



Rapport från Yrkes- och miljömedicin nr 81

Exponering i tandvårdsmiljö för flyktiga akrylater

Stig Hagberg, 1:e yrkeshygieniker
Göran Ljungkvist, 1:e kemist
Lars Barregård, docent, överläkare

Yrkes- och miljömedicin, Sahlgrenska Universitetssjukhuset, Göteborg

Harriet Andreasson, leg tandläkare, doktorand
Ulf Örtengren, leg tandläkare, odont dr
Stig Karlsson, professor (projektledare)

Odontologiska fakulteten, Göteborgs Universitet

Göteborg, november 2000

ISBN 91-7876-080-1
ISSN 0282-2199

Yrkes- och miljömedicin

S:t Sigfridsgatan 85
412 66 Göteborg

Telefon
Telefax
E-post
Hemsida

031 – 335 48 98
031 – 40 97 28
yrkesmedicin@ymk.gu.se
www.ymk.gu.se

Innehållsförteckning

Bakgrund	4
Metoder.....	6
Förberedande studier av arbetsätt och produkter för bedömning av potentiell exponering	6
Utprovning av provtagnings- och analysmetod.....	6
Urval och mätningar	7
Dataanalyser	8
Resultat	9
Diskussion	11
Referenser.....	13

Bakgrund

Monomera akrylater är ofta reaktiva och polymeriseras under inverkan av ljus, värme eller katalysatorer. De används inom plastindustrin för tillverkning av akrylplast och i en del andra sammanhang, metylmetakrylat (MMA) t.ex. för golvbeläggning och bencement samt vid tillverkning av tandproteser.

Det är känt från industriella miljöer och tandteknikerarbete att flyktiga akrylater, t.ex. metylmetakrylat och cyanoakrylater kan orsaka slemhinneirritation och astma (1-3). I en svensk fall-kontroll-studie i en population boende i Västsverige, sågs också en association mellan astma och yrkesmässig akrylatexponering (4).

Tandvårdspersonal är den största grupp i Sverige som yrkesmässigt exponeras för akrylater. I stället för amalgam används kompositmaterial som tandfyllnadsmaterial. Dessa material innehåller prepolymerer, stora molekyler med mycket låg flyktighet. För att sänka viskositeten hos prepolymererna används mer lågmolekylära akrylater som exempelvis trietylenglykol-dimetakrylat (TREGDMA). För att få en tät bindning mellan tand och komposit används bonding (primer/adhesiv) mellan tand och komposit. Bonding är lågviskös och innehåller flyktiga akrylater som 2-hydroxietylmetakrylat (HEMA) och ibland MMA som förorening, samt den mindre flyktiga TREGDMA. Både kompositmaterial och bonding härdas efter applikation, oftast med ljus.

Att exponering för akrylatmonomerer inom tandvården kan orsaka allergiska kontakt-eksem har varit känt länge (5-6). Under 1990-talet publicerades också de första fall-rapporterna av astma hos tandvårdspersonal, där man misstänker akrylatexponering som orsak (7). Studien utgick från det finska Arbetsmiljöinstitutet, där man under 1992-1997 hos sex tandläkare och sex tandsköterskor diagnosticerade akrylatorsakad lufvägs-sjukdom, astma hos nio och rinit eller laryngit hos de andra tre. Astmadiagnosen ställdes enligt sedvanliga kriterier efter klinisk undersökning, som även inkluderade specifik provokation i kammare med akrylater, oftast i form av bonding.

I industriella miljöer eller vid tillverkning av bencement eller tandproteser har rapporterats exponeringsnivåer av MMA från ungefär 5 till 2500 mg/m³ (8). Det hygieniska

gränsvärdet i arbetsmiljön är 200 mg/m^3 , baserat framför allt på risk för slemhinneirritation. De mängder flyktiga akrylater som hanteras vid användning som tandfyllningsmaterial är emellertid små. Ingen kunskap finns om exponeringen i denna miljö, då mätdata saknas.

Syftet med projektet var att studera tandvårdspersonalens exponering för flyktiga akrylater för att kunna värdera risken för astma och andra effekter på luftvägarna.

Metoder

Förberedande studier av arbetssätt och produkter för bedömning av potentiell exponering

I ett första steg gjordes en yrkeshygienisk genomgång av arbetssätt och produkter som används. Bonding bedömdes vara den dominerande källan till flyktiga akrylater. Bonding förvaras i små plastflaskor (cirka 5 ml) med pip. Tandsköterskan påför bonding på en liten borste, en så kallad "quickstick". Tandläkaren applicerar bondingen på ytorna i den urborrade och etsade tanden. För att föra ut bonding i alla porer och för att de flyktiga komponenterna ska avgå används tryckluft ("blästring"). Vanligast är att bondingen ljushärdas men även varianter med kemisk härdning förekommer. Efter härdning av bonding appliceras kompositen. Den levereras i ampuller med pip som appliceras i en speciell spruta med vilken kompositen spritsas ned i tanden. Formning utförs med olika verktyg. Hela proceduren tar någon eller några minuter. Överskott av bonding och använd quickstick belyses oftast av tandsköterskan innan det kastas i något för ändamålet avsett kärl. Bonding innehåller som nämnts flyktiga akrylater som HEMA, MMA samt den mindre flyktiga TREGDMA. Den senare ingår också i kompositen. Med hänsyn till ångtrycket bedömdes att exponeringsnivåerna av HEMA och MMA bör vara klart högre än av TREGDMA.

Utprovning av provtagnings- och analysmetod

Preliminära provtagningsserier och analysförsök gjordes med traditionell provtagningsmetod, d.v.s. med kolrör. Försöken visade dock att kolrör ej kunde användas för de låga halter som det var frågan om. I stället valdes en annan adsorbent, Tenax (Tenax TA 60/80 mesh), som ger högre känslighet.

Analysmetoden bygger på termisk desorption och gaskromatografi. Akrylaterna släpper från adsorbenten vid upphettning till 250°C i en ATD (Perkin Elmer Automatic Thermal Desorber, ATD 400). Från ATD-ugnen förs akrylaterna av en inertgas (helium) till en kylfälla (-25°C) där de kondenseras och koncentreras under 3 minuter. Fällan värms därefter upp med 40°C/sekund till 200°C. Provet leds därefter in på kolonnen i

gaskromatografen. Vid förförsök testades olika kolonner. På grund av interferensproblem visade det sig att två olika kolonner måste användas för analyserna av MMA respektive HEMA. Det komplicerar mätningen (dubbla pumpar och Tenaxrör) och analysen (kolonnbyte mellan analyserna av MMA respektive HEMA).

För analys av MMA används en opolär dimetylsiloxankolonn (IdW DBI, 60 m, 0.25 mm i.d., 1 µm fastjocklek). Temperaturprogrammet som användes var 50°C i 3 min, därefter 2°C/min till 80°C, sedan 30°C/min till 225°C och denna temperatur i 5 min. Retentionstiden för MMA var cirka 15 min.

För analys av HEMA har en mer polär polyetylenglykolklädd kolonn (Alltech Superox 20M, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.2 µm fastjocklek) använts med temperaturprogrammeringen 50°C i 5 min, därefter 30°C/min till 140°C i 7 min, sedan 30°C/min till 225°C och denna temperatur i 10 min. Retentionstiden för HEMA var 11,8 minuter.

Akrylaterna har detekterats med en flamjonisationsdetektor.

Vi har kvantifierat MMA ned till 0.3 ng och HEMA till 1 ng. Det innebar med använda flöden och luftvolymmer för heldagsmätningarna cirka 0.06 µg/m³ för MMA och 0.2 µg/m³ för HEMA. För korttidsmätningarna motsvarar det 0.2 – 0.6 µg/m³ för MMA och 0.5 – 2 µg/m³ för HEMA.

Urval och mätningar

Mätningar utfördes på fem olika folktandvårdskliniker i Göteborg, vilka valdes slumpvis (lottning) bland samtliga 23 kliniker. Tandvårdsklinikerna varierade något i storlek, hade 5-9 behandlingsrum och ungefär lika många tandläkare som behandlingsrum. Samtliga behandlingsrum var försedda med fläktstyrd till- och frånluft. Ett stort antal tandläkare arbetade deltid. Exponeringsmätningar utfördes på dem som arbetade heltid för att erhålla en genomsnittsexponering under en hel arbetsdag. Vid två av klinikerna gjorde även tandhygienisten fyllningar. Mätningar gjordes på 10 tandläkare, 9 tandköterskor och 2 tandhygienister, sammanlagt vid de fem klinikerna 21 personburna

heldagsmätningar under slumpvis valda arbetsdagar. Dessa gjordes med personburna pumpar (Gilair) med Tenaxrören fästa i andningszonen. Pumparna har varit kalibrerade och inställda på ett flöde mellan 9 och 12 ml/min. Som nämnts ovan användes två pumpar med var sitt rör placerade intill varandra, ett för provtagning och analys av HEMA och ett annat för MMA.

Dessutom gjordes 35 mätningar under tandfyllningsmoment. För att med liten arbetsinsats kunna göra fler korttidsmätningar gjordes även 11 sådana vid tandfyllningsmoment på Odontologiska kliniken. Vid korttidsmätningarna startades mätningen när tandsköterskan öppnade bondingflaskan och avslutades när hon härdat eller kastat bort överskott av bonding och quickstick. Om flera fyllningar ska göras sker urborrningen av flera tänder, innan fyllningarna sedan göres i en följd, dock med etsning av varje kavitet före fyllningen. Korttidsmätningarna kan därför omfatta fyllning av en eller flera tänder och provtagningstid därmed variera. Vid dessa hölls provtagaren i andningszonen. Pumparna var nu inställda på ett flöde av 90 - 120 ml/min.

Dataanalyser

Då mätresultaten var skevt fördelade har medianer med 95-procentiga konfidensintervall (95 % KI) använts som huvudmått för att beskriva exponeringen på gruppnivå. För jämförelser mellan korttidsmätningar och heldagsexponering, som utgörs av tidsvägt medelvärde, har aritmetiska medelvärden använts. Vid medelvärdesberäkningar har för värden under kvantifieringsgränsen, använts denna gräns dividerad med $\sqrt{2}$.

Resultat

Resultat för heldagsmätningarna av HEMA och MMA framgår av tabell 1 och 2. Dagsmedelxponeringen (n=21) var för HEMA 1 – 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (median 2.9; 95 % KI 1.5 - 4.2) och för MMA < 0.1 - 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (median 0.3; 95 % KI 0.1 – 1.5). Medianvärdet för HEMA var för tandläkare 2.5 och för tandsköterskor 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ och medianvärdet för MMA var för tandläkare 0.8 och för tandsköterskor 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ej statistiskt signifikanta skillnader). En klinik (C) hade högre HEMA-nivåer (median 8.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) än övriga.

Tabell 1. Exponering för HEMA och MMA vid heldagsmätningar på 21 personer vid fem olika folktandvårdsmottagningar. A,B,C,D och E anger olika tandvårdskliniker. Tl är tandläkare, Ts tandsköterska och Th tandhygienist.

Klinik	Yrkeskategori	HEMA i $\mu\text{g}/\text{m}^3$	MMA i $\mu\text{g}/\text{m}^3$
A	Tl	4,2	<0,1
A	Tl	2,9	12
A	Ts	2,9	2,9
A	Ts	3,0	<0,1
B	Tl	1,6	1,6
B	Tl	3,8	1,1
B	Ts	2,1	1,5
B	Ts	3,2	1,3
B	Th	1,5	0,9
C	Tl	8,9	0,3
C	Tl	6,9	0,4
C	Ts	7,8	0,3
C	Ts	12	0,3
C	Th	15	0,3
D	Tl	1,1	13
D	Tl	1,3	0,1
D	Tl	1,4	0,1
D	Ts	1,3	0,1
D	Ts	1,6	0,1
D	Ts	1,0	0,1
E	Tl	2,0	2,2

Vid korttidsmätningarna (n=46) varierade HEMA mellan <0.7 och 79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ och MMA mellan <0.2 och 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Medelvärdena var i samma storleksordning som heldagsmedelvärdena på respektive klinik, tabell 2.

Tabell 2. Jämförelse av exponering (aritmetiska medelvärden) för HEMA och MMA vid heldagsmätningar och korttidsmätningar vid fem olika folktandvårdsmottagningar samt korttidsmätningar vid Odontologen ("O").

Klinik	HEMA($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		MMA($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Heldagsmätning	Korttidsmätning	Heldagsmätning	Korttidsmätning
A	3,3	1,3	3,8	1,9
B	2,4	1,4	1,3	1,6
C	10	20	0,3	0,8
D	1,3	1,7	2,3	0,3
E	2,0	4,9	2,2	2,9
O	-	8,2	-	1,5

Diskussion

Den första slutsatsen som kunde dras var att det är relativt komplicerat att mäta flyktiga akrylater i de låga halter det är frågan om. Då olika kolonner måste användas för analyserna av HEMA respektive MMA måste arbetstagaren bära två pumpar och två rör i andningszonen. Kolonnbyte mellan analyserna gör dessa tidsödande. Vi valde att ej mäta exponeringen för den mindre flyktiga TREDGMA, då detta skulle ha inneburit en orimligt stor arbetsinsats.

Den andra slutsatsen är att tandvårdspersonalens exponering för HEMA och MMA är mycket låggradig, t.ex. cirka 100.000 gånger lägre än det hygieniska gränsvärdet för MMA (200 mg/m^3 , baserat på irriterande effekter) och mycket lägre än MMA-nivåer i andra arbetsmiljöer. Det förefaller osannolikt att dessa exponeringsnivåer skulle orsaka irriterande effekter (8). Den finska rapporten (7) talar för att astma orsakad av akrylater ändå förekommer hos tandläkare. Mekanismen är oklar. Pricktest mot akrylater var negativa och den bronkobrastruktiva reaktionen kom i de flesta fall inte omedelbart efter provokationen. Detta kan tolkas som att det inte rör sig om en IgE-medierad reaktion, men några säkra slutsatser kan ej dras. Om akrylater orsakar astma hos tandläkare tycks mycket låggradig exponering vara tillräcklig, vilket är oroande.

Utifrån den yrkeshygieniska värderingen var det väntat att exponeringen sker framför allt under de moment då bonding används. Det gäller perioden från det att tandsköterskan tar av hatten på flaskan med bonding till dess att all bonding härdat. Vid de korttidsmätningar som gjordes under tandfyllningsmoment då bonding användes var emellertid nivåerna av MMA och HEMA i samma storleksordning som vid heldagsmätningarna, se tabell 2. Korttidsmätningarna är dock inte gjorda enbart i de behandlingsrum där heltidsmätningarna utfördes, men bakgrunds-nivån tycks stå för en betydande del av exponeringen. Tillskottet från momenten kan bli begränsat på grund av små mängder förflyktigt material. Möjligen tar härdningen av överskottsmaterialet längre tid än vi väntat och det kan då ske en fortsatt avgång av flyktiga akrylater från bortkastat material. Möjligen kan det också finnas viss avgång från förpackningar. Flaskor med bonding har ibland ett olämpligt utförande som gör att bonding kan rinna efter pipen och

utmed flaskans utsida. Här finns möjlighet till preventiva åtgärder, vilka även skulle reducera risken för direkt hudkontakt och därmed risken för allergiska kontakteksem. Angående validiteten av mätningarna kan konstateras att en hel del av korttidsmätningarna gav nivåer under detektionsgränsen. Då man väntat sig högre nivåer än vid heldagsmätningarna kunde det ifrågasättas om några förluster skett vid mätning eller analys. Vi bedömer dock detta som osannolikt. Däremot kan det inte uteslutas att uppmätta nivåer för heldagsmätningarna kan vara något överskattade. Då akrylatnivåerna var mycket låga och tandvårdsmiljön innehåller även andra flyktiga ämnen, är en interferens av dessa vid den gaskromatografiska analysen inte omöjlig. Mer specifika analyser med GC-MS skulle kunna besvara den frågan. Å andra sidan har man vid en pågående motsvarande finsk studie mätt upp ungefär samma nivåer som dem vi funnit (Maj-Len Henriks-Eckerman, personligt meddelande).

Sammanfattningsvis visade projektet att det är komplicerat att samtidigt mäta flera flyktiga akrylater i tandvårdsmiljö. Nivåerna av HEMA och MMA är mycket låga jämfört med det hygieniska gränsvärdet för MMA och MMA-nivåer i andra arbetsmiljöer. Om astma orsakad av akrylater förekommer hos tandläkare tycks mycket låggradig exponering vara tillräcklig.

Referenser

1. Lozewics S, Davison AG, Hopkirk A m. Fl. Occupational asthma due to methyl methacrylate and cyanoacrylates. *Thorax* 1985;40:836-839.
2. Pickering CAC, Bainsbridge D, Birthwistel IH, Griffiths DL. Occupational asthma due to methyl methacrylate in an orthopedic theatre sister. *Brit Med J* 1986;292:1362-1363.
3. Savonius B, Keskinen H, Tuppurainen M Kanerva L. Occupational respiratory disease caused by acrylates. *Clin Exp Allergy* 1993;23:416-424.
4. Torén K, Järholm B, Brisman J, Hagberg S, Hermansson B-A, Lillienberg L. Adult onset asthma and occupational exposures. *Scand J Work Environ Health* 1999;25:430-435.
5. Kanerva L, Estlander T, Jolanki R. Occupational skin allergy in the dental profession. *Dermatol Clin* 1994;12:517-532.
6. Kanerva L, Jolanki R, Leino T, Estlander T. Occupational allergic contact dermatitis from 2-hydroxyethyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate in a modified acrylic structural adhesive. *Contact Derm* 1995;33:84-89.
7. Pirilä P, Kanerva L, Keskinen H, Estlander T, Hytönen M, Tuppurainen M, Nordman H. Occupational respiratory hypersensitivity caused by preparations containing acrylates in dental personell. *Clin Exp Allergy* 1998;28:1404-1411.
8. Kriteriegruppen för hygieniska gränsvärden (ed Per Lundberg). Metylmetakrylat. I: Vetenskapligt Underlag för Hygieniska Gränsvärden 14. Arbete och Hälsa 1993:36. Arbetsmiljöinstitutet, Solna 1993.