

Hälsoeffekter av köldmedier

Halogenerade kolväten, CFC, HFC och HCFC, benämndes tidigare säkerhetsköldmedier. Detta för att de varken är brännbara eller har någon akut toxisk effekt. Detta visades kort efter att de föreslagits som köldmedier vid en konferens med American Chemical Society 1930. Vid ett föredrag där demonstrerade en av uppfinnarna, dr Midgley, det nya köldmediets ofarlighet genom att först fylla lungorna med R12 och därefter andas ut gasen över ett tätt ljus, som därmed slocknade. En demonstration som gått till historien och visade att gasen var varken giftig eller brandfarlig! Fortfarande används HFC, och HFO som är en form av HFC, hellre än vanliga kolväten som propan och isobutan i många tillämpningar just för att de inte är brännbara.

Just nu pågår en het strid om en större grupp syntetiska ämnen kallade PFAS-ämnerna. Gruppen består av mer än fyra tusen ämnen som alla består av en kedja kolatomer med fluoratomer kopplade till kolatomerna. Den definition som svenska Kemikalieinspektionen arbetar med säger att minst en kolatom ska vara kopplad enbart till fluoratomer för att ämnet ska räknas som PFAS. Med denna definition är många av våra vanliga köldmedier också att betrakta som PFAS. Sverige har, tillsammans med några andra länder, föreslagit att hela gruppen av PFAS ska förbjudas. Detta för att undvika att ett förbud mot ett ämne i gruppen leder till att industrin går över till att använda ett liknande ämne som ännu inte är förbjudet men sannolikt är lika farligt. Redan från 2023 kommer sex PFAS-ämnerna att förbjudas inom EU. Man arbetar dock på ett lagförslag som ska förbjuda samtliga PFAS-ämnerna. Orsaken till att man vill förbjuda PFAS är att de är extremt långlivade (vilket vi känner igen från köldmedie-debatten) samt att det finns bevis för att vissa av dessa tusentals ämnen är hälsovådliga på sikt. För många andra ämnen i PFAS-gruppen är det idag oklart om de är farliga eller inte. De hälsorisker som visats för vissa PFAS-ämnerna är minskad fertilitet, höjt blodtryck, utvecklingsstörningar, låg födelsevikt, för tidig pubertet, ökad risk för vissa former av cancer inkluderande prostata, njur- och testikelcancer, nedsatt immunförsvar, hormonstörningar, ökade kolesterolvärden, övervikt.... Eftersom ämnena är långlivade finns de redan i överallt i vår miljö och även i våra kroppar och en fortsatt användning kommer att innebära att koncentrationerna ökar.

För oss som arbetar med köldmedier blir frågan om vi har orsak att vara oroliga för vår hälsa. Och bör verkligen HFC och HFO-köldmedier betraktas som PFAS? Ett förbud skulle ju få stora konsekvenser för branschen. På OECDs hemsida om kemisk säkerhet finns en lista med PFAS ämnerna (1), och i listan finns både HFC och HFO listade som grupper, vilket antyder att de skulle finnas med bland ämnerna som kan komma att förbjudas. Detta behöver dock inte automatiskt betyda att köldmedierna skulle innebära en hälsorisk för oss som arbetar med dem. Att den kommande lagstiftningen planeras innefatta alla PFAS-ämnerna är för att undvika att vissa bevisligen farliga ämnen ersätts med andra inom gruppen. Förslaget till ny lagstiftning är inte klar och det är Kemikalieinspektionen som arbetar med detta från svensk sida. Vi frågade Jenny Ivarsson som är projektledare och den som brukar uttala sig för myndigheten i dessa frågor. Hon bekräftar att det är OECDs lista som är tänkt att definiera vilka ämnen som ska förbjudas, och att där ingår såväl R134a som R1234yf (men däremot inte R32). Samtidigt betonar hon att detta är ett pågående arbete och att de ingående ämnena ännu är under diskussion. Kanske kan man alltså tänka sig att vissa ämnen inom PFAS-gruppen kommer att undantas.

En mycket uttömmande artikel om köldmediers brandfarlighet och giftighet publicerades av James Calm redan 1994 (2). Artikelns finns fortfarande länkad på amerikanska naturvårdsverkets (EPA) hemsida (3). Hemsidan ger en bakgrund och en hänvisning till ASHRAE standard 34, som specificerar grupperingen av köldmedier i grupp A och B för lägre och högre toxicitet, där gränsen är satt till att effekter kan ses vid koncentrationen 400 ppm. HFC-köldmedierna tillhör grupp A, med undantag av R123 som tillhör grupp B. Calm beskriver i sin artikel det arbete som utfördes inom PAFT (Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity) i samarbete mellan köldmedietillverkare under 1990-talet.

Detta var vid en tid då CFC och HCFC skulle ersättas med HFC, så R134a är ett av de nya "alternativa" köldmedierna. PAFT-studierna undersökte både akut toxicitet och toxicitet under lång tids exponering, inkluderande risk för cancer. Vid mycket höga koncentrationer, 5000 ppm (0,5%) för R123 och 200000 ppm (20%) för R134a observerades anaestetiska effekter på försöksdjur. Vid långvarig exponering med höga koncentrationer av båda medierna utvecklade endel försöksdjur godartade tumörer. Calm skriver dock att de hygieniska gränsvärdena är under de nivåer som försöksdjuren då utsattes för.

Amerikanska arbetsmiljömyndigheten OSHA har givit ut en skrift om risker i arbete med köldmedier (4). Texten har inget datum, men man nämner att fluorerade kolväten sannolikt kommer att vara borta 2030, vilket antyder att den är relativt ny. Trots detta anges gränsvärden för när olika symptom uppträder enbart för de gamla köldmedierna R12, R113 och R114, se Tabell 1.

Tabell 1: Exponeringströsklar för halokarboner (R12, R113, R114), baserat på (4)

Koncentration	Symptom
1000 ppm (0,1%)	Detekterbar doft
75000 – 100000 ppm (7,5 – 10%)	Yrsel
200000 ppm (20%)	Dåsighet, medvetslöshet
300000 ppm (30%)	Kan vara dödligt efter ett fåtal andetag

Dessa värden kan jämföras med de hygieniska gränsvärdena för R134a, som enligt Arbetsmiljöverket är 500 ppm för längre tids exponering (8 timmar) och 750 ppm för kortare exponering (15 min) (5). En annan rapport om gränsvärden har skrivits för amerikanska marinen och ger förslag på gränser för koncentrationerna av R235fa, R23 och R404A i u-båtar. Man skiljer på långtidsexponering, 90 dagar, och korttids-exponering, 1 timme, och rekommenderar olika gränser för de tre köldmedierna och ingående komponenter, se Tabell 2. Korttidsgränsvärdena för R236fa är satta till en tiondel av den nivå då inverkan på hjärtfrekvensen kunde noteras på hundar efter fem minuter. Även de flesta andra gränsvärdena baserades på tester med försöksdjur. Undantaget är korttidsexponeringen för R134a, som baserades på försök med människor, där det konstaterades att inga effekter kunde iakttas efter en timmes exponering med 8000 ppm.

Tabell 2: Föreslagna gränsvärden för tre olika köldmedier, för u-båtar i amerikanska marinen (7)

Köldmedium	Gräns, korttidsexponering (1h)	Gräns, långtidsexponering (90 dagar)
R236fa	10000 ppm	350 ppm
R23	20000 ppm	500 ppm
R404A	12900 ppm	800 ppm
R125	7500 ppm	900 ppm
R143a	25000 ppm	700 ppm
R134a	8000 ppm	900 ppm

En sökning i de stora databaserna över vetenskapliga publikationer visar att det finns flera studier av effekten av kortvarig till medellång (ett par veckor) exponering av försöksdjur för olika HFO- och HFC medier, med liknande resultat som de som presenterats ovan. I flera fall hävdas att det inte finns några långtidsstudier för att avgöra eventuell påverkan på cancerfrekvens eller genetiska förändringar. Vi kan påminna oss att CFC använts som drivgas i inhalatorer för astmatiker, så långtidseffekter borde ha uppmärksamats. En intressant sammanställning av kunskapsläget, som dock är från 1999, har utgetts av Yrkesmedicin i Göteborg (8). Där påpekas att exponeringen för CFC via inhalatorer i vissa fall lett till "ökat luftvägsmotstånd". I denna rapport finns också en del data på koncentrationer av köldmedier i kylmontörers arbetsmiljö uppmätt med hjälp av personburen mätutrustning. Fyra olika undersökningar refereras och sammanfattningsvis kan sägas att det finns enstaka värden upp till 35000 ppm registrerade under mycket korta tidsperioder i samband med att ett rör kapats, och att flera exempel registrerats där korttidsgränsvärdet (750 ppm) överskridits. Medelvärdet för en 8-timmars arbetsdag verkar dock inte i något fall ha överstigit 500 ppm. Mätningarna utfördes huvudsakligen under 1980-talet och sannolikt har kraven på återvinning/destruktion av köldmedier medfört att kyltekniker idag utsätts för lägre koncentrationer.

Rapporterna som citerats ovan är gamla och gäller huvudsakligen CFC och HFC. Man kan ställa frågan om de nya HFO-medierna, som ju är mer reaktiva, utgör en större hälsorisk. Det norska Miljödirektoratet publicerade 2017 en rapport (9) som tog upp både miljö- och hälsoeffekter av HFO. Man sammanfattar där med att säga att hälsorisker med R1234yf (den mest använda HFO:n) verkar vara låg. Samtidigt påpekas att ökade halter av sönderdelningsprodukten TFA (tri-fluor-ättiksyra) i miljön kan innebära en framtida risk inte bara för miljön utan även för människors hälsa. En annan sammanställning av kunskapsläget har publicerats av Refolution Industriekälte (10) som arbetar för ökad användning av naturliga köldmedier. Även i denna rapport påpekas hälsoriskerna med TFA, men mycket lite framkommer som skulle tyda på att HFO i sig innebär en hälsorisk. Det påpekas dock att mer forskning behövs för att undersöka eventuella hälsorisker med HFO.

Eftersom HFC-köldmedierna knappt har någon lukt finns också en påtaglig risk att man inte är medveten om att man utsätts för höga koncentrationer och därmed finns risk även för kvävning. Sådana olyckor har förekommit på fiskebåtar, där köldmediet vid läckage inte ventilerats ut. Frysskador är naturligtvis en risk med alla köldmedier som inte ska glömmas bort.

I rapporten (4) påpekas risken med heta arbeten i samband med utsläpp av köldmedier: Vid förbränning av HFC och HFO-köldmedierna bildas vätefluorid, HF, karbonyldifluorid och andra mycket giftiga gaser. För klorhaltiga köldmedier (CFC, HCFC, HCFO) bildas även saltsyra HCl och små mängder fosgen (COCl₂). Mer om effekterna av dessa gaser på kroppen finns i en kort skrift från FOI (6).

Sammanfattningsvis kan vi dra slutsatsen att sannolikheten att drabbas av skada på grund av inandning av rena HFC/HFO köldmedier är liten. Ytterligare forskning har dock efterfrågats vad gäller långtidseffekter av exponering för HFO. Med största sannolikhet är dessa hälsorisker mycket mindre än risken att få skador av giftiga gaser som bildats vid förbränning av köldmedier som funnits kvar i rören eller frigjorts från oljan i systemet!

Referenser:

- 1) <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>
- 2) [Refrigerant Safety \(jamesmcalm.com\)](http://www.jamesmcalm.com/pubs/Calm_JM_1994_Refrigerant_Safety_ASHRAE_Journal.pdf) [http://www.jamesmcalm.com/pubs/Calm JM, 1994. Refrigerant Safety, ASHRAE Journal.pdf](http://www.jamesmcalm.com/pubs/Calm_JM_1994_Refrigerant_Safety_ASHRAE_Journal.pdf)
- 3) [Refrigerant Safety | US EPA](https://www.epa.gov/snap/refrigerant-safety) <https://www.epa.gov/snap/refrigerant-safety>

- 4) [Hazards during the Repair and Maintenance of Refrigeration Systems on Vessels \(osha.gov\)](https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/OSHA3836.pdf)
<https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/OSHA3836.pdf>
- 5) [Hygieniska gränsvärden \(av.se\)](https://www.av.se/globalassets/filer/publikationer/foreskrifter/hygieniska-gransvarden-afs-2018-1.pdf)
<https://www.av.se/globalassets/filer/publikationer/foreskrifter/hygieniska-gransvarden-afs-2018-1.pdf>
- 6) [Rubrik \(brandmannescancerfond.se\)](https://brandmannescancerfond.se/wp-content/uploads/2018/05/foir4285.pdf) <https://brandmannescancerfond.se/wp-content/uploads/2018/05/foir4285.pdf>
- 7) <http://nap.edu/9815>
- 8) [1999-Nr-71.pdf \(amm.se\)](http://www.amm.se/wp-content/uploads/2017/04/1999-Nr-71.pdf) <http://www.amm.se/wp-content/uploads/2017/04/1999-Nr-71.pdf>
- 9) [M917.pdf \(miljodirektoratet.no\)](https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M917/M917.pdf)
<https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M917/M917.pdf>
- 10) Report and statement of the downsides of HFO refrigerant usage
https://en.refolution.de/files/ugd/dc61a9_c2975e689c4645b296eb79040c5c3244.pdf