 ppm (Sandmeyer, 1981). Da styren i praksis ikke er opløseligt i vand (280 mg/l), vil der formodentlig ikke kunne opstå skader i det akvatiske miljø.

BOD_5 i friskt fortyndet vand er 65%, og BOD_{20} er 87%. I fortyndet saltvand er BOD_5 kun 8%, men stiger til 80% for BOD_{20} (Verschuere, 1983). Styren kan derfor anses for bionedbrydelig. Der er ikke fundet oplysninger om bioakkumulation (BCF eller om bioakkumulerende faktorer ($\log P_{ow}$)).

1.7.2. Ethylen

Den organoleptiske grænse (den koncentration, hvor man ved lugt- og smagssansen kan opdage tilstedeværelsen af et stof) i vand opgives til at være 0,5 mg/l (Verschuere, 1983).

Ethylen er angivet at være toksisk for fisk, men koncentrationen er ikke angivet (RTECS). Ethylen er imidlertid praktisk taget uopløseligt i vand (131 mg/l), og potentielle effekter af ethylen vil derfor ske som følge af eksponering via luften. Biologiske effekter på planter er da også undersøgt mere grundigt. Verschuere, (1983) angiver, at der kan ske skader ved meget lave koncentrationer på enkelte timer, såsom øget vækst på bladoverflader, (hvorved bladene bøjer nedad, eng.: epinasty) ved 0,001 ppm og ødelæggelse af bægerblade i orkideer ved 0,002 ppm.

1.7.3. Butylen

Den eneste oplysning om miljømæssige effekter af butylen er, at stoffet forårsager skæv vækst i bægerblade (eng.: epinasty in petioles) ved 50.000 ppm i 2 dage (Vershueren, 1983). Butylen er praktisk taget uopløseligt i vand, og der kan derfor ikke forventes effekter i det akvatiske miljø.

1.8. Brand og uheld

De stoffer, der anvendes ved fremstilling af SEBS, undtaget styren, giver ikke umiddelbart anledning til dannelse af sundhedsmæssigt farlige stoffer ved brand. På grund af stoffernes relativt lave giftighed er konsekvenserne af et eventuelt udslip heller ikke alvorlige.

Brand i styren giver en sort kvælende røg med hovedindhold af monomer styren og, ved højere brandtemperaturer, et stadig højere indhold af blandt andet ethylbenzen, benzen, acetylen og carbonmonoxid. Sidstnævnte stof vil udgøre den største sundhedsrisiko i tilfælde af brand (Montgomery, 1982). Spild af styren vil kunne give anledning til eksponering for høje koncentrationer af styren.

Fremstilling af polymerer under højt tryk indebærer en mulighed for runaway reaktioner. Hvis dette sker må trykket fra reaktoren straks fjernes og reaktoren lukkes ned. Da f.eks. ethylen og butylen er meget reaktive stoffer, vil en ukontrolleret reaktion kunne medføre en høj risiko for eksplosion med deraf følgende risiko for medarbejdere. På grund af den ringe toksicitet og miljøfarlighed af ethylen og butylen formodes der ikke at være alvorlige effekter i miljøet ved en sådan hændelse.

2. Forarbejdning af SEBS

Compounderet SEBS indeholder ofte andre termoplast typer (f.eks. PE, PP, PP/PS, PP/HDPE, PE/PET etc.) i en såkaldt (poly)blend. SEBS kan ligeledes anvendes i et laminat, hvor funktionen er at forene to ikke compatible materialer.

Polyblends indeholdende SEBS kan forarbejdes med de traditionelle metoder såsom sprøjtstøbning, blæsestøbning, ekstrudering og termoformning. En beskrivelse af disse processer kan findes i f.eks. Christiansen *et al.* (1990) eller i tekniske datablade og håndbøger. Da molekylestrukturen i SEBS er mættet, er polymeren forholdsvis modstandsdygtig overfor termisk nedbrydning. De normale forarbejdningstemperaturer ligger mellem 190-260°C.

2.1. Emissioner og affaldsprodukter

Der er ikke fundet oplysninger om nedbrydningsprodukter ved forarbejdning af SEBS. På baggrund af blok-copolymerens opbygning i segmenter må det antages, at en eventuel nedbrydning vil minde om nedbrydning af de enkelte segmenter, (poly)styren og (poly)ethylen/butylen.

Hvis denne antagelse er korrekt, vil der ved nedbrydning af polystyrensegmentet først og fremmest dannes (Jensen *et al.*, 1989):

- styren,
- styrenoxid,
- aerosol og
- alkoxyradikaler.

Jensen *et al.* (1989) anfører, at monomer styren er det vigtigste nedbrydningsprodukt, men at koncentrationen generelt vil være lav. Aerosoldannelse vil dog kunne medføre, at de øvrige nedbrydningsprodukter føres dybere ned i luftvejene, end det normalt er tilfældet, og dette kan forklare de gener, der er observeret i forbindelse med forarbejdning af polystyren.

For polyethylen/butylen-segmentet har det ikke været muligt at finde oplysninger om nedbrydningsprodukter ved termisk forarbejdning. På baggrund af molekylestrukturene i dette segment kan det antages, at der vil ske en nedbrydning til kortkædede carbonhydrider som aldehyder (f.eks. formaldehyd, acrolein) og syrer (f.eks. myresyre, eddikesyre).

2.2. Sundhedsmæssige effekter ved forarbejdning af SEBS

Der er ikke fundet oplysninger om de sundhedsmæssige effekter ved forarbejdning af SEBS, men effekterne vil, på linie med andre plastmaterialer, formentlig være tæt knyttet til de ovennævnte emissioner. I det følgende gennemgås kort effekten af de emissioner, der er skønnet at være de væsentligste, idet styren dog er behandlet tidligere i materialebeskrivelsen.

2.2.1. Formaldehyd

Formaldehyd er et normalt stofskifteprodukt hos mennesker. Den vigtigste eksponeringsvej for formaldehyd er indånding. Den store vandopløselighed af stoffet betyder, at en stor del bliver tilbageholdt i de øvre luftveje, men aerosoldannelse, f.eks. i forbindelse med forarbejdning af plast, kan betyde at stoffet kommer dybere ned i lungerne end det normalt vil være tilfældet.

Stoffets reaktivitet betyder, at der hos følsomme personer kan ske en smertefuld irritation af slimhinder i næse, svælg og øjne efter et par timers eksponering for koncentrationer omkring 0,2 ppm. Kortvarig indånding af 50 ppm kan medføre alvorlige skader på luftvejene og eventuelt dødsfald. Ved længere tids eksponering er der observeret kronisk irritation og permanente skader på næseslimhinden (Jensen, 1987).

Formaldehyd regnes for at være et allergifremkaldende stof, idet 1% af befolkningen menes at være overfølsomme over for stoffet. De allergene egenskaber viser sig ved kontaktallergi, nældefeber og ikke mindst asthma.

Formaldehyd er fundet mutagent og carcinogen overfor forsøgsdyr, men der foreligger ingen beviser for en carcinogen effekt på mennesker. På grund af reaktiviteten må det forventes, at en eventuel kræftfremkaldende virkning især sker ved kontaktstedet (hud, næse, svælg). Dyreforsøg, hvor rotter indåndede 15 ppm formaldehyd 6 timer/dag, 5 dage/uge i to år resulterede i ondartede næsesvulster hos halvdelen af dyrene. Det er dog muligt, at en kronisk irritation har banet vej for den kræftfremkaldende effekt. Ved befolkningsundersøgelser blandt tekstilarbejdere og andre formaldehyd-udsatte grupper i udlandet er der fundet en øget forekomst af mundhulekræft. Desuden er der fundet en forøget forekomst af hjernekræft og leukæmi hos anatomer, patologer og balsamører (Jensen, 1987).

Formaldehyd er optaget på IARC's liste over kræftfremkaldende stoffer samt på Arbejdstilsynets liste over kræftfremkaldende stoffer. I EF vurderer man stoffet anderledes, idet der ikke har været flertal for at give stoffet risikosætningen R-45 (kan fremkalde kræft). Grænseværdien i arbejdsmiljøet i Danmark er 1,2 mg/m³ (1 ppm) (Arbejdstilsynet, 1988).

2.2.2. Acrolein

Acrolein, der er et relativt almindeligt nedbrydningsprodukt ved termisk forarbejdning af plast, er et stof, hvis primære effekt er irritation af øjne, næse og luftveje.

I et forsøg med 42 raske personer medførte eksponering for acrolein i koncentrationer mellem 0,09 og 0,3 ppm subjektiv irritation og gener; øjets blinkningsfrekvens blev øget både som funktion af koncentrationen og til en vis grad af eksponeringens varighed. Respirationsfrekvensen faldt med stigende koncentration af acrolein. Ved en koncentration på 0,3 ppm var den akutte irritation betragtelig allerede efter 10-20 minutter (Weber-Tshopp *et al.*, 1977).

Der er ikke observeret teratogene effekter i forbindelse med eksponering for acrolein, og der er ikke beviser for carcinogene effekter i mennesker eller forsøgsdyr (IARC, 1985). På grund af stoffets irritative effekt er det vanskeligt at gennemføre forsøg, der klart belyser de eventuelle kræftfremkaldende og fosterskadende effekter af stoffet. Grænseværdien for acrolein

i arbejdsmiljøet er ekstrem lav, 0,1 ppm (0,25 mg/m³) (Arbejdstilsynet, 1988).

2.2.3. Eddikesyre

Eddikesyre dampe virker stærkt irriterende. Eksponering for 10 ppm i 8 timer kan give irritation af øjne, næse og hals. Ved eksponering for 100 ppm er der fundet udtalt irritation af øjne, næse og hals samt mulige skader på lunger, øjne og hud. I koncentrationer omkring 1000 ppm kan eksponering for eddikesyre ikke udholdes i mere end 3 minutter.

Efter eksponering for en beregnet gennemsnitskoncentration på 125 mg/m³ (50 ppm) gennem to år blev der i en gruppe på 12 arbejdere rapporteret om irritation af øjets bindehinde og de øvre luftveje samt om hyperkeratose af huden.

Oral indtagelse af koncentreret eddikesyre forårsager en forgiftning, der er karakteriseret ved stærke smerter i munden og hele vejen gennem fordøjelsessystemet, opkastninger, vejrtræknings- og cirkulationsproblemer samt eventuelt dødsfald.

Der er ikke fundet oplysninger, der indikerer, at eddikesyre skulle have mutagen eller carcinogen effekt, hverken hos dyr eller mennesker (Guest *et al.*, 1982). Eddikesyre er da også en naturlig metabolit ved nedbrydningen af en række kemiske stoffer.

Grænseværdien for eddikesyredampe og -aerosol i arbejdsmiljøet er 10 ppm (25 mg/m³) (Arbejdstilsynet, 1988).

Effekten af de ovenfor nævnte nedbrydningsprodukter betyder i praksis, at der i forbindelse med forarbejdning af SEBS vil kunne være en vis irritation af øjne, næse og luftveje. På grund af den mættede molekylestruktur vil emissionerne og dermed generne formentlig være af beskedent omfang.

2.3. Miljømæssige effekter ved forarbejdning af SEBS

På baggrund af den almene beskrivelse af forarbejdningsprocesser må det formodes, at den eneste eksponering af miljøet vil være via afkastet til luften fra forarbejdningsvirksomheder. Denne eksponering kan ikke forventes at give anledning til effekter. Det kan dog ikke udelukkes, at der for tætboende naboer vil kunne optræde lugtgener i meget beskedent omfang.

2.4. Brand og uheld

SEBS er brandbart, og ikke brandhæmmet SEBS vil udvikle carbonmonoxid og ikke identificerede organiske forbindelser ved brand. Det må antages, at SEBS, der er tilsat chlorerede brandhæmmere, vil udvikle hydrogenchlorid ved brand.

3. Færdigvareproduktion

Hytoft (pers. komm.) oplyser, at SEBS ikke anvendes alene, idet det som produkt betragtet er fedtet og gummiagtigt. SEBS finder derimod anvendelse i en lang række forskellige produkter som tilsætning. Ren SEBS (gummi) bruges som tilsætning til (i):

- modificeret asfalt (tagbeklædning/vejbælgning)
- modificerede polymerer
- lim mv.
- modificeret termoplast
- modificering af olie viscositet
- gummi compounding (compounderet SEBS)

Compounderet SEBS:

- fødevare/medicinemballage
- autodele
- sportsudstyr
- diverse støbte dele
- fodtøj
- wire/kabel isolering mv.

Produkterne indeholdende SEBS forarbejdes ofte til deres endelige form ved de processer, der er beskrevet under forarbejdning til halvfabrikata. Der er ikke fundet konkrete oplysninger om andre forarbejdningsmåder af SEBS-holdige produkter såsom svejsning, limning og dekorering.

4. Forbrug

4.1. Sundhedsmæssige effekter

SEBS er blevet testet i to programmer med henblik på godkendelse til anvendelse i produkter, der kommer i kontakt med fødevarer og produkter til medicinsk anvendelse.

Det første testprogram er U.S. Pharmacopeia XIX testprogram med fysisk-kemiske og biologiske tests for plastbeholdere. En række kvaliteter af SEBS blev testet under de strengeste krav (klasse IV materiale) og under den højeste testtemperatur (121 °C). Resultaterne af de fysisk-kemiske tests viste blandt andet et restindhold af ikke-flygtige stoffer på mindre end 1 mg (pr. kg?) samt at indholdet af tungmetaller var mindre end 0,0001 %. De biologiske tests, der omfatter implantation, intracutan injektion af ekstrakter samt akut systemisk toksicitet af ekstrakter viste ingen skadelige effekter (Vermeire, 1987).

Det andet testprogram er "Cumulative Toxicity Index", som er udviklet af Materials Science Technology Laboratories, University of Tennessee. Dette program omfatter blandt andet intramuskulær implantation, intradermal irritation, akut systemisk toksicitet samt hæmning af cellevækst direkte på materialet og i ekstrakter. De enkelte resultater vægtes i programmet, og det samlede resultat er et bredt udtryk for materialets potentielle akutte toksicitet. Resultaterne fra dette testprogram viste, at alle de testede kvaliteter af SEBS havde et meget lavt akut-toksisk potentiale og at ingen af de undersøgte parametre viste mere end minimalt positiv respons (Vermeire, 1987).

Der er altså ikke noget, der tyder på, at der skulle kunne opstå sundhedsmæssige problemer ved brug af SEBS.

4.2. Miljøeffekter

Der kan ud fra de fundne oplysninger ikke siges noget om mulige effekter i det ydre miljø ved brug af SEBS. På baggrund af materialets natur må det formodes, at effekterne er negligeble.

4.3. Brand

Der er ikke fundet oplysninger vedrørende brand i SEBS. Som for de andre forhold, der er beskrevet i denne vurdering, kan det antages, at brand i SEBS vil have en effekt, der i grove træk svarer til en blanding af polystyren og polyethylen. Dette betyder, at nedbrydningsprodukterne vil være carbonmonoxid, carbondioxid, monomer, dimer og trimer styren samt sod.

5. Genanvendelse

SEBS kan genanvendes i den udstrækning, det er muligt at separere materialet. Undersøgelser har vist, at SEBS, der har været genstand for termisk forarbejdning op til tre gange, besidder de samme tekniske egenskaber som "ren" SEBS. Dette betyder, at der ikke er tekniske problemer ved at kværne og genanvende SEBS i tilknytning til forarbejdningsprocessen.

SEBS, der har været igennem en forbrugsfase, vil ofte være en del af et heterogent produkt eller være kontamineret af madrester eller sygehusaffald. En vurdering af mulighederne for genanvendelse afhænger således af den specifikke anvendelse for materialet.

I forbindelse med genanvendelse vil det være relevant at nævne, at SEBS er i stand til at forene blandinger af plasttyper, der ellers ikke vil kunne forarbejdes på samme tid. Dette betyder, at affald, der for eksempel består af polypropylen og polystyren, vil få betydelig bedre tekniske egenskaber (f.eks. elasticitet) ved tilsætning af SEBS (Robotti, 1989). Den øgede elasticitet opstår på bekostning af styrke og modulus, men anvendelsesmulighederne for plastaffald vil blive større, da de tekniske egenskaber er bedre fordelt mellem de relevante parametre. Således vil en blanding af PET og HDPE, der normalt vil danne et skørt materiale, blive rimeligt elastisk (> 100% forlængelse før brud) ved tilsætning af 10% SEBS.

I forbindelse med fremstilling af flerlags-materialer, hvor der ofte er et stort produktionsspild, er kompatibilitetsegenskaberne særligt værdifulde. For eksempel vil SEBS kunne kværnes med PC, EVAL og PP, og produktet kan derefter anvendes som et "skjult" lag i en coekstruderet struktur eller i mindre kritiske produkter.

Robotti (1989) nævner følgende plasttyper, der er eller vil blive compatible ved tilsætning af modificeret eller umodificeret SEBS:

- polypropylen (PP)
- polyethylen (PE)
- polystyren (PS)
- polyethylenterephthalat (PET)
- polybutylenterephthalat (PBT)
- polycarbonat (PC)
- ethylen-vinylalkohol (EVAL)
- nylon 6 (PA 6)
- nylon 6.6 (PA 6.6)

6. Bortskaffelse

Der er ikke fundet oplysninger om specielle problemer ved bortskaffelse af SEBS. På baggrund af de øvrige oplysninger og generel viden om plastmaterialer, kan der dog gøres nogle overvejelser:

6.1. Kompostering

SEBS egner sig ikke til kompostering, idet materialet formodentligt er ringe nedbrydeligt. Producenten angiver, at den mættede struktur giver gode egenskaber med hensyn til vejrbestandighed og modstand mod nedbrydning af UV-lys.

6.2. Forbrænding

De primære hovedprodukter ved forbrænding af SEBS må på baggrund af Ottosen (1987) formodes at være carbondioxid, carbonmonoxid, vand og sod. Der vil kunne undslippe små mængder af styren-monomer, -dimer og -trimer samt dannes små mængder (< 0,1 promille) af benzaldehyd, methan, acetylen og polycycliske aromatiske hydrocarboner. Ved ufuldstændig forbrænding (for kort opholdstid) vil udslip af større mængder styren-monomer, -dimer og -trimer samt en række hydrocarboner og oxiderede derivater som penten, propanal, 1-hexen, benzen og n-hexan kunne forekomme. I det omfang, der er tilsat chlorerede brandhæmmere, vil der blive dannet hydrogenchlorid ved forbrændingsprocessen.

6.3. Deponering

Da SEBS er et meget stabilt materiale må det formodes, at der ikke vil ske nedsivning af miljøfarlige stoffer, hverken i form af udgangsmonomerer eller eventuelle additiver, til f.eks. grundvandet.

7. Supplement til miljøvurdering af polyethylenterephthalat (PET)

Baggrund

Dette supplement til den beskrivelse af PET, som findes i Christiansen *et al.* (1990), er lavet, fordi der var usikkerhed om visse elementer i livscyklusbeskrivelsen. Især var der usikkerhed om energiforbruget ved fremstilling af PET, idet dette var refereret fra sekundære kilder. Endvidere er der siden udgivelsen af den oprindelige vurdering sket en opdatering af viden om arbejdsmiljøet ved fremstilling af PET. Endelig er der fremkommet nye data om mulige effekter ved forbrug af PET til drikkevareremballage samt beskrevet nye muligheder for genanvendelse af PET.

Sammenfatning

De nye oplysninger om miljø- og sundhedsforhold kan kort sammenfattes således:

Energiforbruget ved fremstilling, som nu kan angives mere præcist, er 16% mindre end i den oprindelige vurdering (84 MJ/kg mod 100 MJ/kg). Dette ressourceforbrug er dog stadig højere end ved fremstilling af PVC og vurderes derfor stadig som "værre end PVC".

Eksponering og effekt i arbejdsmiljøet ved fremstilling af PET vurderes som potentielt noget belastende. Epidemiologiske undersøgelser har ikke vist et ensartet billede af kræftsygdomme i en kohorte af arbejdere, der er eller har været beskæftiget med fremstilling af PET. Da ingen af de stoffer, der indgår i processen er vurderet som kræftfremkaldende eller genotoksiske, må kræftsisikoen vurderes som minimal, og vurderingen af arbejdsmiljøet som potentielt noget belastende er derfor knyttet til de subjektive gener, der er observeret i industrien.

Eksponering og effekt i det ydre miljø ved fremstilling af PET kan på baggrund af tallene fra en rapport (Sundström, uden år) karakteriseres som potentielt noget belastende. De nye oplysninger om emissioner viser, at emissionerne med spildevandet er tungt nedbrydelige, idet forholdet mellem BOD og COD er mindre end 0,5. En helt ny rapport (BUS, 1991) omtaler imidlertid ikke udledninger af hverken BOD eller COD i forbindelse med produktion af PET, hvorfor spildevandet ikke umiddelbart kan karakteriseres som miljøfarligt. Forklaringen er sandsynligvis, at der er tale om analyser af forskellige produktionsmetoder, idet Sundströms data angiveligt er et gennemsnit af amerikanske produktionsmetoder, der formentlig omfatter produktion af PET både ud fra dimethylterephthalat, terephthalsyre og 1,4-cyclohexyldimethanol, mens BUS' data alene relaterer sig til produktion ud fra dimethylterephthalat. Det har ikke været muligt at finde informationer om specifikke effekter ved nogen af produktionsmetoderne.

Ved *forbrug* af PET er der fundet nye oplysninger om migration til drikkevarer, emballeret i PET. Undersøgelserne viste en meget svag mutagen aktivitet af væske, der havde været emballeret i en PET-flaske. Den mutagene aktivitet, målt med Ames' test med og uden metabolisk aktivering, blev kun observeret når flasken ikke blev rystet, og kun efter emballering i en måned, men ikke efter 3 og 6 måneder. Ingen af de enkeltstoffer, der blev undersøgt, er vist at have mutagene egenskaber og

det konkluderes, at der ikke på denne baggrund kan siges at være potentielle sundhedseffekter i forbrugsfasen.

Genanvendelse af PET har i USA vist sig at være et både teknisk og økonomisk alternativ til affaldsbortskaffelse. PET, der har været gennem en forbrugsfase, kan i stor udstrækning genanvendes, og ny teknologi kan muligvis udvide dette anvendelsesområde til også at omfatte levnedsmidler.

Konklusion

På baggrund af de nye oplysninger skønnes det, at den oprindelige vurdering, som den fremgår af den absolutte og relative matrix, stort set er dækkende. PET må således anses for et miljømæssigt godt alternativ til PVC, idet det dog skal tages i betragtning, at energiforbruget ved fremstilling af PET er ca. 25% større end ved fremstilling af PVC.

7.1 Råvareforbrug og emissioner

Forbruget af råolie ved fremstilling af PET angives af Boustead & Hancock til 0,683 kg pr. kg PET (citeret fra Dahl-Andersen (1990)). I dette tal er ikke medtaget olien til forbrænding samt andet energiforbrug i forbindelse med procesopvarmning. Et mere realistisk tal ifølge Dahl-Andersen er 2 kg råolie pr. kg PET.

Dahl-Andersen angiver energiforbruget ved fremstilling af PET til 84 MJ/kg. Dette tal er god overensstemmelse med Kindler & Nikles (1980), der ved en energiækvivalensberegning er nået frem til det samme tal. BUS (1991) angiver 84,5 MJ/kg, så dette tal er med stor sandsynlighed mere rigtigt end de 100 MJ/kg, der er angivet i Christiansen *et al.* (1990).

Sundström (uden årstal) har i en rapport om drikkevareemballage beregnet følgende emissioner pr. kg PET:

	g/kg PET
Emissioner til luft	
Støv	11,3
Nitrogenoxider (NO _x)	48,1
Svovldioxid	149,0
Carbonmonoxid	8,1
Carbonhydrider	6,2
Hydrogenchlorid	1,4
Emissioner til vand	
Opløst tørstof	1,89
Fast svævestof	2,43
Biologisk iltforbrug (BOD)	6,75
Kemisk iltforbrug (COD)	16,5
Andet	1,08

Tabel 1.
Emissioner til vand og luft ved produktion af PET (Efter Sundström)

Beregningsmetoden for disse emissioner er ikke angivet, men tallene skulle være et gennemsnit for de amerikanske producenter og indbefatte såvel ældre som nyere teknologi. Det er derfor ikke muligt at lave en direkte sammenligning mellem tallene for PET og PVC (eller de andre materialer), idet de sidstnævnte måske er opgjort under andre forudsætninger. Tallene kan dog anvendes til en første vurdering af størrelsesordenen af emissionerne og de miljømæssige belastninger. I denne forbindelse kan man pege på forholdet mellem det biologiske og det kemiske iltforbrug, der er $6,75/16,5 = 0,4$. Da EF's kriterier for, at et stof er bionedbrydeligt er, at forholdet mellem BOD og COD er større end 0,5, må det organiske materiale i emissionerne skønnes at være tungt nedbrydeligt.

I en opdatering af BUS-rapporten (BUS, 1991) er der medtaget data omkring PET-produktion og -bortskaffelse. Disse data afviger på en del områder betydeligt fra Sundströms beregninger, hvorfor de citeres nedenfor. Der kan ikke umiddelbart gives andre forklaringer på afvigelserne end, at der er tale om forskellige produktionsmetoder. Den schweiziske rapport angiver, at dataene stammer fra produktion ud fra dimethylterephthalat (DMT), hvor Sundströms data bygger på et gennemsnit af amerikanske virksomheder uden at specificere produktionsmetoder. Mest iøjnefaldende er forskellene mellem emissioner til vand og luft, og i begge tilfælde er de schweiziske tal væsentligt lavere. Således er der tale om en faktor 25 forskel på emission af svovldioxid til luft og for emissioner til vand er der stort set ikke tale om iltforbrugende udledninger i den schweiziske undersøgelse, mens Sundströms data som nævnt peger imod, at spildevandet er tungt nedbrydeligt.

Råvareforbrug	
Råolie	4014,37 g
Brint	23,52 g
Ilt	527,00 g
Natriumhydroxid	0,45 g
Biprodukter	-1303,85 g
Biprodukter med varmeværdi	-2103,20 g
Hjælpestoffer, additiver	0,06 g
Energiforbrug	84,5 MJ
Energigevinst ved forbrænding	-15,07 MJ
Emissioner til luft	
Støv	1,01 g
Carbonmonoxid	21,68 g
Carbonhydrider	28,15 g
Dinitrogenoxid	1,98 g
Nitrogenoxider (NO _x)	7,15 g
Svovldioxid	6,01 g
Aldehyder	0,003 g
Andre organiske stoffer	0,21 g
Hydrogenchlorid	0,11 g
Emissioner til vand	
Uorganiske forbindelser	51,99 g
Organiske forbindelser	0,67 g
BOD	0,000 g
COD	0,001 g
TOC	0,000 g
Olier	0,65 g
Phenoler	0,001 g
Fluorider	0,001 g
Affaldsmængder	
Ialt	73,7 g (103,3 cm³)
Proces	9,0 g (9,0 cm ³)
Energifremstilling	52,2 g (80,5 cm ³)
Minedrift	2,4 g (2,7 cm ³)
"Precombustion"	10,0 g (11,2 cm ³)

Tabel 2.

Råvare- og energiforbrug samt emissioner ved produktion og bortskaffelse af 1 kg PET (Efter BUS, 1991).

7.2. Produktion af PET

I beskrivelsen af PET som materiale (Christiansen *et al.*, 1990) er der for produktionsfasen angivet, at der er fundet en let overhyppighed af kræft. Dette bygger på en undersøgelse af Hours *et al.* (1986), hvor kræfthyppigheden i en virksomhed, der fremstiller både nylon (PA 6.6), polyestre ("tergal polyesters") og polyamid, blev undersøgt. Der har derfor for arbejdsstyrken som helhed været tale om en blandingseksponering, der har omfattet phthalater, nikkel katalysatorer, adipinsyre, terephthalsyre, hexamethylendiamin, mangan- og cobaltsalte, *p*-xylen og ethylenglycol. Eksposeringens varighed havde i denne undersøgelse været op til 25 år (1956-1981). For de arbejdere, der fremstiller polyester, angives det at eksponeringen har været for de stoffer, som anvendes i produktionen af PET. Dette vil formodentlig først og fremmest omfatte følgende stoffer:

- ethylenglycol
- *p*-xylen
- terephthalsyre
- dimethylterephthalat

Resultatet viste, at der var en let overhyppighed af lunge- og strubekræft samt muligvis også hudkræft. SMR (Standard Mortality Ratio) var 182,9 (Confidence Interval 102,4-301,7) for lungekræft og 171 (CI 62,9-373,1) for strubekræft. Der var tilsyneladende ikke nogen sammenhæng mellem risikoen for at få lungekræft og ansættelsens varighed.

I en opfølgning af denne undersøgelse (Hours *et al.*, 1990) er billedet ændret på en del punkter. Arbejdsstyrken har været stabil, idet 83% er blevet ansat mellem 1950 og 1964. Den gennemsnitlige ansættelsestid ved denne undersøgelse var 17,8 år, og gennemsnitsalderen 54,8 år. Dødeligheden som følge af kræft er stadig højere end forventet for polyesterarbejdere, men strube- og spiserørskræft er ikke længere hyppigere end forventet, ligesom der ikke er konstateret nye tilfælde af hudkræft. I arbejdsstyrken som helhed er der sket en stigning i antallet af tilfælde af blærekræft, men denne stigning er begrænset til de arbejdere, der er beskæftiget med fremstilling af nylon. Der er stadig en overhyppighed af dødsfald som følge af lungekræft. Overhyppigheden er størst blandt reparationsarbejdere, men for polyesterarbejdere er SMR 173, altså et mindre fald i forhold til den første undersøgelse.

I undersøgelsen kunne der ikke findes en øget kræft risiko som funktion af ansættelsens varighed eller af tiden siden ansættelsen. Forfatterne konkluderer således, at det hverken kan bevises eller modbevises, at den øgede hyppighed af lungekræft i denne industri har forbindelse med beskæftigelsen.

Den observerede overhyppighed af kræft kan ikke umiddelbart forklares udfra de indgående stoffers kræftfremkaldende egenskaber. Der er ingen erfaringer med mennesker for de nævnte stoffer, men hverken ethylenglycol, terephthalsyre eller *p*-xylen har vist kræftfremkaldende, mutagene eller genotoksiske effekter i dyreforsøg og *in vitro* tests (Monarca *et al.*, 1989; RTECS, 1991). For dimethylterephthalats vedkommende er der fundet en enkelt undersøgelse, der viser kræftfremkaldende egenskaber hos mus, mens en anden undersøgelse af de kræftfremkaldende egenskaber hos rotter var negativ (RTECS, 1991). Dimethylterephthalat er ikke fundet genotoksisk (Monarca *et al.*, 1989; RTECS, 1991; CCINFO, 1991).

Arbejds miljøet må på baggrund af disse oplysninger samt de gener, der er omtalt i Christiansen *et al.* (1990), vurderes som potentielt noget belastende ved produktion af PET. Det skønnes altså ikke, at kræft risikoen ved fremstilling af PET er af samme alvorlige karakter som ved fremstilling af PVC.

7.3. Forbrug

Der er mulighed for migration fra PET-flasker til indholdet af flasken. De migrerende stoffer kan være dimethylterephthalat, terephthalsyre og isophthalsyre, ligesom spor af acetaldehyd er blevet fundet i vand, der er blevet opbevaret i PET-flasker.

De Fusco *et al.* (1990) har undersøgt de mutagene egenskaber i Ames' test af mineralvand, der har været opbevaret i PET-flasker under forskellige omstændigheder (lys eller mørke for en periode på henholdsvis 1, 3 og 6 måneder). Mutageniciteten blev undersøgt både efter opkoncentrering af indholdet (statiske tests), ved dynamiske tests, hvor flaskerne blev rystet ved 40°C i 24 eller 48 timer, og i en direkte test i steriliserede flasker. Som kontrol blev anvendt mineralvand i glasflasker.

De statiske tests viste, at prøver, der havde været lagret i en måned både i mørke og i dagslys, viste en let mutagen aktivitet med metabolisk aktivering (+S9). Den mutagene aktivitet var størst i de prøver, der havde været udsat for dagslys. Prøver, der havde været opbevaret i 3 eller 6 måneder, viste ingen mutagen aktivitet. Kontrolprøverne i glasflasker var negativ i alle tilfælde.

I de dynamiske tests blev der ikke observeret mutagen aktivitet ved nogen af de undersøgte doser. Ved de direkte tests blev der heller ikke fundet mutagen aktivitet, hverken med eller uden metabolisk aktivering.

Undersøgelser af den totale migration viste, at flaskerne kun gav anledning til en meget lav mængde af stoffer, der migrerede. Den totale migration var 1,5 ppm, hvilket skal ses i forhold til EF- og FDA-grænsen på 50 ppm. Den maksimale migration, målt som totalt kulstofindhold (TOC), blev observeret efter 5 måneders lagring i mørke (3,5 mg/l, startværdi 0,5 mg/l).

Forfatterne forklarer den mutagene aktivitet efter en måned med, at der på samme tidspunkt er en peak i migrationen af total organisk kulstof (TOC). Denne forklaring virker ikke overbevisende, idet den højeste koncentration af TOC findes efter lagring i mørke i 5 måneder.

På baggrund af den citerede undersøgelse må risikoen for uønskede effekter ved brug af PET til føde- og drikkevarer vurderes til at være neglignel.

7.4. Genanvendelse

Som det fremgår af Christiansen *et al.* (1990), er PET et materiale med gode muligheder for genanvendelse. De miljømæssige konsekvenser af genanvendelse af PET-flasker i forhold til genanvendelse af glasflasker er

blevet undersøgt af Franklin Associates. Hovedkonklusionen af denne undersøgelse er, at der ved en høj returprocent ikke er den store forskel på de to materialer, mens der ved en lav returprocent er miljømæssige fordele ved at anvende PET (Derry, uden årstal). Det fremgår imidlertid ikke klart, om der er tale om genpåfyldning eller oparbejdning af glasflaskerne.

I USA blev 28% af PET-beholderne oparbejdet til nyt materiale efter brug i 1989. Et større økonomisk potentiale findes ved genpåfyldning af flasker, og forsøg med dette er iværksat blandt andet i Holland (ENDS Report, 1990).

En af vanskelighederne ved genbrug af PET har været, at det har været umuligt at fremstille produkter af en kvalitet, der kunne godkendes til brug i føde- eller drikkevarer. Forsøg med repolymerisering af PET tyder dog på, at eventuelle kontaminanter fjernes effektivt. Den amerikanske Food and Drug Administration (FDA) undersøger forholdene i øjeblikket (ENDS Report, 1990).

Der er ikke fundet nye oplysninger om miljømæssige konsekvenser ved genanvendelses- eller genpåfyldningsprocesserne. Den teknologiske udvikling omkring mulighederne for genanvendelse gør dog PET til et attraktivt materiale, idet der vil være tale om betydelige besparelser af ressourcer.

Referencer

Arbejdstilsynet (1988). Grænseværdier for stoffer og materialer. At-anvisning nr. 3.1.0.2. Arbejdstilsynet, København.

Axelson O, Gustavson J (1978). Some hygienic and clinical observations on styrene exposure. *Scand J Work Environ Health* 4(suppl.2): 215-219.

Bardodej Z, Bardodejova E (1970). Biotransformation of ethyl benzene, styrene and alpha-methylstyrene in man. *Am Ind Hyg Assoc J* 31: 206-209.

Boysen RL (1983). Olefin polymers (High pressure polyethylene). In: Kirk-Othmer (eds.): *Encyclopedia of Chemical Technology* vol. 16. John Wiley & Sons Inc., New York. 3rd edition.

BUS (1984): Ökobilanzen von Packstoffen. Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 24. Bundesamt für Umweltschutz, april 1984.

Carpenter CP, Shaffer CB, Weil CS, Smyth HF (1944). Studies on the inhalation of 1,3-butadiene; with a comparison of its narcotic effect with benzol, toluol, and styrene, and a note on the elimination of styrene by the humans. *J Ind Hyg Toxicol* 26:69-78.

CCOHS (1991). Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Database på CD-ROM.

Christiansen K, Grove A, Engel Hansen L, Hoffmann L, Jensen AA, Pommer K, Schmidt A (1990). Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer. Miljørapport nr. 131, Miljøstyrelsen, København.

Dahl-Andersen HH (1990). Miljøprofiler for aluminium-, PET, PET/papemballagebakker. Dansk Teknologisk Institut.

De Fusco R, Monarca S, Biscardi D, Pasquini R, Fatigoni C (1990). Leaching of mutagens into mineral water from polyethyleneterephthalate bottles. *Sci Tot Environ* 90:241-248.

Derry R. Plastics recycling in Europe. Warren Spring Laboratory, Stevenage, England.

ENDS Report (1990). Breakthrough in plastics recycling for foos contact applications. ENDS Report 191:11.

Gibson GG, Clarke SE, Farrar D, Elcombe CR (1987). Butene. In: Snyder R (ed.): *Ethel Browning's Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents*. Vol. 1: Hydrocarbons. Elsevier, Amsterdam. 2nd ed. pp 362-368.

Gropper H, Birnkraut H-W, Payer W, Scheible P, Dittmann W, Plenikowski J, Goldbach G, Immel W (1980). Polyolefine. I: Gerhartz W, Moegenig D, Pfefferkorn R, Bucholz-Meisenheim H (red): *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage. Verlag Chemie. Weinheim.

GSC/Tellus (1990). Environmental impact of packaging production. Draft Report. The Tellus Institute, Boston.

Guest D, Katz GV, Astill BD (1982). Aliphatic carboxylic acids. In: Clayton C & Clayton D (eds.): *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology* (3.ed.), Kap. 54, John Wiley & Sons, New York.

Hemminki K, Franssila E, Vainio H (1980). Spontaneous abortions among female chemical workers in Finland. *Int Arch Occup Environ Health* 45: 123-126.

Hoff MC, Hayschildt WF (1978) Butylenes. In: Kirk Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1978, Vol. 4. 3 ed. John Wiley & Sons. Inc., Canada pp 346-375.

Hofmann W (1987) Thermoplastische Elastomere. *Kunststoffe* 77(8):767-776

Holmberg PC (1977). Central nervous defects in two children of mother exposed to chemicals in the reinforced plastic industry. *Scand J Work Environ Health* 3:212-214.

Hours M, Cardis E, Marciniak A, Quelin P, Fabry J (1989). Mortality of a cohort in an polyamide-polyester factory: a further follow-up. *Brit J Ind Med* 46:665-670.

Hours M, Bertholon J, Esteve J *et al.* (1986). Mortality experience in a polyamide-polyester factory. *Scand J Work Environ Health* 12:455-460.

Härkönen H, Holmberg PC (1982). Obstetric histories of women occupationally exposed to styrene. *Scand J Work Environ Health* 8:74-77.

IARC (1979) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Some monomers, plastics and synthetic elastomers, and acrolein. International Agency for Research on Cancer. Vol.19.

IARC (1985). Aldehydes, epoxides and peroxides. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals on humans. 36. Allyl compounds. Lyon.

IARC (1987) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of *IARC Monographs*. International Agency for Research on Cancer. Vol. 1-42. Supl.7.

IPCS (1983). Environmental Health Criteria 26. Styrene. World Health Organization, Geneva.

Jensen AA (1987). Focus på farlige stoffer i arbejdsmiljøet: Formaldehyd. *Arbejdsmiljø* 12:34-36.

Jensen B, Schmidt A, Wolkoff P (1989). Plastbase. En database over luftforureninger i plastindustrien og deres sundhedsmæssige virkninger. Arbejdsmiljøfondet. København.

- Kindler H, Nikles A (1980). Energieaufwand zur Herstellung von Werkstoffen - Berechnungsgrundsätze und Energieäquivalentwerte von Kunststoffen. *Kunststoffe* 70(12): 802-807.
- Kochhar, R.K. *et al.* (1981) Olefin polymers. In: Kirk Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 16. 3.ed. John Wiley & Sons. Inc., Canada. pp 470-479.
- Larkin, J.B. Shell Development Company.
- Lindbohm M-L, Hemminki K, Kyyrönen P (1985). Spontaneous abortions among women employed in the plastics industry. *Am J Ind Med* 8:579-586.
- Lorimer WV, Lilis R, Fischbein A, *et al.* (1978). Health status of styrene-polystyrene polymerization workers. *Scand J Work Environ Health* 4 (suppl. 2):220-226.
- McDonald AD, Lavoie J, Coté R, McDonald JC (1988). Spontaneous abortions in women employed in plastics manufacture. *Am J Ind Med* 14:9-14.
- Monarca S, Rizzi R, Pasquini R *et al.* (1989). Studies on genotoxic properties of precursors of polyethyleneterephthalate plastics. *Mutation Research* 216:314-315.
- Montgomery, R.R. (1982) Polymers. In: *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, Vol 2C. 3. rev. ed., pp 4254.
- Moscato G, Biscaldi G, Cottica D, Pugliese F, Candura S (1987). Occupational asthma due to styrene: Two case reports. *JOM* 29: 957-960.
- Nordiska expertgruppen för gränsvärdedokumentation (1979). 4. Styren. *Arbete och Hälsa* 1979:14. Arbetarskyddsverket, Stockholm.
- Ottosen LM (1987). Substitution af PVC-plast med andre plastmaterialer. Miljøprojekt nr. 87. Miljøstyrelsen, København.
- Patty (1981). *Patty's industrial hygiene and toxicology*. Clayton and Clayton (eds.). John Wiley and Sons, New York.
- PSE Substance dossier (1989) Shell Internationale Petroleum Maatschappij B.V. (1988)
- Robotti R (1989). S-EB-S block copolymers as compatibilizers for mixed polymer recycling. *Recycle'89 Forum*, Davos, Schweiz.
- Rostron C (1984). Ethylene metabolism and carcinogenicity. *Fd Chem Toxic* 24(1):70.
- RTECS (1991). *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*. Database administreret af NIOSH.
- Sandmeyer, E.E. (1981) Aliphatic Hydrocarbons. In: *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology* 3., Vol.2B rev. ed., John Wiley & Sons, New York etc. pp 3201-3203.

Shell:

- Kraton. Thermoplastic rubber. Typical properties 1990.
- Kraton. Thermoplastic rubber.
- Kraton G 2705. Thermoplastic rubber. Technical bulletin 1985.
- Kraton G 2705. Analytical data submitted to BGA for food contact approval. Preliminary data sheet 1985.
- Kraton G 2705. PSE substance dossier. PSE code: DO471. Udskrift 21. aug. 1989.
- Kraton G rubber. Guide to compounds and processing.

Sundström G (1989 ?). Energiförbrukning och miljöbelastning för 7 distributionssystem avseende öl och läsk i Sverige. Miljöbalans Gustav Sundström.

Vermeire, H.F. "KRATON" G Thermoplastic Rubber for Pharmaceutical and Medical Applications. Presented at The International Conference and Exhibition "Medical Plastics '87 in Copenhagen 15-17 Sept.

Verschuieren, K. (1983) Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Van Nostrand Reinhold Company. 2nd. edition.

Weber-Tshopp A, Fischer T, Gierer R, Grandjean E (1977). Experimentelle Reizwirkungen von Acrolein auf den Menschen. Int Arch Occup Environ Health 40:117-130.

REGISTRERINGSBLAD

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K

Serietitel, nr.: Miljøprojekt, 227

Udgivelsesår: 1993

Titel:

Miljøvurdering af SEBS og PET

Undertitel:

Plastmaterialet styren-ethylen-butylen-styren-blok copolymer
samt supplement til miljøvurdering af plasten
polyethylen-tere-phthalat

Forfatter(e):

Schmidt, Anders; Hansen, Lisbeth Engel; Hoffmann, Leif;
Larsen, Jørgen; Elvestad, Kari

Udførende institution(er):

Miljøstyrelsen. Rådet vedr. genanvendelse og mindre forurenende
teknologi (spons); Dansk Teknologisk Institut. Miljøteknik

Resumé:

Rapporten omfatter en vurdering af de miljø- og sundhedsmæssige
forhold knyttet til materialet
styren-ethylen-butylen-styren-blok copolymer (SEBS) vurderet i
hele materialets livscyklus. Rapporten indeholder desuden et
supplement til miljøvurderingen af polyethylen-tere-phthalat
(PET eller PETP), som tidligere er offentliggjort i Miljøprojekt
131. Idet materialet SEBS og PET er potentielle alternativer til
PVC, er disse vurderet relativt i forhold til PVC.

Emneord:

livscyklusvurdering; polyetylenbutylenstyrener;
polyetylentereptalater; substitution; PVC

ISBN: 87-7810-071-2

ISSN: 0105-3094

Pris (inkl. moms): 50 kr.

Format: A4

Sideantal: 48

Md./år for redaktionens afslutning: december 1991

Oplag: 400

Andre oplysninger:

Livscyklusvurdering af PVC m.v. findes i "Miljøvurdering af PVC
og udvalgte alternative materialer", Miljøprojekt 131.

Tryk: Scantryk, København

Trykt på 100% genbrugspapir Cyclus