

# Organophosphates in turbine oil

Halvor Erikstein

SAFE [www.safe.no](http://www.safe.no)

[Halvor@safe.no](mailto:Halvor@safe.no)

RIGA

EWHN 29. September 2006

European Work Hazards Network



**BALPA** The British Air Line Pilot's Association

**Protect Your Office in the Sky**  
REPORT ALL CONTAMINATED AIR EVENTS



**THIS LEAFLET CONTAINS IMPORTANT HEALTH AND FLIGHT SAFETY INFORMATION**

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

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

### CAA Occurrence Report : 200408975

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

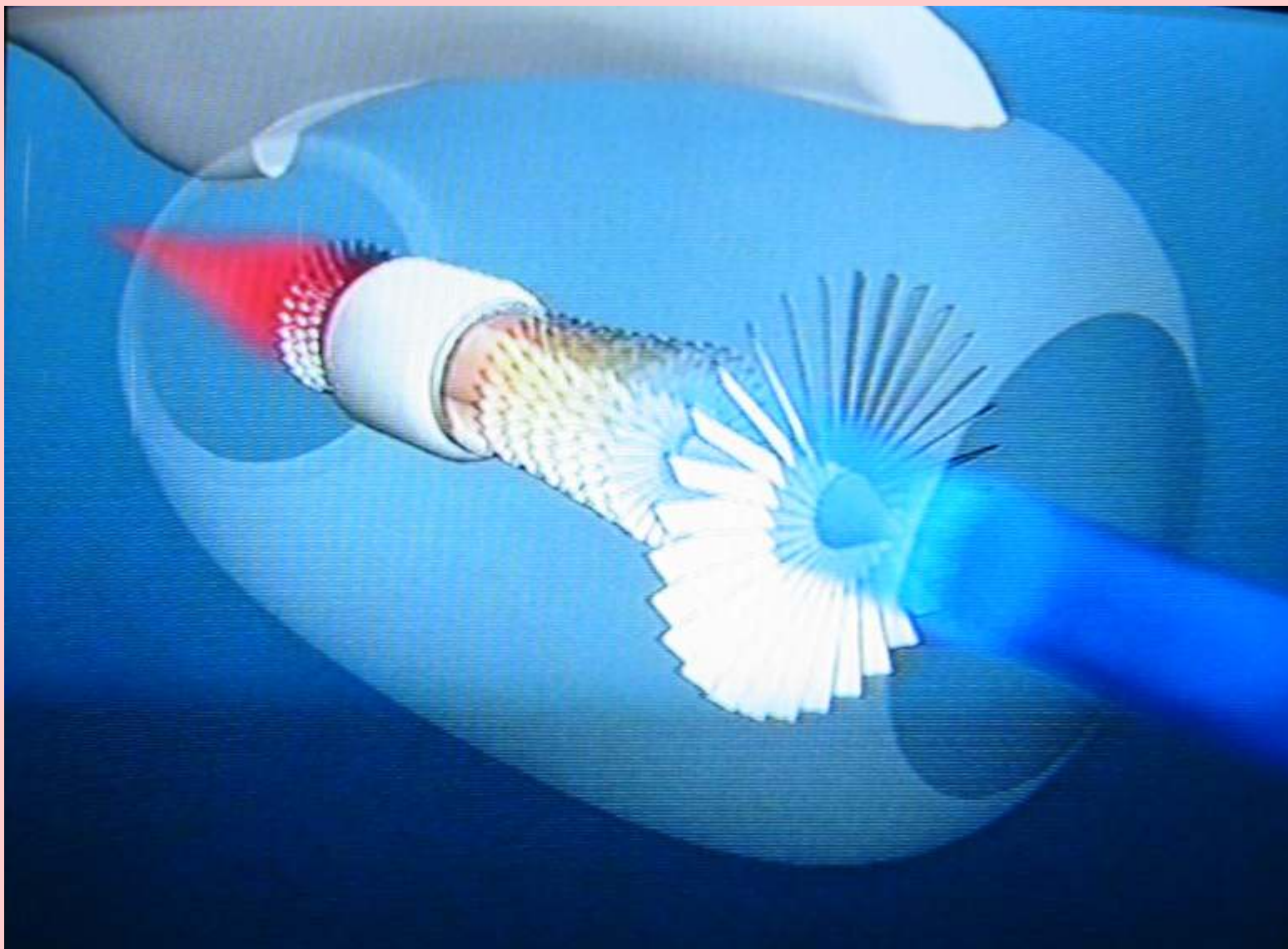
*'.....during cruise, the P2 felt unwell (faint and breathless with shaking hands) and oxygen was administered for the last 20 minutes of flight. The P1 also had a headache with flu symptoms and confirmed to be in a state of euphoria, although successfully landed the aircraft (whilst operating as single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

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

### **CAA Occurrence Report : 200106302**

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

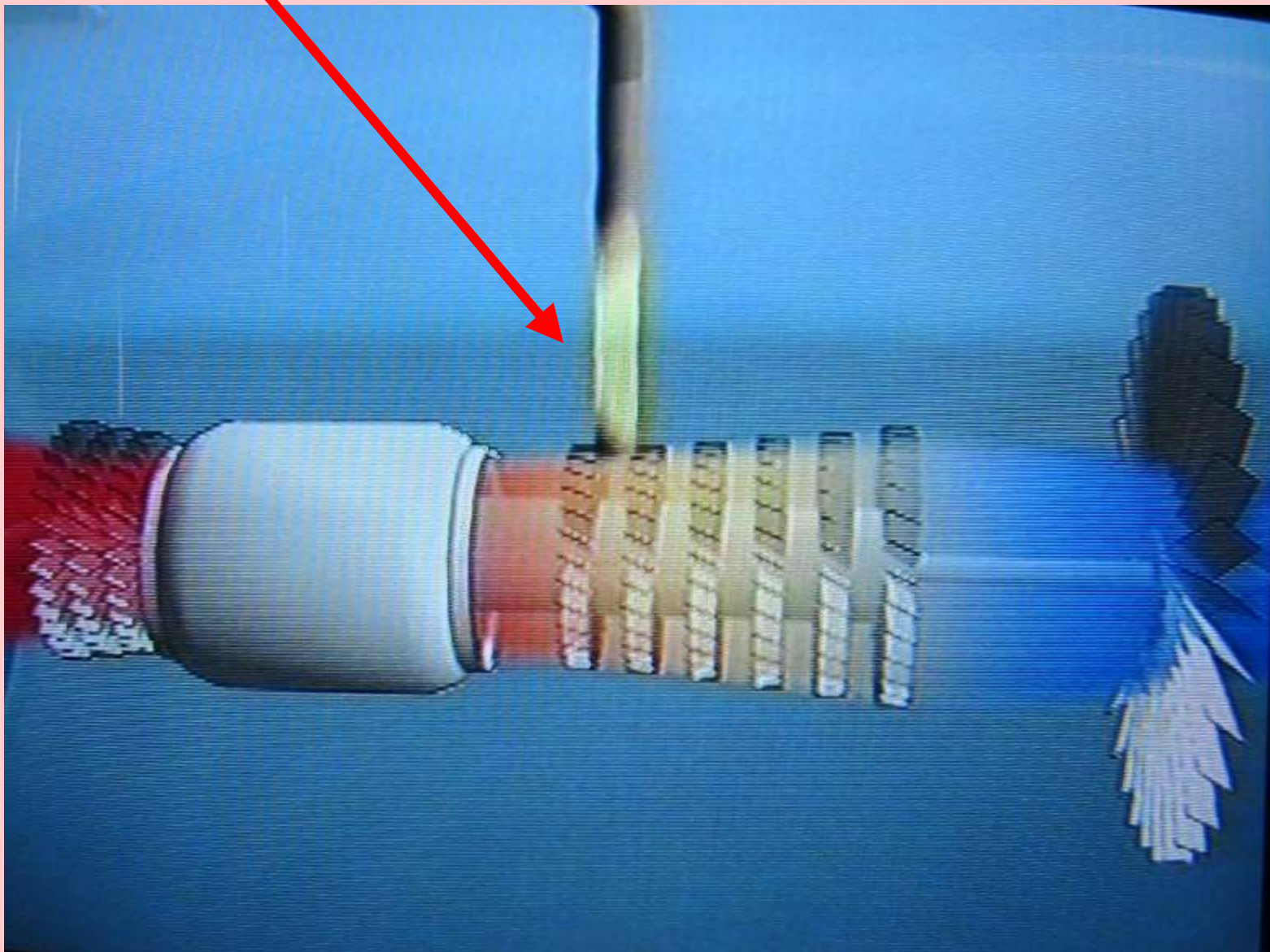
P1 felt slightly "euphoric", "light-headed" and "uncoordinated" on final approach and taxi in - slight errors of judgement and garbled speech also occurred during taxi in. Both P1 and P2 felt unwell during turnaround and did not operate return sector.



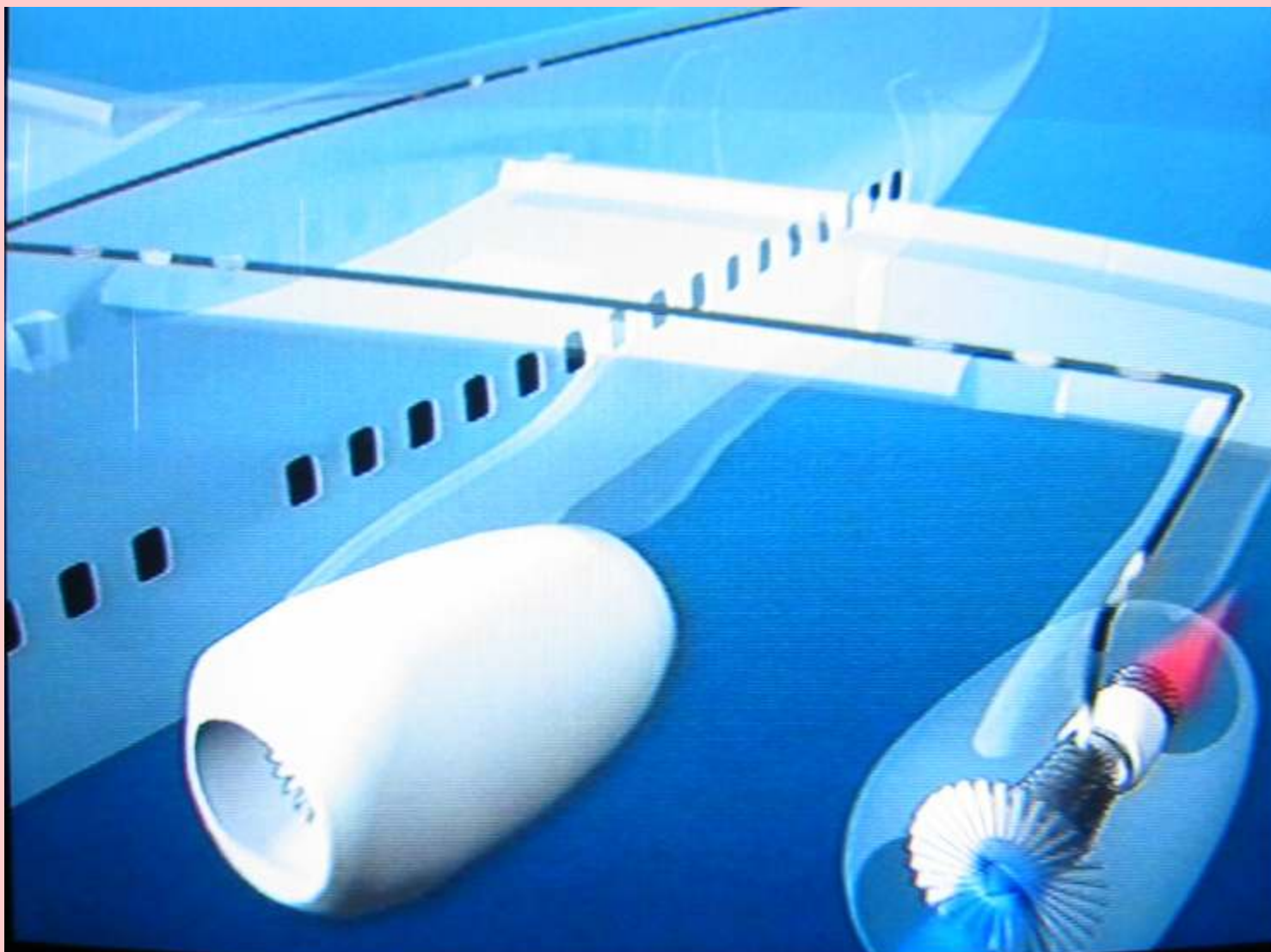
Bilde hentet fra AOPIS: "Contaminated Cabin Air – An Ongoing Health and Safety Issue, 2003" [www.aopis.org](http://www.aopis.org)



**BLEED AIR**



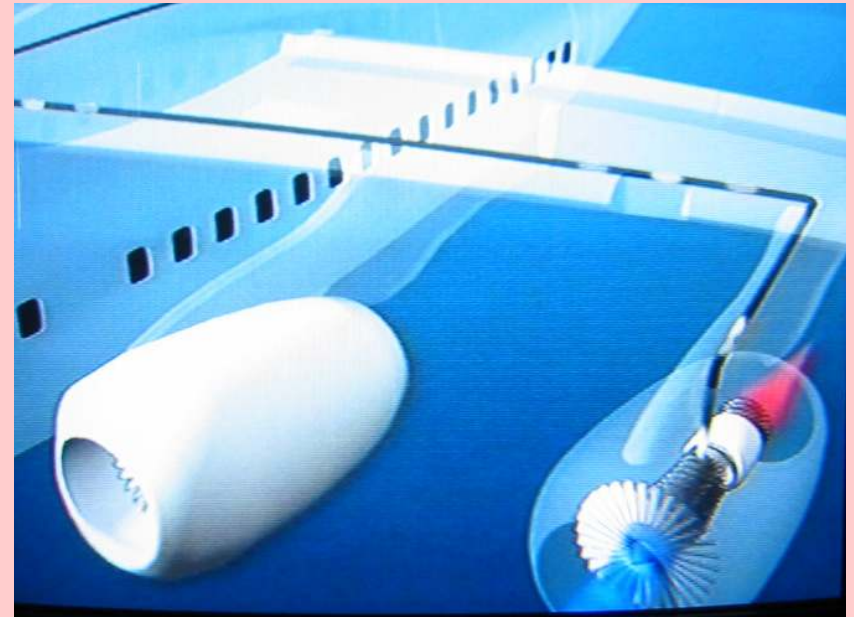
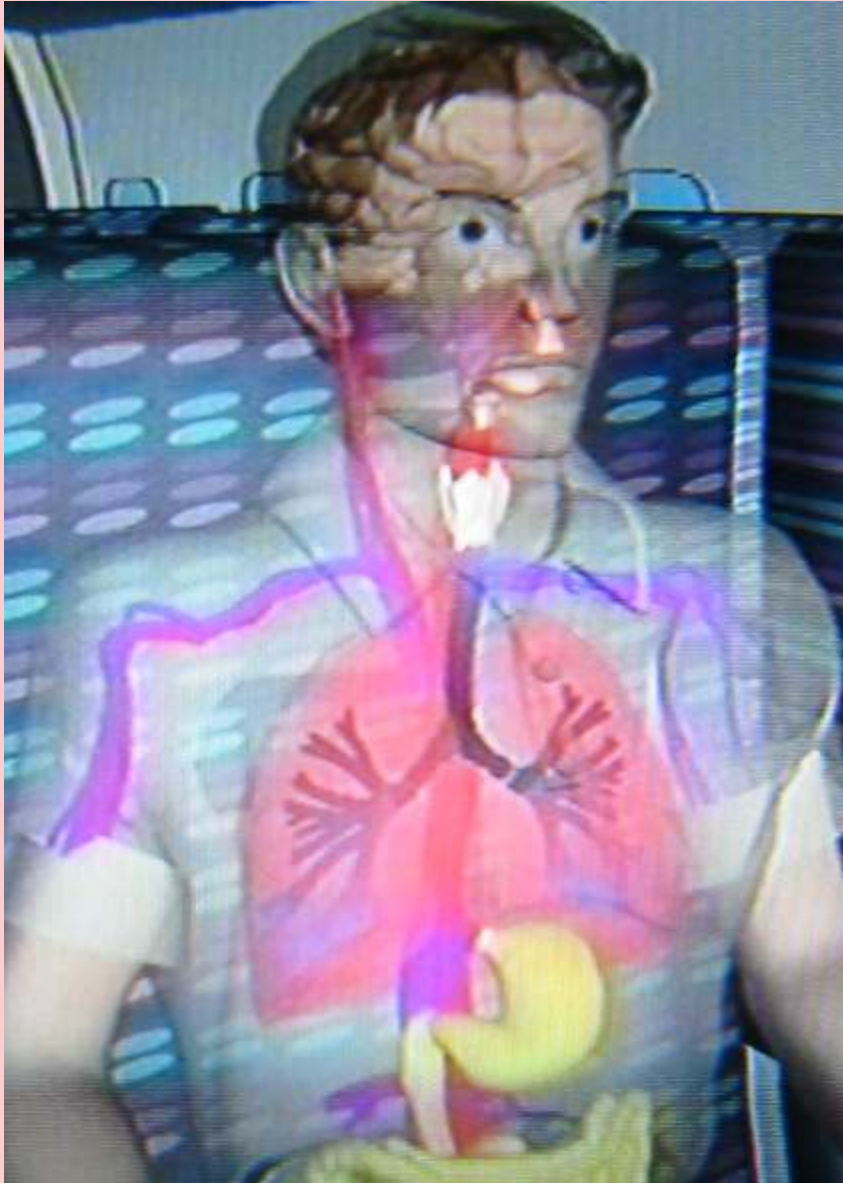
Bilde hentet fra AOPIS: "Contaminated Cabin Air – An Ongoing Health and Safety Issue, 2003" [www.aopis.org](http://www.aopis.org)



Bilde hentet fra AOPIS: "Contaminated Cabin Air – An Ongoing Health and Safety Issue, 2003" [www.aopis.org](http://www.aopis.org)



No problems here?





# To viktige additiver til bl.a MILSPEC 23699



1%

N-phenyl-1-naphthylamine

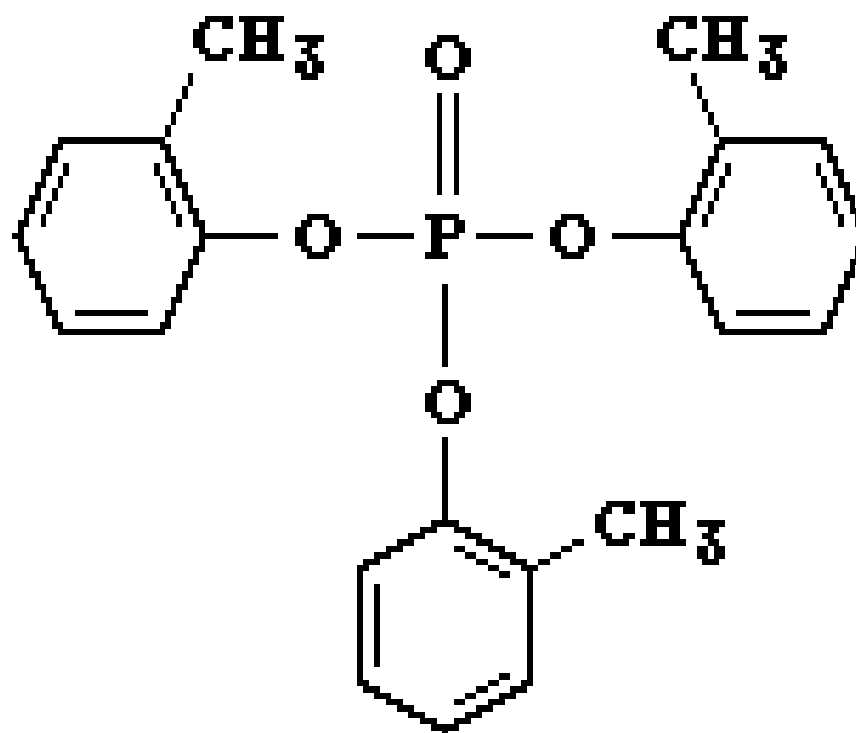
3%

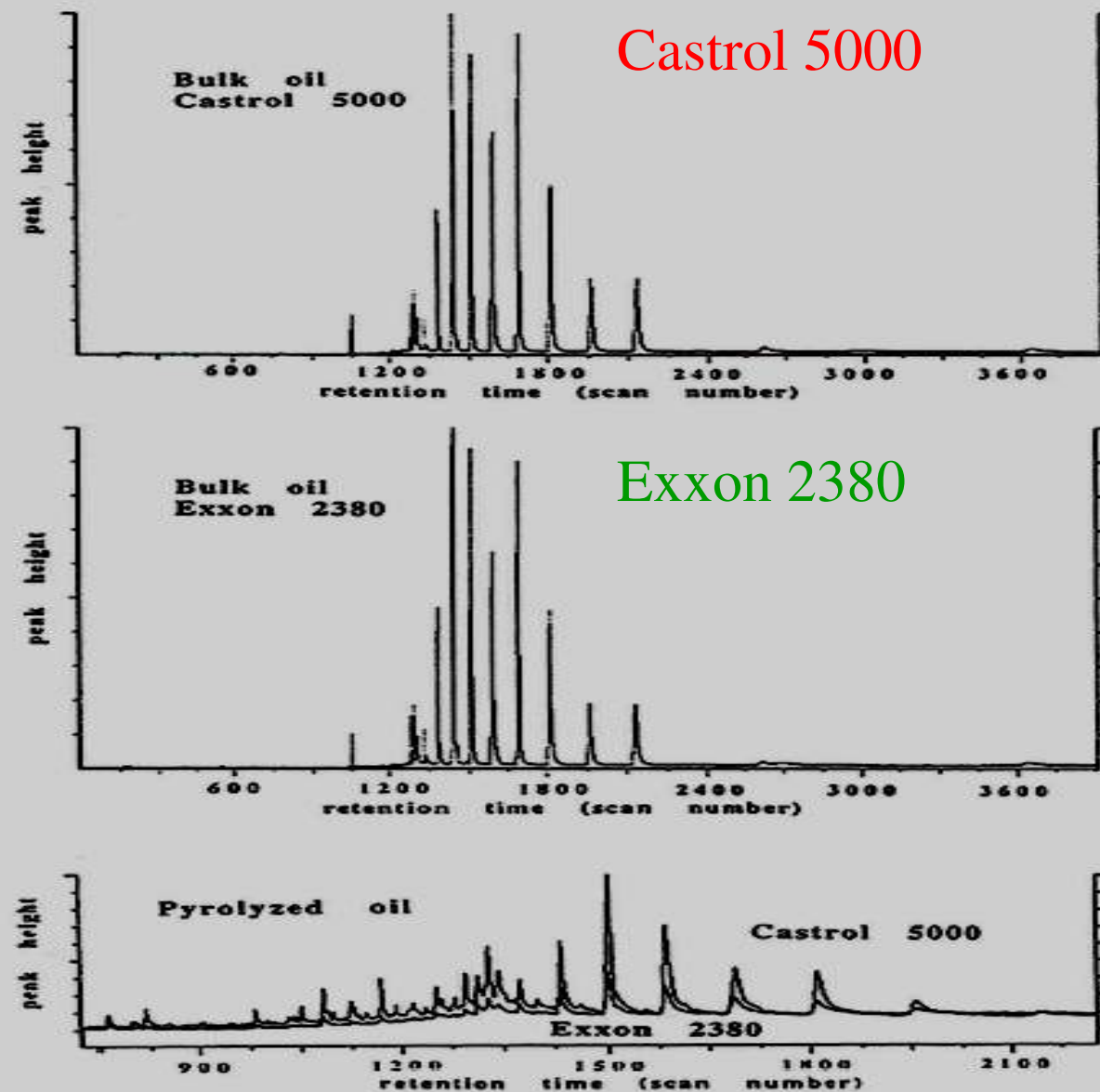
Tricresylfosfat (TCP)

10 isomerer

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

**Chemical structure:**





Castrol 5000

Exxon 2380

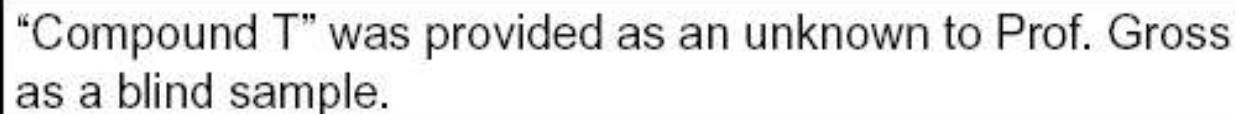
- MIL SPEC 23699  
Sammenligning av to  
oljer som møter  
samme spesifikasjon

Oppvarming 525 C

C. Van Netten and V. Leung  
Appl.OccEnv.Hyg  
Vol 15(3)277-283,2000

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

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





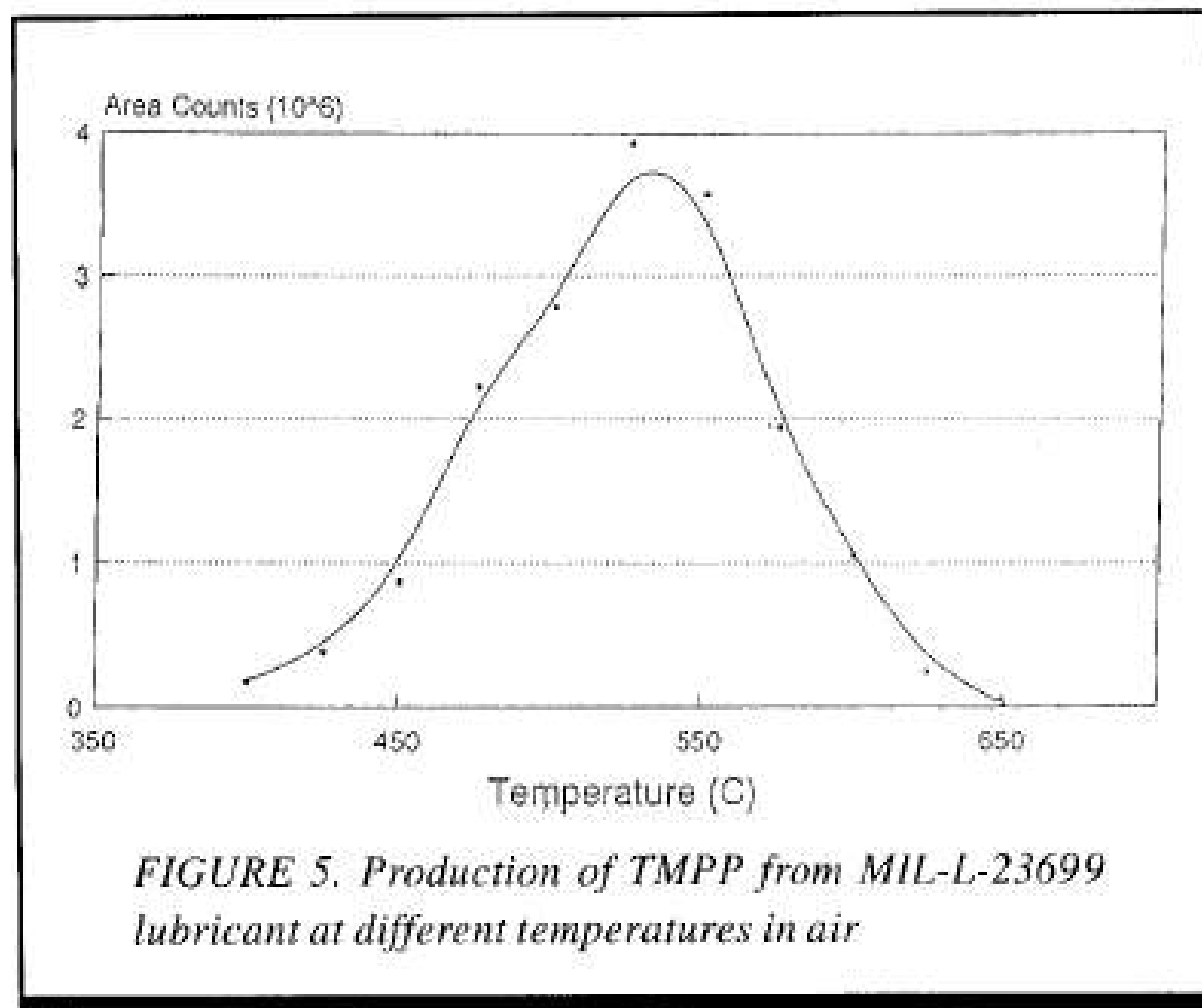
# EVALUATION OF SHIPBOARD FORMATION OF A NEUROTOXICANT (TRIMETHYLOLPROPANE PHOSPHATE) FROM THERMAL DECOMPOSITION OF SYNTHETIC AIRCRAFT ENGINE LUBRICANT

**J. Wyman<sup>a</sup>**  
**E. Pitzer<sup>b</sup>**  
**F. Williams<sup>c</sup>**  
**J. Rivera**  
**A. Durkin<sup>c</sup>**  
**J. Gehringer<sup>c\*</sup>**  
**P. Servé<sup>d</sup>**  
**D. von Minden**  
**D. Macys**

<sup>a</sup>Naval Medical Research Institute Detachment (Toxicology), Building 433, Area B, 2612 5th St., Wright-Patterson Air Force Base, OH 45433-7903; <sup>b</sup>Lubrication Branch, Aero Propulsion and Power Directorate, Wright Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OH; <sup>c</sup>Navy Technology Center for Safety and Survivability, Chemistry Division, Naval Research Laboratory, Washington, D.C.; <sup>d</sup>Chemistry Dept., Wright State University, Dayton, OH.

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

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



# BP Turbo Oil 25, 2197, 2380, 2389

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

---

Standard equipment:  
3 turbines for power generators  
2 turbines for pumps/compressors



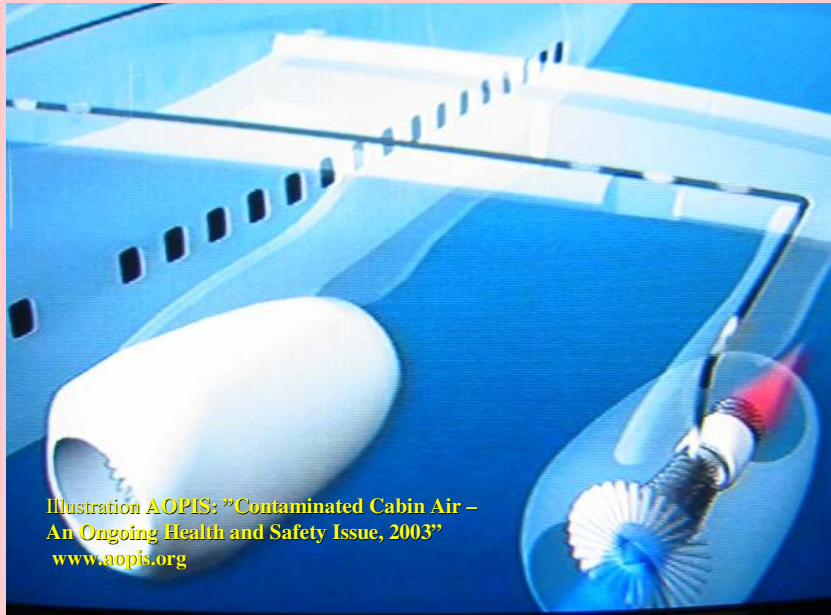


Exhaust pipes from turbines



# Same engines but different environment

Outside, cold air, high  
air flow



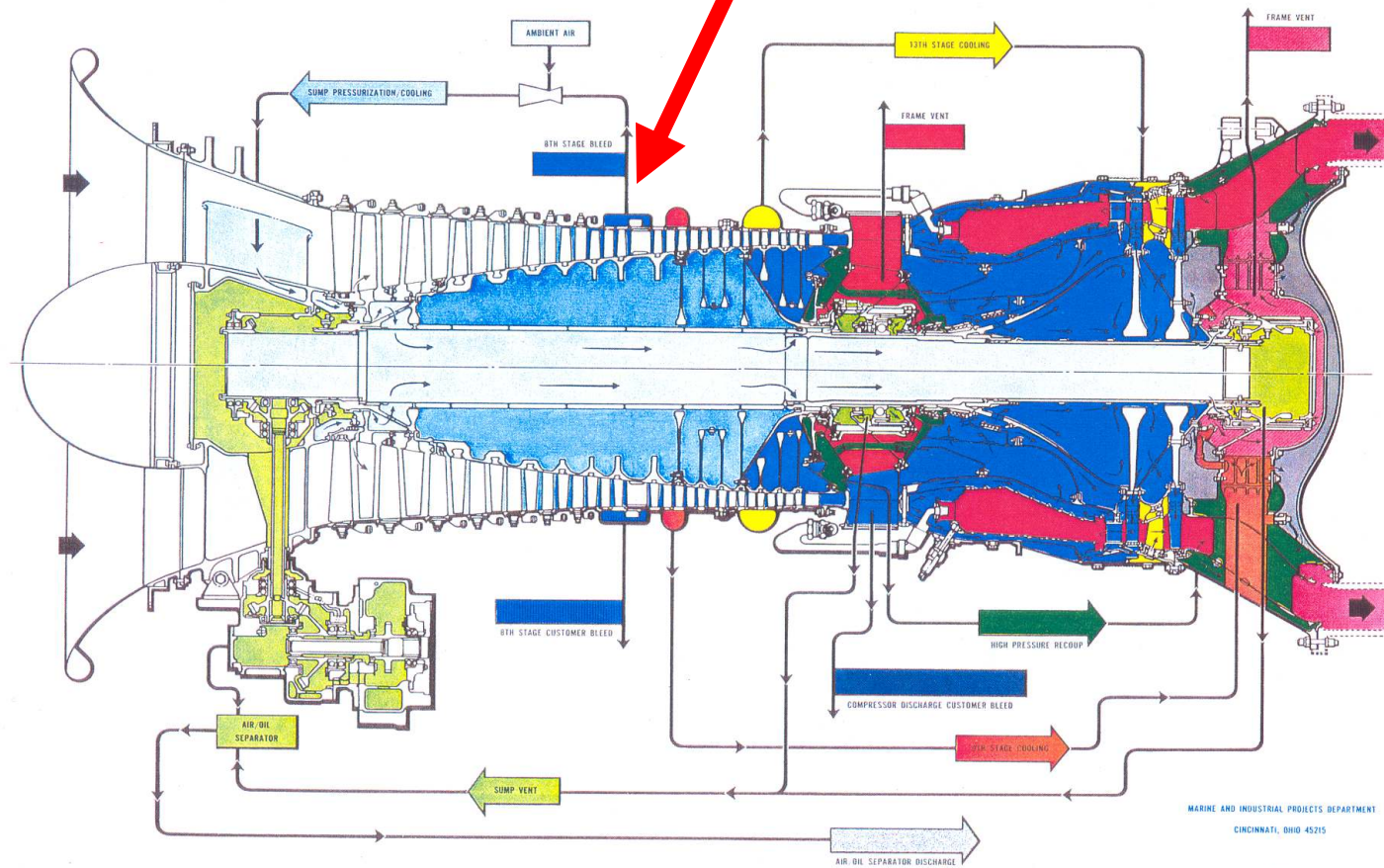
Indoor, "high temperature",  
limited airflow, running for more  
than 1000 hours without stopping.  
Much more tolerant to increased  
oil consumption and leakages





**Bleed air**

## LM2500 GAS GENERATOR AIRFLOW



### LEGEND:

- COMPRESSOR INLET
- SUMP PRESSURIZATION COOLING
- 8TH STAGE BLEED

- 8TH STAGE CUSTOMER BLEED
- 9TH STAGE BLEED
- 13TH STAGE BLEED

- COMPRESSOR DISCHARGE
- COMPRESSOR DISCHARGE CUSTOMER BLEED
- COMBUSTION EXHAUST GAS

- HIGH PRESSURE RECIRC
- TURBINE MID FRAME PURGE AIR
- COMPRESSOR REAR FRAME VENT

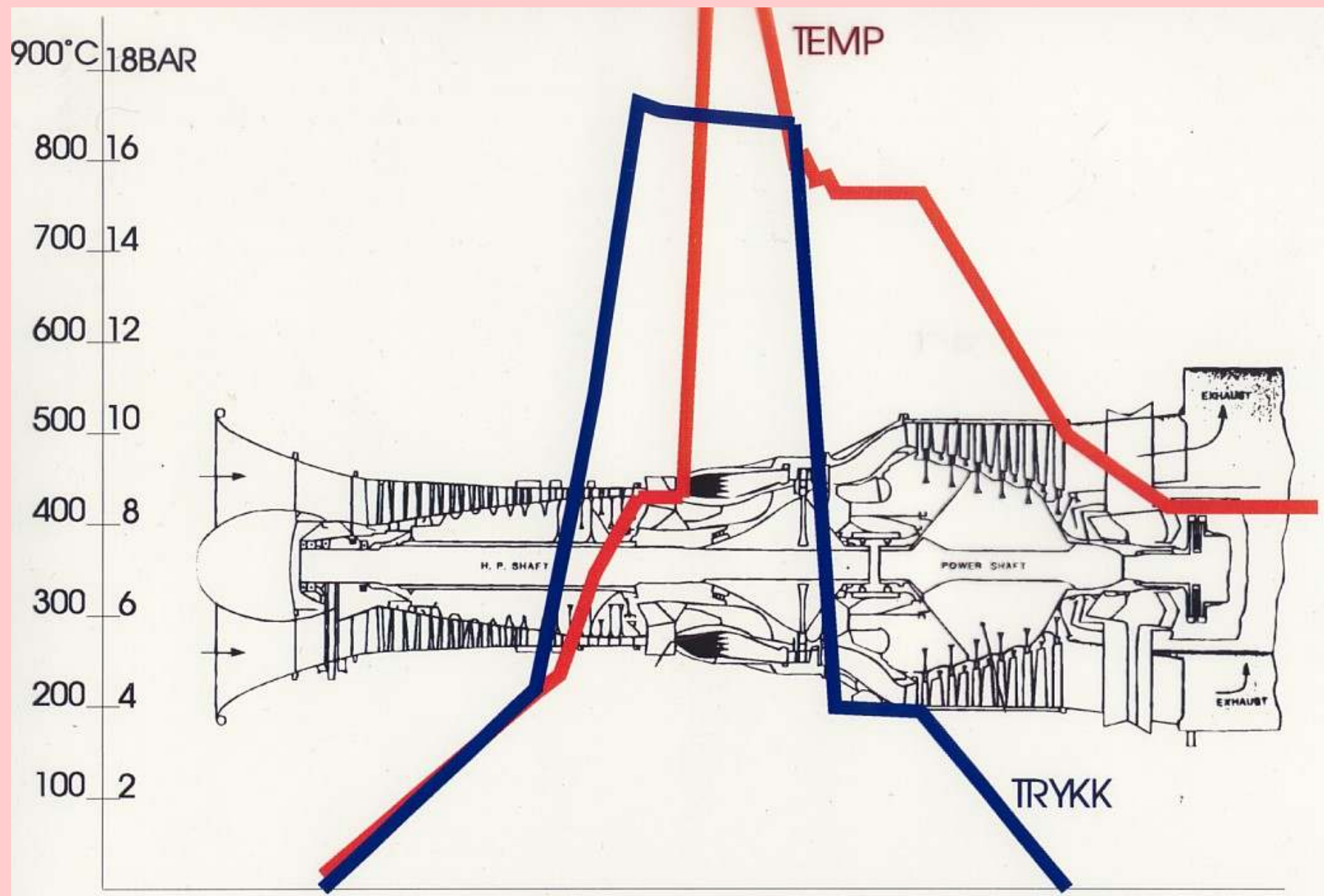
- TURBINE MID FRAME VENT
- SUMP VENT AIR

MARINE AND INDUSTRIAL PROJECTS DEPARTMENT  
CINCINNATI, OHIO 45215

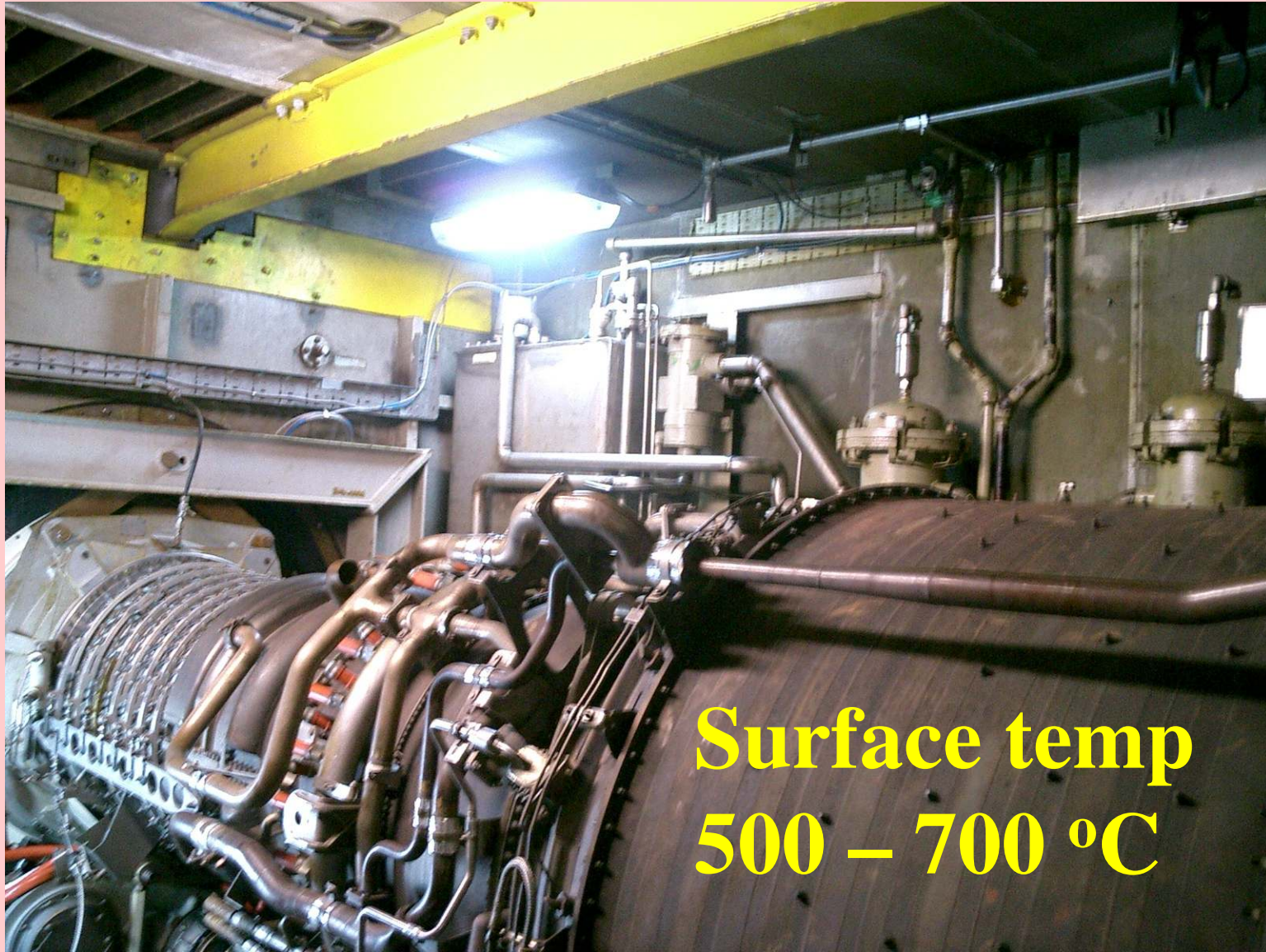
GENERAL ELECTRIC

AEG 2164  
NOVEMBER 1977



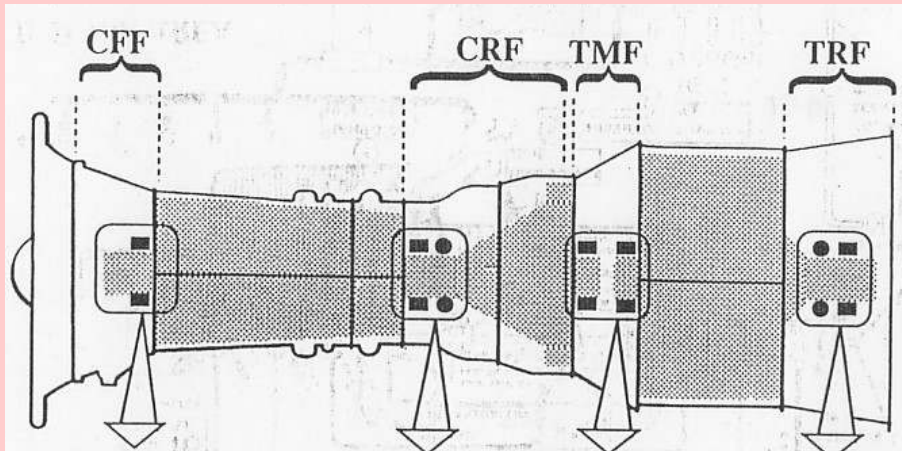
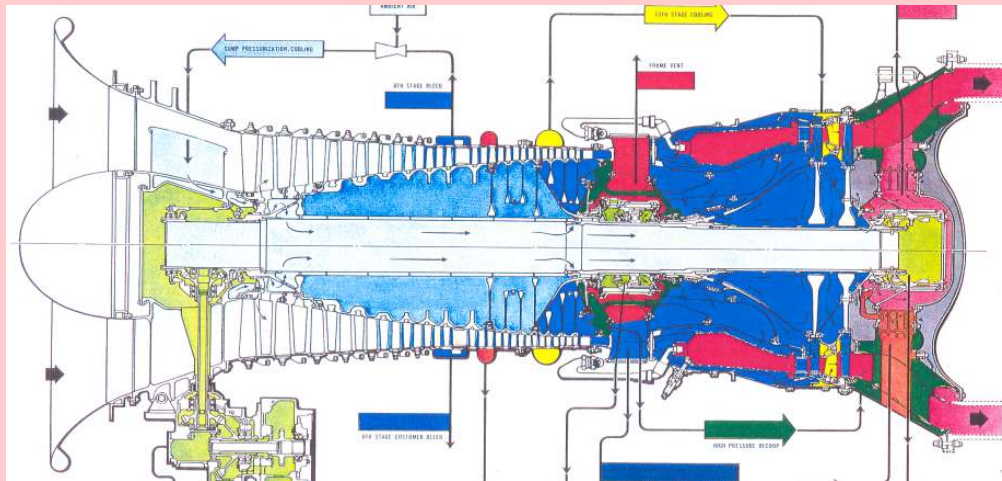
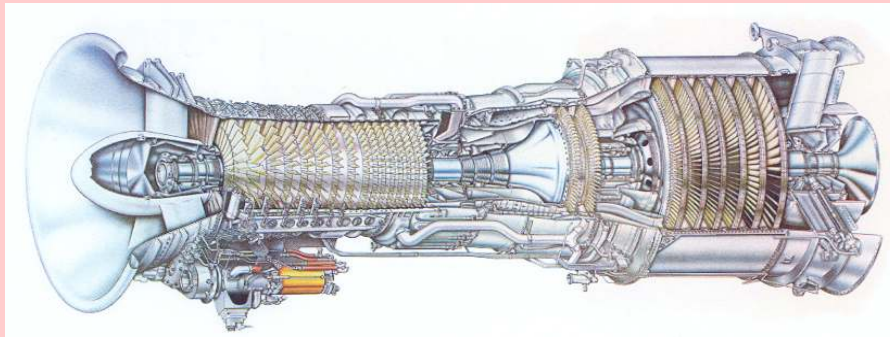


**Pressure and temperature through a LM2500**



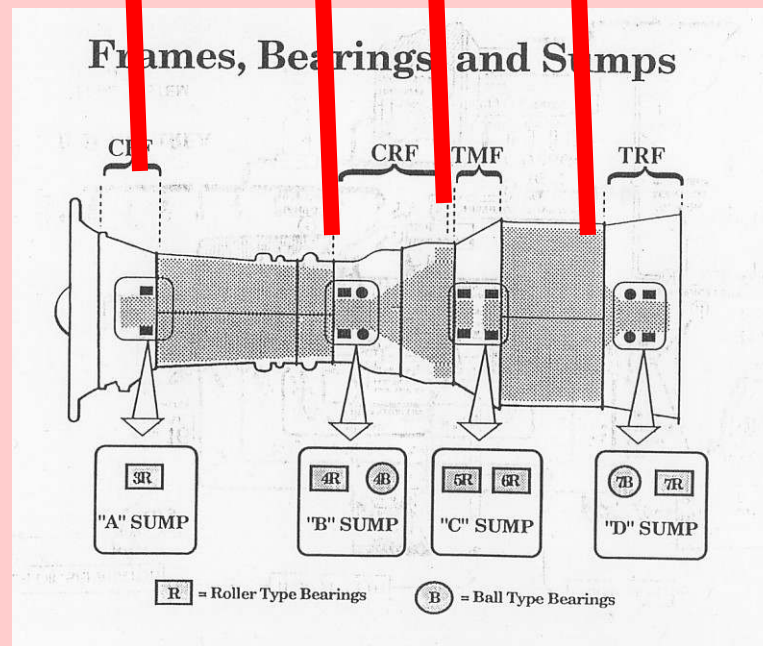
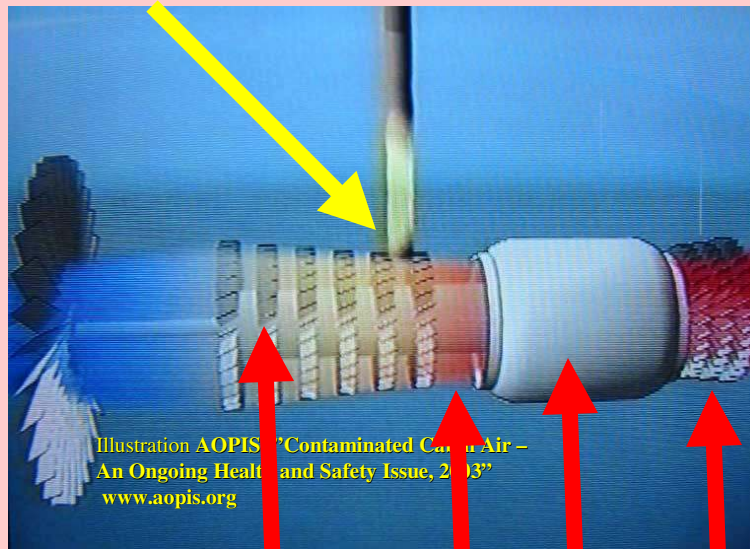
**Surface temp  
500 – 700 °C**





Turbinoljen  
skal både  
smøre og  
være  
kjøelmiddel

# BLEED AIR

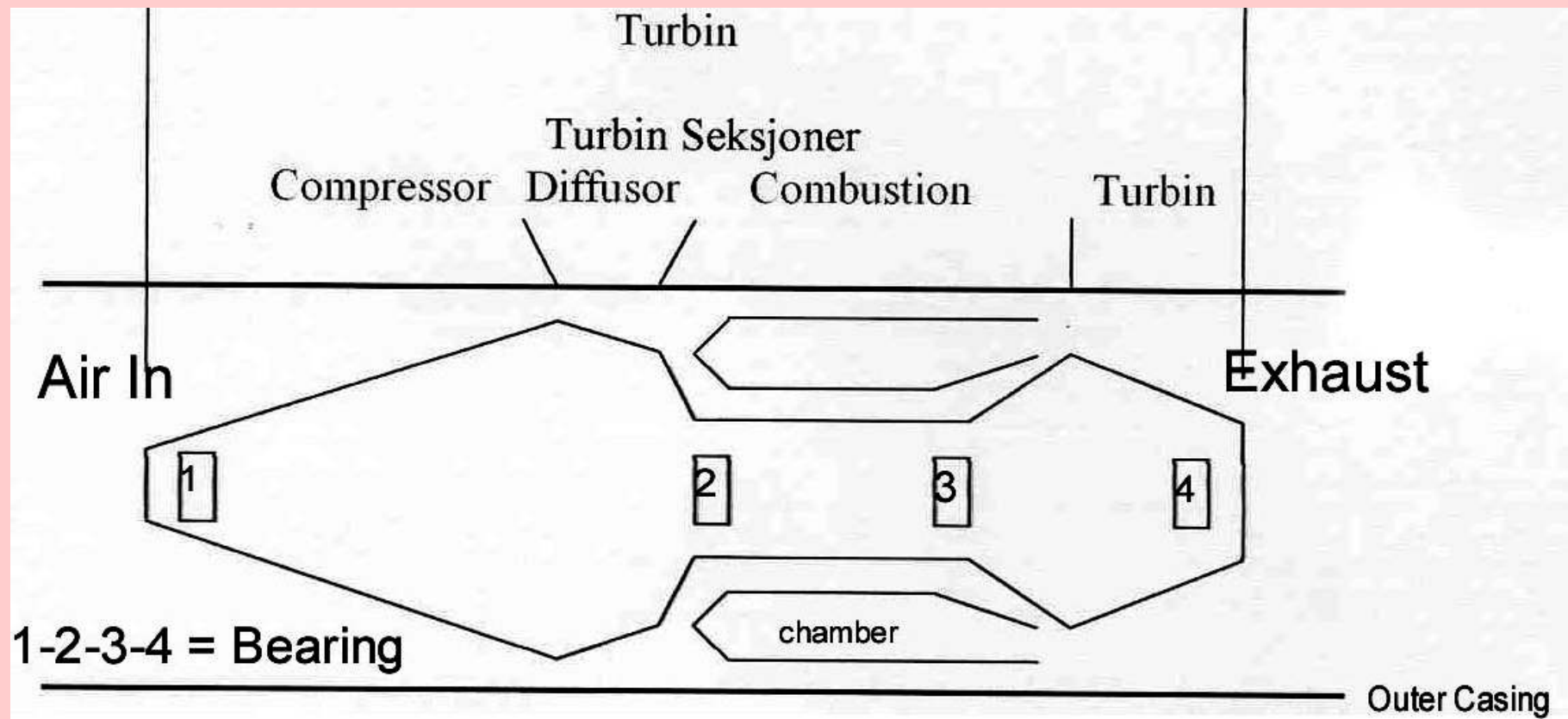


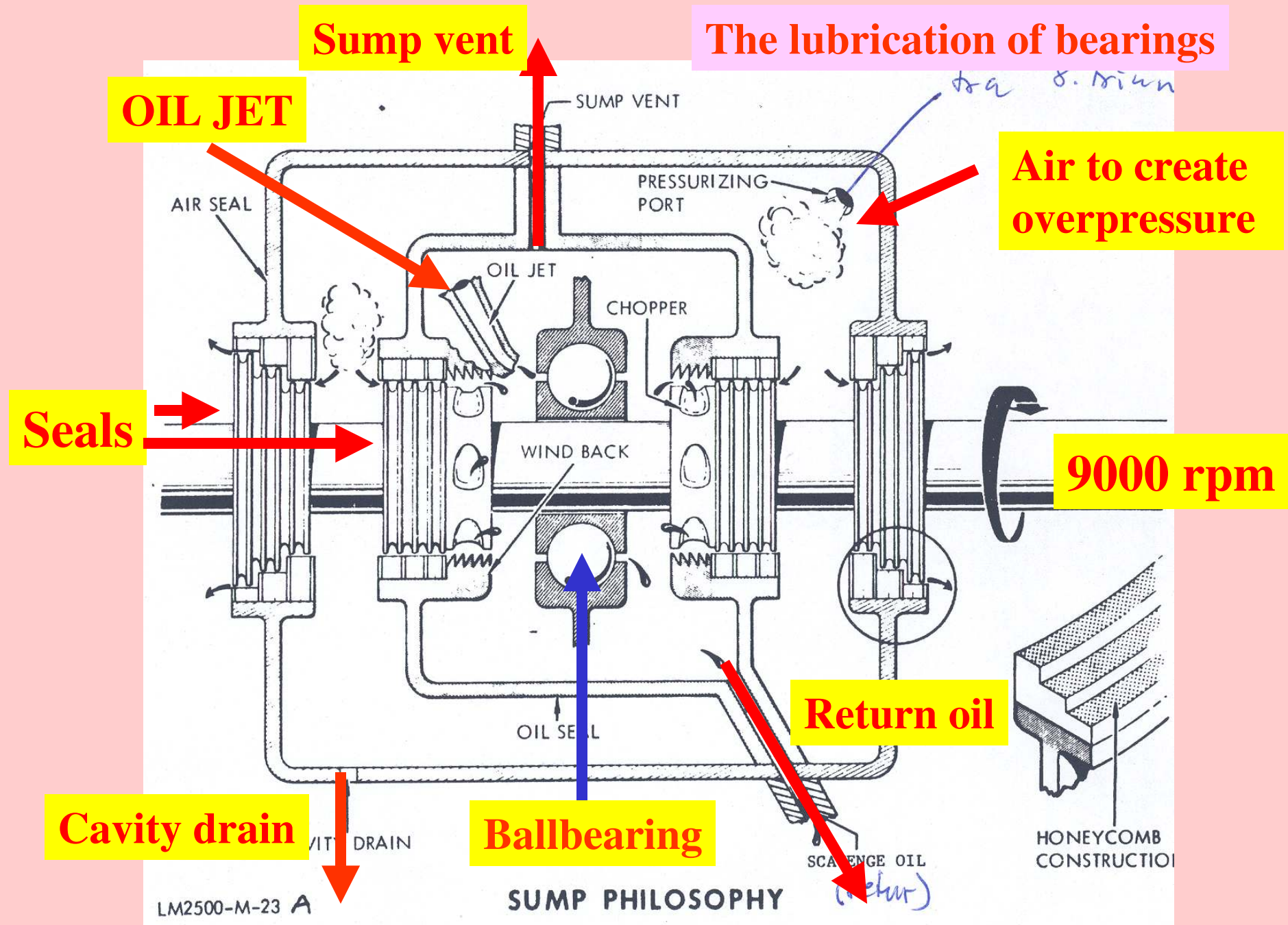
- **Bearings: The leaking points**
- On some offshore installations, the bleed air is used as instrument air and as breathing air for respiratory protection



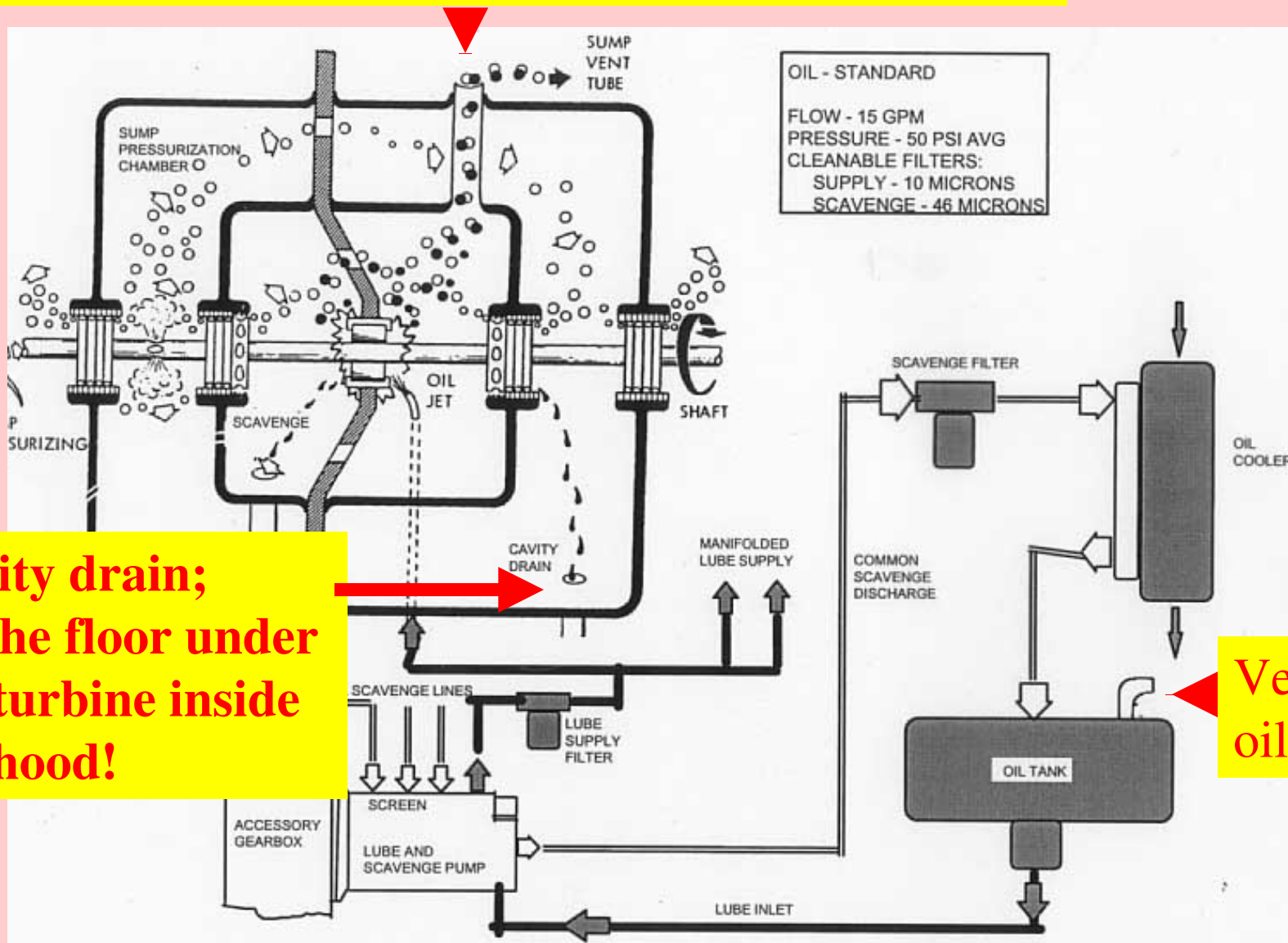
”The Sump Philosophy”

# Bearing #1, 2, 3, 4





## Sump vent into the exhaust. Earlier routed "out"



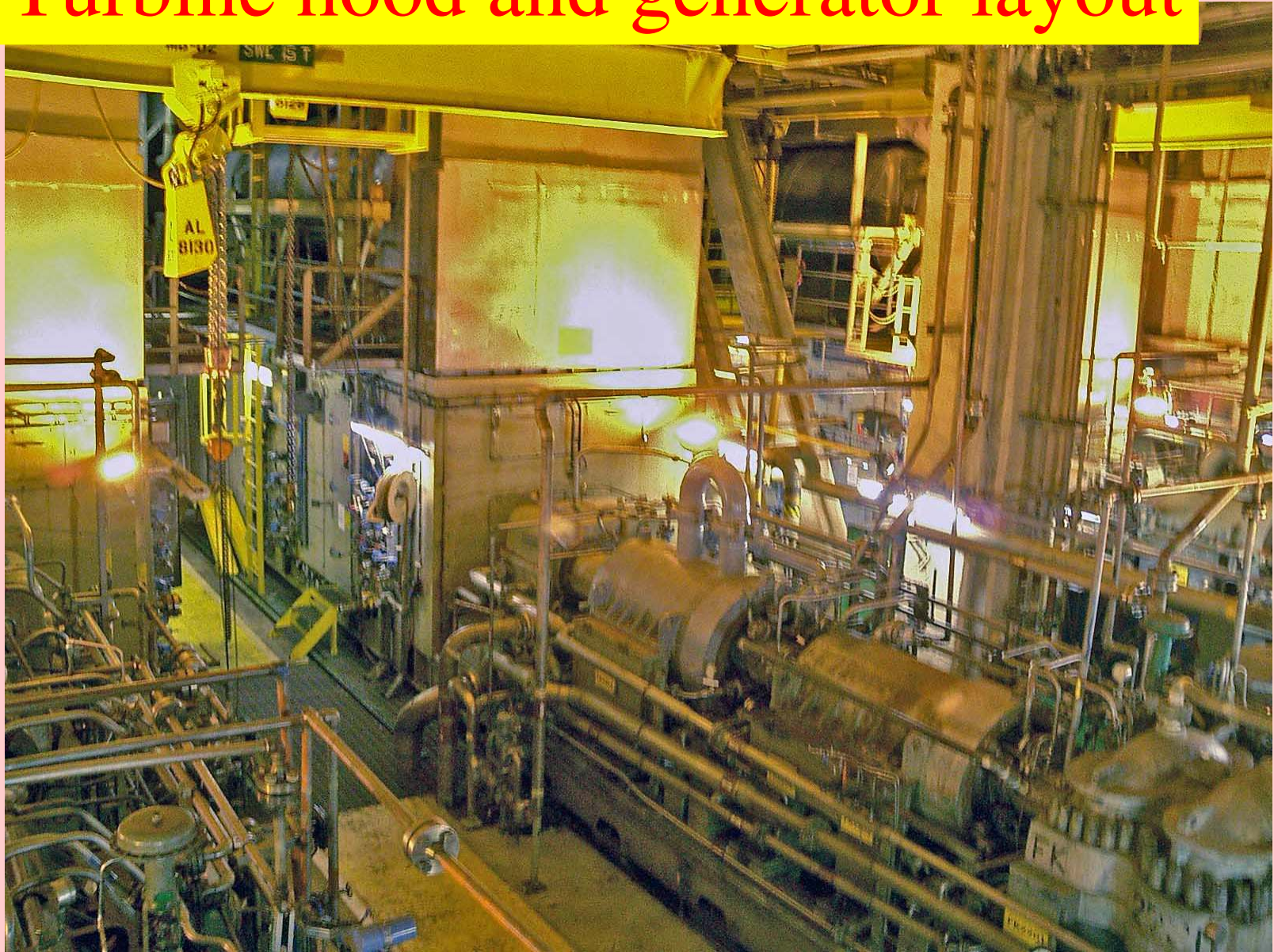
**Cavity drain;  
To the floor under  
the turbine inside  
the hood!**

**Vent  
oil tank**

**All seals leaks, but the amount varies**

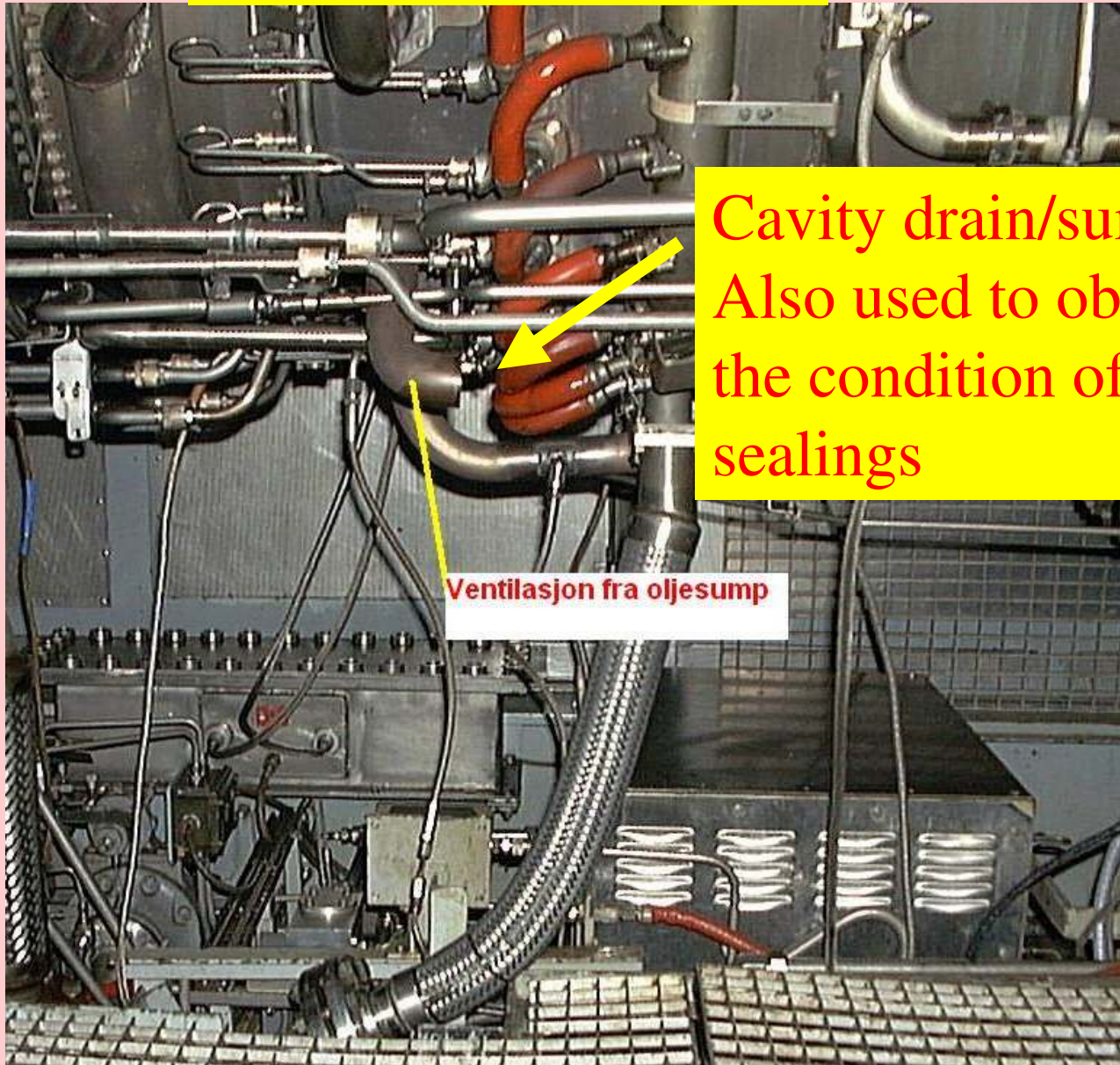


# Turbine hood and generator layout





## Inside the turbine hood

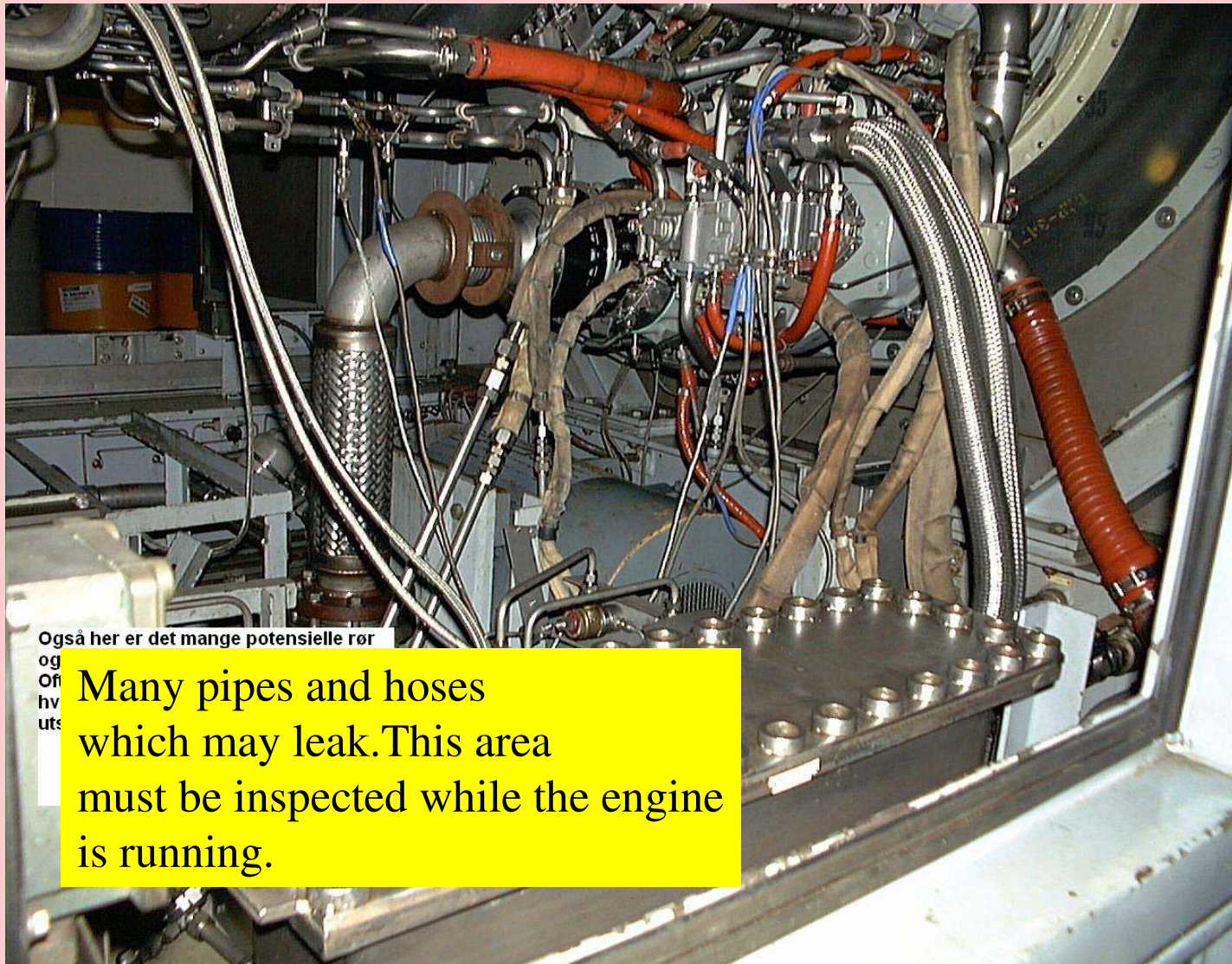


Cavity drain/sump vent  
Also used to observe  
the condition of the  
sealings

Ventilasjon fra oljesump



## Inside the turbine hood

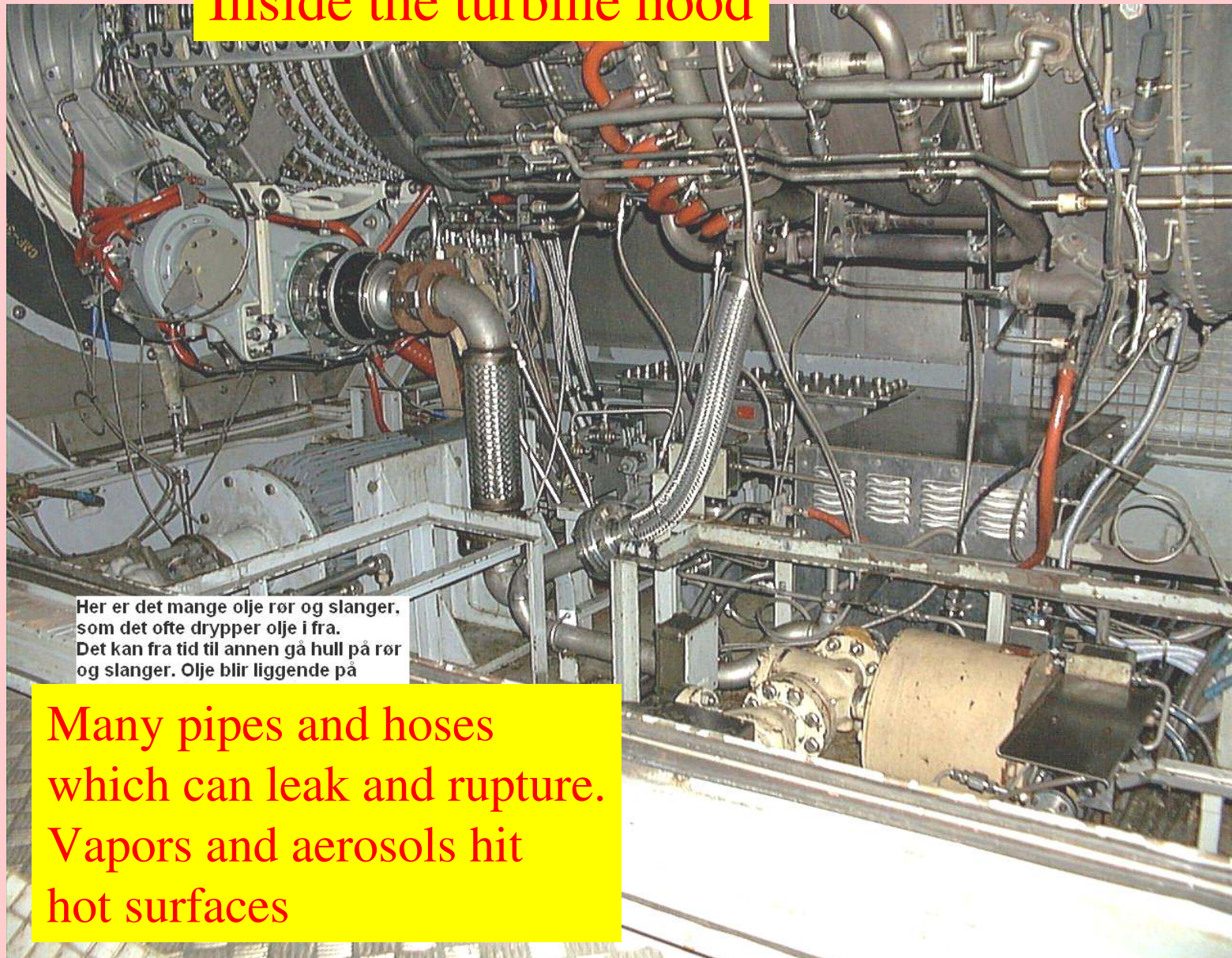


Også her er det mange potentielle rør  
og  
Of  
hv  
uts

Many pipes and hoses  
which may leak. This area  
must be inspected while the engine  
is running.



## Inside the turbine hood



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

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



Inside the turbine hood

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







The vacuum cleaner  
creates aerosols







Outside



# Thermal degradation of lube oil

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

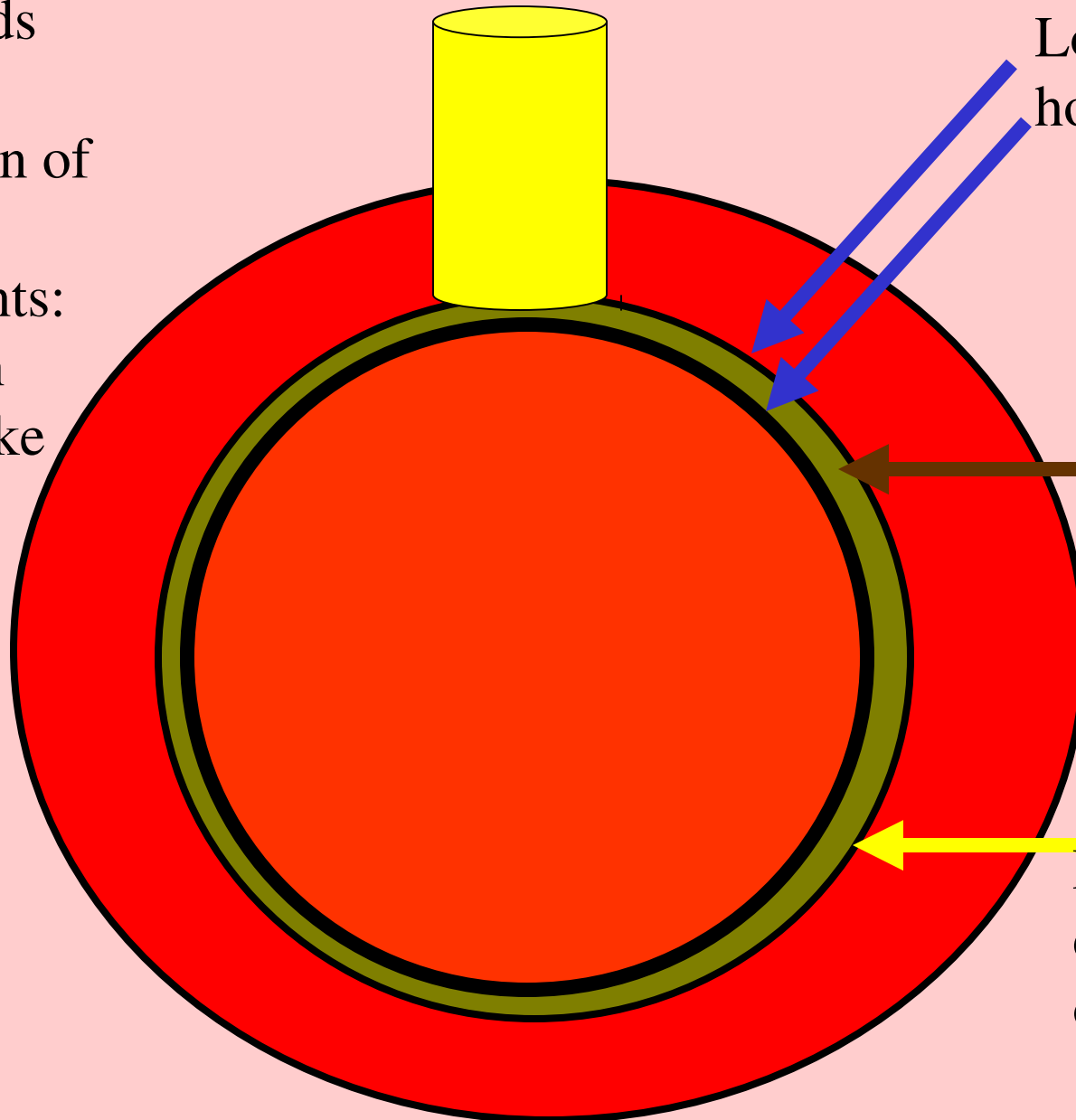
Volatile  
compounds  
from  
breakdown of  
oil  
components:  
Inhalation  
Skin uptake

Vent system

Locally, very  
hot surface

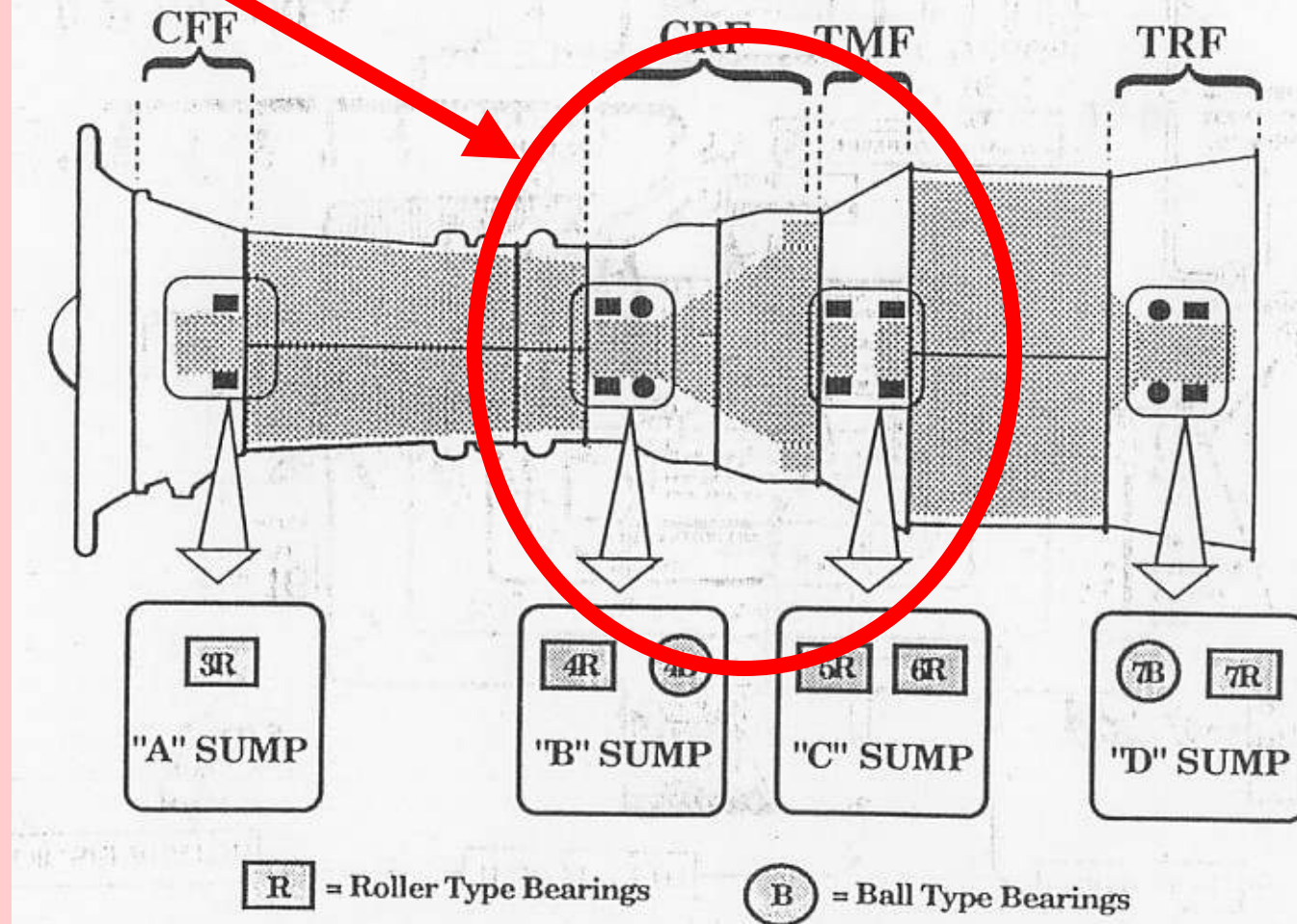
Lube oil

Local thermal  
degradation  
of lube oil

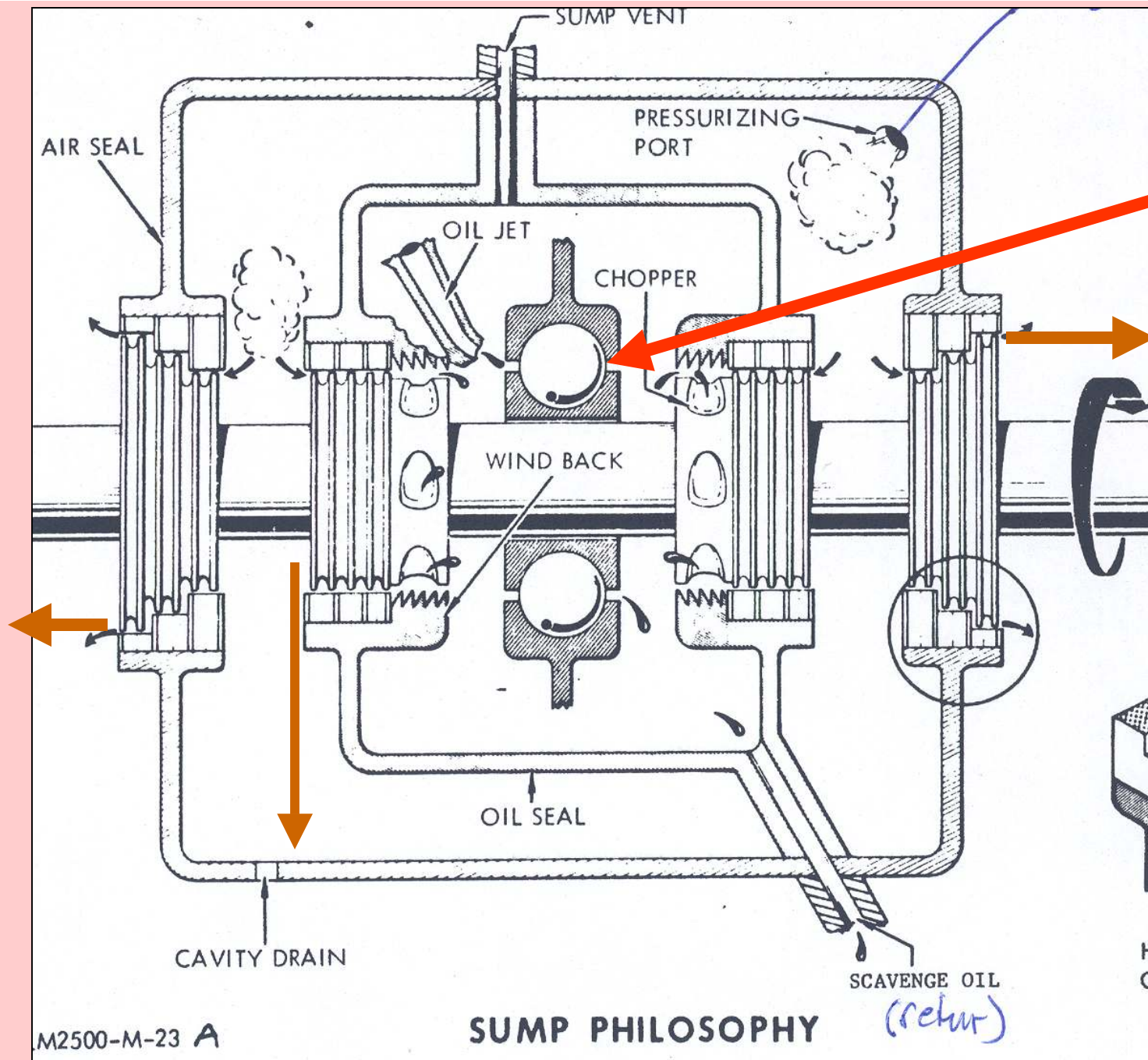


Hot zones

## Frames, Bearings, and Sumps







High  
temperature  
Friction  
pressure,

# Frykter ukjent yrk

## Harry (56) og tre kolleger ble ødelagt for livet

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

– Jeg våkner grytidlig hver morgen med en knusende hodepine. Hele venstre side av kroppen er nummen, sier Harry Stiegler Brevik. Han hadde sin siste arbeidsdag på Statfjord A-plattformen i Nordsjøen i 1987.

– Store mageproblemer førte dessuten til at jeg måtte fjerne rykktarmen for tre år siden. Dette har gitt meg kronisk diaré med relativt store plager som dehydrering og utmatelse, sier han. Siden 1992 har Brevik kjempet en ensom kamp for å få godkjent sin og kollegers helsestand som en yrkessykdom. Foreløpig til ingen nytte.

### Krever helsekartlegging

Nå vil både fagforeningen og bedriftshelsetjenesten kartlegge problemet for å finne ut om man kan stå overfor en hittil ikke akseptert yrkessykdom i Norge som gir seg utslag i store neurologiske seinskader.

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

Stoffene er tilsatt oljene for å gi dem spesielle smørende, temperaturbestandige og brannhemmende egenskaper.

– Vi har misstanke om at det kan være en sammenheng mellom disse stoffene og flere tilfeller av blant annet neurologiske skader hos flymannskap og offshoreansatte. Også andre yrkesgrupper som befatter seg med disse oljene kan være utsatt, sier yrkeshygieniker Halvor Erikstein i Oljearbeidernes Fellessammenslutning (OFS).

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

### Sårbart nervesystem

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

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

### Fikk MS-diagnose

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

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



Dagbladet 6. april.



Dagbladet 7. april.

### FAKTA

#### Organofosfater

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

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

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



### TIPS OSS

Asle Hansen  
ash@dagbladet.no  
tlf. 91 60 04 40

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

sire av de fire er diagnostisert som MS-pasienter.

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

Også han er fullstendig arbeidsufør og slirer med dobbeltsyn, vanskeligheter med å gå og lammelser i armer og bein.

### Fikk 100 000 av Statoil

Hosten 2002 hadde yrkeshygieniker Halvor Erikstein i OFS et møte med bedriftslege Reidunn Ulland von Brandis i Statoil om eksponering for organofosfater kunne ha betydning for de skadde. Statoil har ikke vurdert denne type kjemiske forbindelser.

En måned seinere sendte Statoil et brev til Brevik om at de vil gi ham «en kompensasjon for utlegg og tidsforbruk» han har hatt i sin årelange kamp. Han fikk 100 000 kroner, og Statoil «anser selve saken som ferdig behandlet».

### Grundige undersøkelser

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



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

beidet, men på tross av grundige undersøkelser har det ikke vært mulig å påvise en slik sammenheng. Dette er grunnen til at for-gjengene i bedriftshelsetjenesten ikke meldte saken til Oljedirektoratet, mener hun.

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

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

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



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



# The 24 hours exposure

## Other sources for organophosphorous compounds

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

AL/OE-TR-1997-0090



## UNITED STATES AIR FORCE ARMSTRONG LABORATORY

### INHALATION TOXICITY OF VAPOR PHASE LUBRICANTS

John Lipscomb

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

Merry Walsh  
Daniel Caldwell  
Latha Narayanan

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

October 1995

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

Approved for public release; distribution is unlimited.



15. april 2003

# Bush livredd giftolje-terror

Norske oljearbeidere  
bestilte en rapport  
fra amerikanerne om  
giftoljer. De fikk av-  
slag, fordi rapporten  
kan være «potensiell  
hjelp for terroris-  
ter».

Tekst: Asle Hansen  
ashe@dagbladet.no

Etter Dagbladets avsløringer om  
giftige organofosforer i turbin- og  
hydraulikkoljer, ønsket en tillits-  
valgt i flybransjen å få tilsendt en  
amerikansk rapport om hvilke  
skadelige gasser  
som oppstår når  
giftstoffene  
brytes ned un-  
der oppvar-  
ming. I rein ter-  
rorfrykt synes  
ikke president  
Bush at opplys-  
ninger om orga-  
nofosforer bør  
leses av menig-  
mann.



SA STOPP:  
President George  
W. Bush

#### Terrorfrykt

Den tillitsvalgte  
i flybransjen  
forsøkte å få tak  
i rapporten  
gjennom yrkes-  
hygieniker Hal-  
vor Eriksen i  
Oljearbeidernes  
Fellesammen-  
slutning (OFS).

Da han foreslo å bestille rappor-  
ten «Inhalation Toxicity of Vapor  
Phase Lubricants» kom dette sva-  
ret fra amerikanske myndigheter.  
«Vi takker for din bestilling  
av denne regjeringsrapporten  
gjennom Storming Media.  
Desverre har Bush-administ-  
rasjonen trukket tilbake of-  
fentlig distribusjon av visse  
rapporter som har å gjøre med  
massedødsleilighetsvåpen, ter-  
rorisme og saker som kan være  
til hjelp for terrorister. Rap-  
porten du bestilte har tydelig-  
vis blitt vurdert til å være po-  
tensiell hjelp for terrorister.»

#### - Nervegasser

Bush-administrasjonen vet hvor  
farlig de giftige organofosforene  
kan være for mennesker. Det vet  
også Halvor Eriksen.

- Ved kraftig oppvarming av  
disse stoffene utvikles kjemiske  
forbindelser som virker som  
nervegasser tilsvarende dem  
som er utviklet for kjemisk  
krigføring, påpeker han.

Eriksen synes likevel det var  
en spesiell opplevelse at Bush-ad-  
ministrasjonen stoppet utleverin-  
gen av forskningsmateriale.

- Man kan jo bli paranoid av  
mindre. Kanskje blir jeg nå holdt  
under oppsikt som en potensiell  
terrorist, sier Eriksen leende.



BLE STOPPET:  
Yrkeshygieniker  
Halvor Eriksen

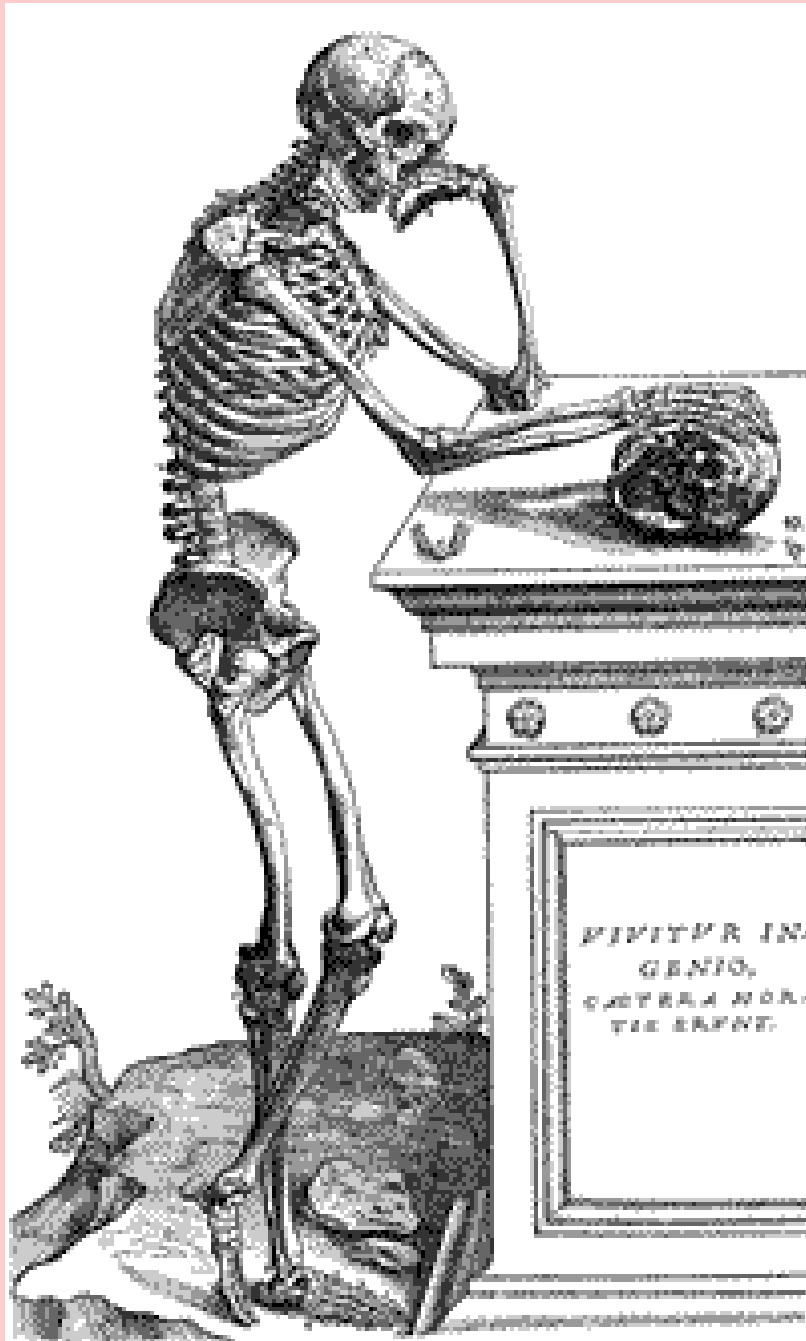


**13. ABSTRACT** *(Maximum 200 words)*

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

**14. SUBJECT TERMS**

**15. NUMBER OF PAGES**



The absence of  
proof is not  
proof of  
absence