



Sluttrapport for prosjektet: Isocyansyres (ICAs) egenskaper som mulig problemkjemikalie i norsk olje- og gassindustri

Nr. 7, Årgang 14 (2013), STAMI-rapport
ISSN nr. 1502-0932





Sluttrapport for prosjektet: Isocyansyres (ICAs) egenskaper som mulig problemkemikalie i norsk olje- og gassindustri

Forfattere: Raymond Olsen, Mikolaj J. Jankowski, Syvert Thorud, Yngvar Thomassen,
Dag G. Ellingsen og Pål Molander

Prosjektleder: Raymond Olsen

Dato: 16. august 2013

Serie: STAMI-rapport nr. 7, Årgang 14 (2013)

Innholdsfortegnelse

Innholdsfortegnelse	IV
Forkortelser	V
SAMMENDRAG	VI
FORORD	VII
1. BAKGRUNN	1
2. MÅL	2
3. ORGANISERING	3
4. ISOCYANSYRE (ICA) – FYSIKALSK-KJEMISKE DATA	4
5. SAMMENLIKNING AV FORSKJELLIGE PRØVETAKERE MED HENSYN PÅ PRØVETAKING AV ISOCYANSYRE	5
6. STABILITETEN TIL ISOCYANSYRE I LUFT	8
6.1. Stabiliteten til isocyanasyre i en enkel atmosfære	8
6.2. Stabiliteten til isocyanasyre i en kompleks atmosfære.....	8
7. KARTLEGGING AV NIVÅER AV ISOCYANSYRE i UTVALGTE BRANSJER I NORSK ARBEIDSLIV	10
7.1. Riving og gjenvinning av offshoreinstallasjoner	10
7.2. Gjenvinning av metall	11
7.3. Reparasjon av jernbanevogner.....	12
7.4. Bilverksteder.....	12
7.5. Støperier	13
8. KONKLUSJON	15
9. REFERANSER	16
ARTIKLER UNDER BEARBEIDING	18

Forkortelser

DBA	Di-n-butylamin
EIC	Etylisocyanat
FT-IR	Fourier Transform Infrarød Spektroskopi
HDI	1,6-Heksametylendiisocyanat
ICA	Isocyanasyre
LO	Landsorganisasjonen i Norge
MIC	Metylisocyanat
MP	1-(2-metoksyfenyl)piperazin
PHI	Fenylisocyanat
PIC	Propylisocyanat
PTR-MS	<i>Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry</i> (Protonoverføringsmassespektrometri)
SfS	Samarbeid for Sikkerhet
STAMI	Statens arbeidsmiljøinstitutt

SAMMENDRAG

Prosjektet *”Isocyanasyres (ICAs) egenskaper som mulig problemkjemikalie i norsk olje- og gassindustri”* er gjennomført av Statens arbeidsmiljøinstitutt (STAMI) med økonomisk bidrag fra Olje- og leverandørindustrien gjennom Samarbeid for Sikkerhet (SfS).

ICA som sådan brukes ikke i norsk olje- og gassindustri, men kan dannes ved termisk dekomponering av plast og malinger av polyuretan ved ulike typer varmt arbeid som for eksempel sveising, sliping og flammekutting. Hensikten med studien har vært å undersøke stabiliteten til ICA i luft, sammenlikne forskjellige personlige prøvetakingsmetoder og analysemetoder med hensyn på prøvetaking av ICA, samt å kartlegge nivåer av ICA i arbeidsatmosfæren i bransjer og arbeidsplasser der ICA kan være et arbeidsmiljøproblem, med særlig vekt på bransjer og arbeidsplasser tilknyttet oljeindustrien.

Undersøkelsen av ICAs stabilitet i luft ble gjennomført både med ren ICA i nitrogenatmosfærer ved forskjellig relativ luftfuktighet og i en blandingsatmosfære av ICA og andre dekomponeringsprodukter dannet ved termisk dekomponering av en polyuretanmaling. ICA hadde en halveringstid som var henholdsvis mer enn fire timer ved alle stabilitetsforsøkene med ren ICA i nitrogenatmosfærer, mens ICA konsentrasjonen ble halvert i løpet av ca. 3 timer i blandingsatmosfæren. Resultatene viser dermed at ICA er mer stabilt enn tidligere antatt og at arbeidstakere dermed potensielt kan bli eksponert for ICA ved varmt arbeid.

Sammenlikningen av forskjellige personlige prøvetakingsmetoder og analysemetoder med hensyn på prøvetaking av ICA viste at den under di-n-butylamin (DBA) metoden (dry sampler) er den metoden som egner seg best for prøvetaking av ICA og at gjenfinning for denne prøvetakingsmetoden ikke påvirkes av relativ luftfuktighet og ICA konsentrasjon i det undersøkte konsentrasjonsområdet. Sammenlikningsforsøkene viste videre at den under DBA-metoden underestimerer konsentrasjonen av ICA og at en dermed må benytte en korreksjonsfaktor på 1,25 for å angi den korrekte konsentrasjonen av ICA.

Kartleggingen av nivåer av ICA i arbeidsatmosfæren i bransjer og arbeidsplasser der ICA kan være et arbeidsmiljøproblem viser at det kan dannes relativt høye konsentrasjoner av ICA sammenliknet med konsentrasjonene av isocyanater og diisocyanater ved varmt arbeid. Kartleggingen viser videre at de høyeste konsentrasjonene av ICA ble målt ved flammeskjæring i forbindelse riving og gjenvinning av offshoreinstallasjoner og ved gjenvinning av metall.

FORORD

Denne rapporten oppsummerer prosjektet *"Isocyansyres (ICAs) egenskaper som mulig problemkjemikalie i norsk olje- og gassindustri"* som ble initiert i 2008 i dialog med arbeidsgruppen *"Kjemisk eksponering ved varmt arbeid"* i Samarbeid for Sikkerhet (SfS). Dette er et 3-parts samarbeid som har som hovedmål å bedre sikkerheten i petroleumsindustrien.

Takk til SfS for økonomisk bidrag til prosjektet, samt faglige innspill og diskusjoner underveis i prosjektet. Vi vil også takke alle selskapene og arbeidsplassene som har deltatt i kartleggingen av nivåer av isocyansyre (ICA) ved ulike typer varmt arbeid.

Oslo, 31.05.2013

1. BAKGRUNN

Bakgrunnen for prosjektet var at STAMI i mai 2007 mottok en felles henvendelse fra Norsk Industri og Landsorganisasjonen i Norge (LO), hvor STAMI ble anmodet om å oppsummere kunnskapsstatusen for isocyanasyre (ICA). STAMI så positivt på henvendelsen og egenfinansierte derfor litteraturgjennomgangen og sammenfatningen for å utvide egenkompetansen på området. STAMIs oppsummering av kunnskapsstatus (Thorud *et al.* 2007) avdekket en rekke kunnskapsbehov. Dette resulterte i et prosjektforslag til arbeidsgruppen "*Kjemisk eksponering ved varmt arbeid*" i Samarbeid for Sikkerhet (SfS). Prosjektet "*Isocyanasyres (ICAs) egenskaper som mulig problemkjemikalie i norsk olje- og gassindustri*" ble initiert i 2008 i dialog med arbeidsgruppen "*Kjemisk eksponering ved varmt arbeid*" i Samarbeid for Sikkerhet (SfS). Prosjektet er et fireårig prosjekt finansiert med bidrag fra Samarbeid for Sikkerhet (SfS).

ICA som sådan brukes ikke i norsk industri. ICA kan imidlertid være nedbrytningsprodukt og forurensning ved produksjon av urea. I 1999 ble det for første gang rapportert at ICA ble dannet ved termisk dekomponering av polyuretan- og urea-formaldehyd resiner (Skarping *et al.* 1999). Dette førte til økt fokus på yrkeseksponering for ICA i forbindelse med en rekke typer varmt arbeid (sveising, sliping, flammekutting etc.), bl.a.. i bilopprettingsverksteder, mekaniske verksteder, offshoreindustri, støperier etc. ICA regnes i yrkeshygienisk sammenheng som et isocyanat, selv om det kjemisk sett ikke er et isocyanat. Helseskader etter eksponering for isocyanater er godt dokumentert i litteraturen. Diisocyanater er monomere eller prepolymere som i reaksjon med polyoler fungerer som byggestener under fremstilling av polyuretaner.

Toksisiteten til et annet termisk dekomponeringsprodukt av polyuretaner; metylisocyanat (MIC) har vært godt studert og funnet å være en sterk irritant på luftveiene, samt akutt toksisk. Når det gjelder ICA, så finnes det nesten ingen dokumentasjon. I det svenske kriteriedokumentet (Montelius 2002) er det angitt at det ikke er funnet toksikologiske data for ICA. Et litteratursøk i forbindelse med STAMIs litteraturgjennomgang i 2007 bekreftet mangelen på data. Health and Safety Executive (HSE) i Storbritannia gjorde også en litteraturgjennomgang i 2008 (Watch 4/2008/Annex 2) og fant heller ingen toksikologiske data, men gjorde i mangelen på toksikologiske data en vurdering basert på fysikalsk-kjemiske egenskaper og biologisk reaktivitet. HSE konkluderte med bakgrunn i at ICA er en sterk organisk syre at denne egenskapen indikerer at ICA vil kunne ha irriterende egenskaper i kontakt med luftveiene. Det er sannsynlig at ICA har spesifikke toksikologiske egenskaper som er forskjellig fra isocyanater og diisocyanater. Det gjør det derfor viktig å undersøke eksponering for ICA isolert.

2. MÅL

Målet med prosjektet har vært å dekke kunnskapsbehov vedrørende ICAs stabilitet i luft, prøvetakingsmetoder og analysemetoder for personlig prøvetaking av isocyanasyre, samt nivåer av ICA i arbeidsatmosfæren i bransjer og arbeidsplasser der ICA kan være et arbeidsmiljøproblem, med særlig vekt på bransjer og arbeidsplasser tilknyttet oljeindustrien.

Dette har blitt gjort ved å:

- 1) Undersøke ICAs stabilitet i luft
- 2) Sammenlikne forskjellige prøvetakings- og analysemetoder med hensyn på prøvetaking av isocyanasyre (ICA)
- 3) Kartlegge nivåer av ICA i luft ved relevant varmt arbeid i utvalgte bransjer

3. ORGANISERING

STAMI har vært ansvarlig for gjennomføringen av prosjektet, samt stått for innsamling av prøver og analyser. Det ble i tillegg opprettet en styringsgruppe for prosjektet bestående av medlemmer oppnevnt av SfS og STAMI. Det har vært avholdt sju møter i styringsgruppen i prosjektperioden.

Prosjektgruppen ved Statens arbeidsmiljøinstitutt har hatt følgende medlemmer:

- Raymond Olsen (prosjektleder)
- Mikolaj J. Jankowski (prosjektstipendiat)
- Syvert Thorud
- Yngvar Thomassen
- Dag G. Ellingsen
- Pål Molander

Prosjektets styringsgruppe har hatt følgende sammensetning:

- Fra Samarbeid for Sikkerhet (SfS): Hugo Halvorsen (SfS), Bjørn Eriksson / Ali Reza Tirna (LO), Vemund Digernes (Norsk Industri) og Jakob Nærheim (Norsk olje og gass)
- Fra Statens arbeidsmiljøinstitutt: Pål Molander, Dag G. Ellingsen og Syvert Thorud

4. ISOCYANSYRE (ICA) – FYSIKALSK-KJEMISKE DATA

Tabell 1 viser en oversikt over de fysikalsk-kjemiske dataene til ICA.

Tabell 1. Fysikalsk-kjemiske data for isocyansyre

Fysikalsk-kjemiske data	
Kjemisk navn:	Isocyansyre
Synonymer:	Hydrogenisocyanat
CAS nr.:	75-13-8
Strukturformel:	H-N=C=O
Molekylvekt:	43,02 g/mol
Kokepunkt:	23,5 °C
Smeltepunkt:	- 86 °C *
Tetthet v/ 20 °C:	1,14 g/cm ³
Damptrykk v/ -19 °C:	13,3 kPa
Omregningsfaktorer v/ 20 °C:	1 ppm = 1,79 mg/m ³ , 1 mg/m ³ = 0,56 ppm

*Pradyot Patnaik. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, 2002, ISBN 0-07-049439-8

5. SAMMENLIKNING AV FORSKJELLIGE PRØVETAKERE MED HENSYN PÅ PRØVETAKING AV ISOCYANSYRE

En av hovedaktivitetene i prosjektet har vært å sammenlikne forskjellige prøvetakere med hensyn på prøvetaking av isocyanatre.

Et problem med tidligere studier har vært at ren isocyanatre ikke er kommersielt tilgjengelig, da forbindelsen ikke er stabil nok ved lagring. Det betyr at isocyanatre må genereres i laboratoriet ved hjelp av termisk nedbrytning av enten urea (Gustavsson *et al.* 2010) eller cyanure (trimeren til isocyanatre) (Belson og Strachan 1982). Det betyr videre at en ikke har hatt fullstendig kontroll på den sanne konsentrasjonen av isocyanatre ved tidligere forsøk da genereringseffektiviteten av ICA fra disse genereringsmetodene kan variere.

Prosjektet har derfor benyttet mye tid til å kvalitetssikre de genererte ICA-atmosfærene i forhold til laboratorieforsøkene. Det har blitt kjøpt inn et direktevisende protonoverføringsmassespektrometer (PTR-MS) til å monitorere de genererte ICA-atmosfærene. I tillegg har prosjektet generert ICA-atmosfærer og benyttet et Fourier Transform infrarødt (FT-IR) spektrometer, som regnes som et referanseinstrument i atmosfærekjemi, til å undersøke om direktevisende PTR-MS viser den sanne konsentrasjonen av ICA, samt til å etablere et forhold mellom den sanne konsentrasjonen bestemt med FT-IR spektroskopi og konsentrasjonen vist på det direktevisende massespektrometret ved forskjellige relative luftfuktigheter og konsentrasjoner. Våre resultater viser at det direktevisende PTR-MS instrumentet underestimerer ICA-konsentrasjonen med en faktor på 4,3 - 6,9 avhengig av relativ luftfuktighet og konsentrasjon. STAMI har derfor laget omregningsfaktorer for konsentrasjonen av ICA ved forskjellige relative fuktigheter bestemt ved direktevisende PTR-MS. Omregningsfaktorene ble benyttet til å beregne den sanne konsentrasjonen av ICA bestemt ved hjelp av direktevisende PTR-MS under sammenlikningsforsøkene.

Tre forskjellige aktive prøvetakingsmetoder ble sammenliknet i sammenlikningsforsøkene; Impinger di-n-butylamin (DBA) metoden (Gustavsson *et al.* 2010), denuder DBA-metoden (dry sampler) (Marand *et al.* 2005 og Karlsson *et al.* 2005) og filter 1-(2-metoksyfenyl)piperazin (MP) metoden (Henriks-Eckerman *et al.* 2000). Se figur 1 for bilder av prøvetakerne. Impinger-metoden er en våtkjemisk metode som er lite brukervennlig ved personlig prøvetaking, men som tidligere har blitt benyttet som en referansemetode (Marand *et al.* 2005 og Karlsson *et al.* 2005). Denuder DBA-metoden og filter MP-metoden er tørre metoder og dermed mer praktisk i forbindelse med personlig prøvetaking. Denuder DBA prøvetakeren har nylig blitt kommersielt tilgjengelig gjennom Supelco med følgende handelsnavn "ASSET™ EZ4-NCO Dry sampler for isocyanates" (cat. no. 5027-U).

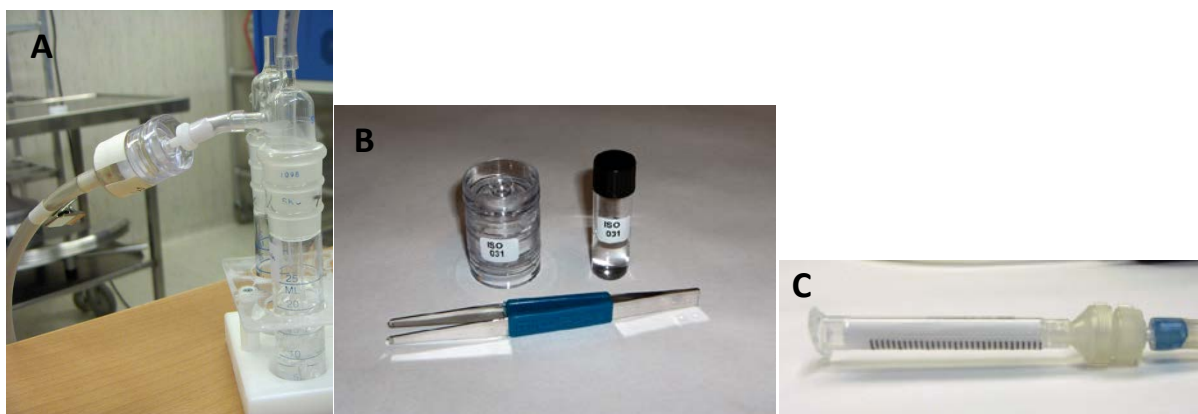
Passive prøvetakingsmetoder ble ikke inkludert i denne studien, da det ikke finnes publiserte metoder som er validert med hensyn på passiv prøvetaking av ICA. Passive prøvetakingsmetoder er også generelt mindre egnet for bestemmelse av kortvarige høye konsentrasjoner, som vil være å forvente ved varmt arbeid.

Prøvetakingsmetodene ble sammenliknet ved tre forskjellige konsentrasjoner; 5, 50 og 500 ppb og to forskjellige relative luftfuktigheter; 20 og 80 RH%. Temperaturen under forsøkene var mellom 21 og 22 °C. Det var ikke mulig ut i fra resultatene å se noen åpenbare trender med hensyn på gjenfinning basert på konsentrasjonen av ICA alene. Resultatene fra de tre forsøkene ved 20 og 80 RH% ble derfor slått sammen. Resultatene viste da at impinger DBA-metoden var den prøvetakingsmetoden som hadde høyest gjenfinning av de tre metodene (se figur 2). Gjennomsnittlig gjenfinning for impinger DBA metoden var henholdsvis 101 % (RSD = 13 %, n = 12) og 95 % (RSD = 9 %, n = 12) ved 20 og 80 RH%. Denuder DBA-metoden hadde en gjenfinning på henholdsvis 80 % (RSD = 18 %, n = 10) og 79 % (RSD = 11 %, n = 12) ved 20 og 80 RH%, mens filter MP-metoden hadde et gjenfinning på henholdsvis 82 % (RSD = 19 %, n = 12) og 65 % (RSD = 18 %, n = 12) ved 20 og 80 RH%.

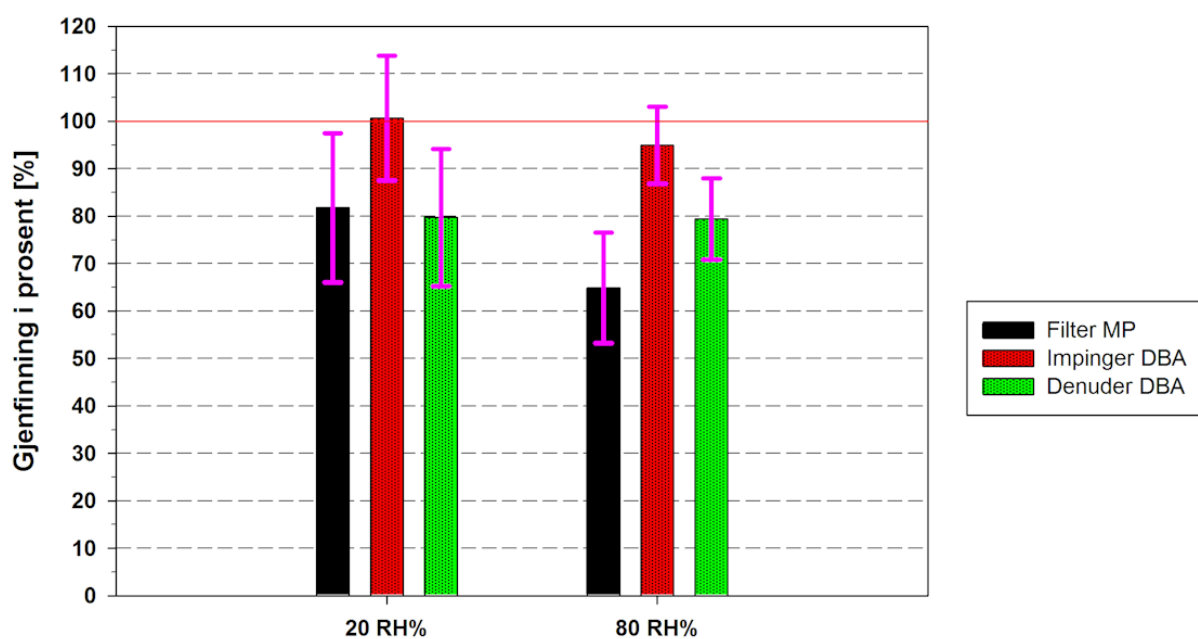
Resultatene viser at gjenfinning ved bruk av impinger DBA-metoden og denuder DBA-metoden er uavhengig av relativ luftfuktighet og konsentrasjon i det gitte konsentrasjonsområdet, mens gjenfinning ved bruk av filter MP-metoden var 17 % lavere ved 80 RH%. Impinger DBA metoden var den metoden som ga høyest gjenfinning av ICA av de tre prøvetakerne, men denne metoden har tidligere blitt vurdert lite egnet for personlig prøvetaking av eksponering for isocyanater, metylisocyanat og isocyanasyre ved varmt arbeid pga. bruken av toluen som løsemiddel i impingeren (Molander *et al.* 2002).

Resultatene viser videre at filter MP-metoden er mindre egnet med hensyn på prøvetaking av ICA ved høy relativ luftfuktighet og at denuder DBA-metoden er den prøvetakingsmetoden som bør benyttes ved personlig prøvetaking av ICA.

Resultatene viser også at denuder DBA-metoden underestimer konsentrasjonen av ICA med ca. 20 % og at gjenfinning er uavhengig av konsentrasjoner og relativ luftfuktighet. Det betyr at vi kan slå i sammen alle denuder DBA-metode resultatene fra sammenlikningsforsøkene og beregne en korreksjonsfaktor. Korreksjonsfaktoren kan benyttes til å korrigere opp konsentrasjonen av ICA ved personlig og stasjonær prøvetaking av ICA med denuder DBA-metoden. Gjennomsnittlig gjenfinning for denuder DBA-metoden ble 80 % (RSD = 14 %, n = 22), noe som gir en korreksjonsfaktor for denuder DBA-metoden på 1,25.



Figur 1: A) Impinger DBA metoden: Midget impinger med DBA i 15 mL toluen koplet i serie med en 25 mm filterkassett med glassfiberfilter (Munktell MG 160) B) Filter MP metoden: Glassfiberfilter (Whatman GF/B) impregnert med MP i 25 mm filterkassett. C) Denuder DBA metoden: Glassfiberfilter (Munktell MG 160) impregnert med DBA i både sprøytedel og Millipore Swinnex® 13 mm filterkassett.



Figur 2: Gjenfinning av ICA i prosent i forhold til konsentrasjon bestemt ved hjelp av PTR-MS for filter MP metoden, impinger DBA-metoden og denuder DBA-metoden ved henholdsvis 20 og 80 % relativ luftfuktighet (RH%).

6. STABILITETEN TIL ISOCYANSYRE I LUFT

En viktig del av prosjektet har vært å undersøke stabiliteten til isocyanasyre (ICA) i luft.

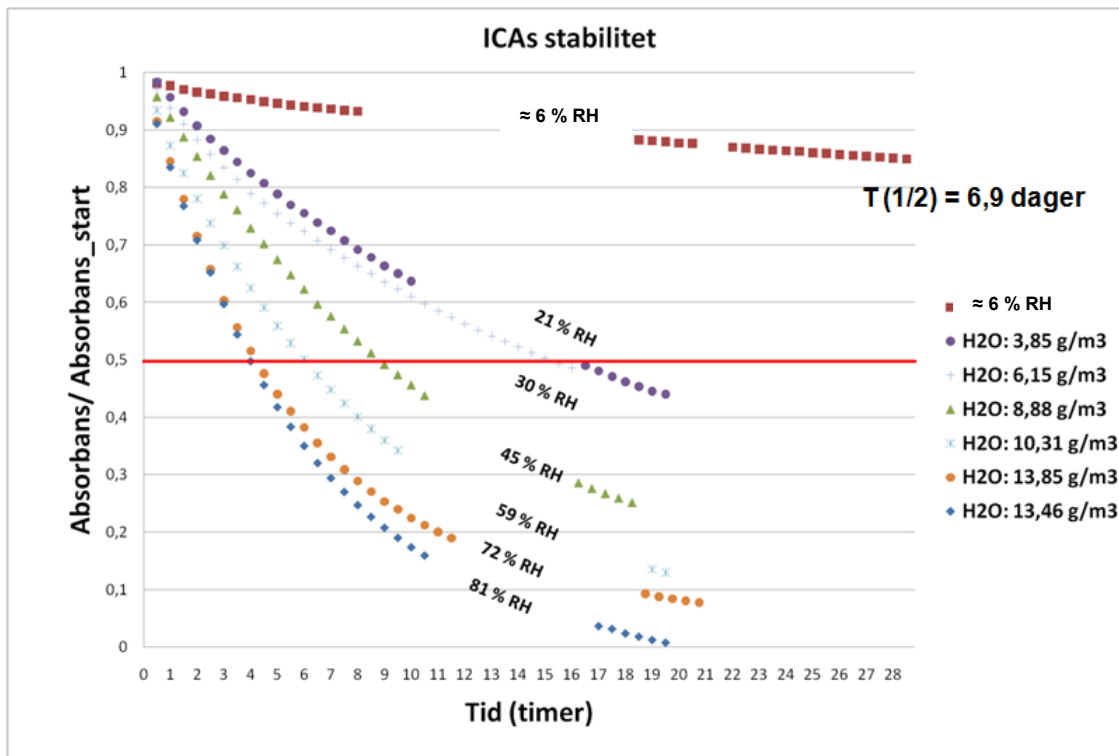
Flere faktorer kan påvirke stabiliteten til ICA i luft som temperatur, luftfuktighet, konsentrasjon, samt andre forbindelser i luften som ICA kan reagere med. Det har derfor vært viktig i prosjektet å ha kontroll på flere av disse faktorene ved undersøkelsen av ICAs stabilitet i luft. Det ble derfor valgt å undersøke stabiliteten til isocyanasyre i to forskjellige typer atmosfærer; enkle atmosfærer av ICA generert fra cyanursyre og en kompleks atmosfære hvor ICA og andre dekomponeringsprodukter ble dannet ved termisk dekomponering av en polyuretanbasert maling.

6.1. Stabiliteten til isocyanasyre i en enkel atmosfære

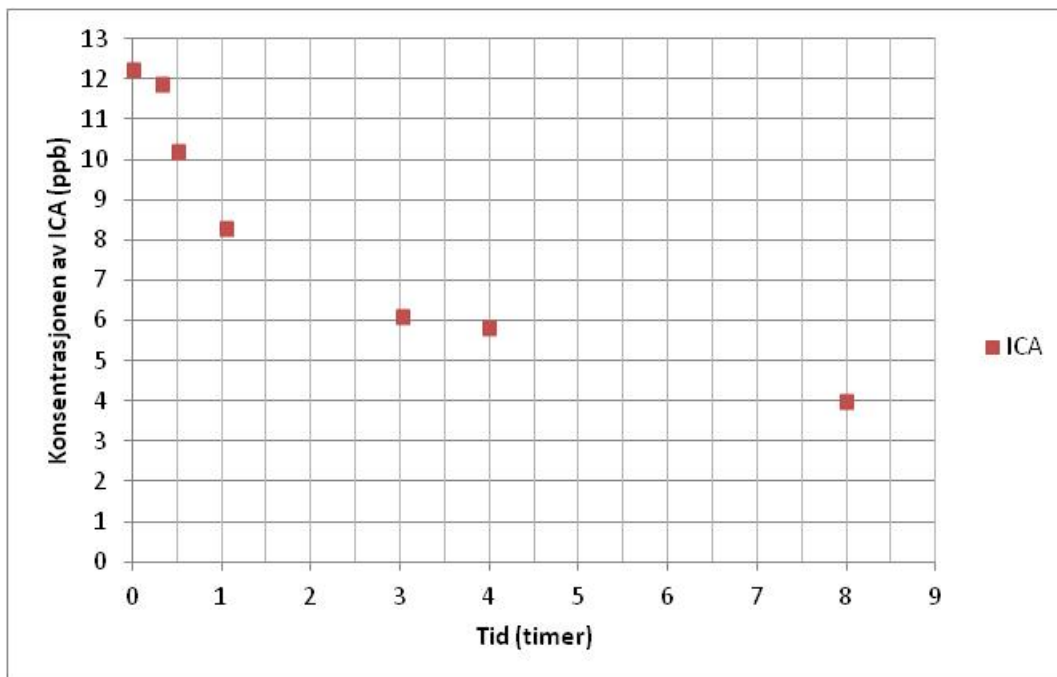
Stabiliteten til ICA ble undersøkt ved at enkle atmosfærer av ICA ble generert fra termisk dekomponering av cyanursyre. Ren ICA fra den termiske dekomponeringen ble overført til et delvis vakuumert stålkammer på ca. 260 liter som deretter ble fylt med ren nitrogengass (99,999 %) og vanndamp til ønsket relativ luftfuktighet. Startkonsentrasjonen av ICA ble målt ved hjelp av FT-IR spektrometri og konsentrasjonen av ICA i beholderen ble monitorert over en 24 timers periode. Det ble utført totalt syv forsøk ved forskjellig relativ luftfuktighet (6 – 81 RH%). Temperaturen i stålkammeret var mellom 21 og 24 °C under forsøkene. Konsentrasjonene av ICA var i området 1,4 - 5,8 ppm i starten av stabilitetsforsøkene. Resultatene fra disse forsøkene er oppsummert i figur 3. Figur 3 viser at halveringstiden til ICA var mer enn fire timer i alle forsøk. Det betyr at ICA er mye mer stabilt enn tidligere antatt og at arbeidstakere potensielt kan bli eksponert for ICA ved varmt arbeid.

6.2. Stabiliteten til isocyanasyre i en kompleks atmosfære

Stabiliteten til ICA i en kompleks atmosfære ble undersøkt ved at ICA og andre termiske dekomponeringsprodukter ble dannet ved termisk dekomponering av en polyuretanbasert maling fra en nylig opphugget offshoreinstallasjon. Den polyuretanbaserte malingen ble raskt varmet opp til 500 grader ved hjelp av en grafittovn. Røyken fra malingen ble umiddelbart overført til en 25 liter Tedlar™ bag som deretter ble fylt med syntetisk luft. Konsentrasjonen av ICA var 12 ppb i starten av stabilitetsforsøket. FT-IR spektroskopi egner seg dårlig til å monitorere komplekse atmosfærer av ICA pga. interferenser fra andre komponenter i den komplekse atmosfæren. Konsentrasjonen av ICA ble derfor monitorert både ved hjelp av direktevisende PTR-MS og denuder DBA-prøvetakere over en 8 timers periode. Etter ca tre timer var konsentrasjonen av ICA i Tedlar™ bagen halvert til 6 ppb (se figur 4). Dette resultatet støtter opp under resultatene fra stabilitetsforsøkene i en enkel atmosfære av ICA og bekrefter at ICA er mye mer stabilt enn tidligere antatt.



Figur 3: Konsentrasjonen av ICA i forhold til startkonsentrasjon som funksjon av tid ved forskjellige relative luftfuktigheter (RH%).



Figur 4: Konsentrasjonen av ICA som funksjon av tid målt ved hjelp av den under DBA prøvetakeren i forsøket med termisk dekomponering av en polyuretanmaling fra en offshoreinstallasjon.

7. KARTLEGGING AV NIVÅER AV ISOCYANSYRE I UTVALGTE BRANSJER I NORSK ARBEIDSLIV

Prosjektet har også hatt som mål å kartlegge konsentrasjonsnivåer av ICA i luft ved varmt arbeid. Det har derfor blitt gjennomført personlige og stasjonære målinger av ICA ved relevant varmt arbeid på malte eller overflatebehandlede flater. Styringsgruppen for prosjektet bestemte med tanke på gjennomførbarheten av denne delen av prosjektet at en skulle utføre målinger i andre bransjer enn petroleumsnæringen, men med tilsvarende relevant varmt arbeid som utføres i petroleumsnæringen. I tillegg ble det utført målinger i støperier, som er en bransje hvor det tidligere har blitt målt høye nivåer av isocyanat (ICA) (Lilja *et al.* 2000 og Westberg *et al.* 2005).

Alle målinger av konsentrasjonsnivåer av ICA i luft av ble gjennomført ved hjelp av denuder DBA-metoden. Denuder-prøvetakerne ble produsert in-house etter en publikasjon av Marand *et al.* 2005. Til prøvetakingen ble det benyttet Casella TUFF 4 IS PRO prøvetakingspumper med SKC low-flow adaptere. Prøvetakingshastigheten var 0,2 liter/min og prøvetakingstiden varierte fra 5-56 minutter. Det ble samlet inn totalt 207 prøver i prosjektet, hvorav 176 prøver var personlige og 31 prøver var stasjonære. Personlige prøver ble prøvetatt utenfor personlig verneutstyr (vernemaske, overtrykksmaske eller friskluftmaske) i de tilfellene hvor arbeidstakeren benyttet dette. Kartleggingen hadde hovedfokus på å bestemme konsentrasjonen av ICA, men denuder DBA-metoden muliggjør også å bestemme isocyanater og diisocyanater samtidig. Prøvene ble derfor også bestemt med hensyn på metylisocyanat (MIC), etylisocyanat (EIC), propylisocyanat (PIC), fenylisocyanat (PHI) og 1,6-heksametylendiisocyanat (HDI). Konsentrasjonen av ICA og MIC i de personlige prøvene er oppsummert i tabell 1.

7.1. Riving og gjenvinning av offshoreinstallasjoner

Det har blitt utført totalt 65 personlige eksponeringsmålinger både innendørs og utendørs ved flammeskjæring på deler av en offshoreinstallasjon som var overflatebehandlet med polyuretanbasert maling. Prøvetakingstiden varierte fra 14-42 minutter. Prøvene ble tatt fortløpende gjennom hele arbeidsdagen og variasjonen i konsentrasjonen av ICA og isocyanater vil dermed gi et ganske godt bilde av hvordan eksponeringen kan variere i løpet av en dag.

ICA-konsentrasjonene ved flammeskjæring var i området < 3,1 – 966 ppb (median = 10 ppb, n = 65). Prøvene som ble tatt ved flammeskjæring innendørs hadde generelt høyere nivåer av ICA enn de som ble tatt ved flammeskjæring utendørs, selv om det høyeste nivået av ICA (966 ppb) i hele kartleggingen ble målt ved flammeskjæring utendørs. ICA konsentrasjonen innendørs var i området <3.1 – 425 ppb (median = 34 ppb, n = 34), mens ICA konsentrasjonen utendørs var i området <3.1 – 966 ppb (median = 5,3 ppb, n=31).

MIC, EIC, PIC, PHI og HDI konsentrasjonen var høyere enn bestemmelsesgrensen i henholdsvis 20, 23, 5, 10 og 1 av de 65 personlige prøvene. Konsentrasjonen av MIC i prøvene som var høyere enn bestemmelsesgrensen var i området 0,38 – 12 ppb (median = 1,9 ppb, n = 20), mens EIC konsentrasjonene var i området 0,13 – 7,6 ppb (median = 1,3 ppb, n = 23). Konsentrasjonene av PIC og PHI var henholdsvis i området 0,28 – 0,54 ppb (median = 0,36 ppb, n = 5) og 0,30 – 10 ppb (median = 1,6 ppb, n = 10). Konsentrasjonen av HDI i en av prøvene var 0,05 ppb. Bestemmelsesgrensen til analysemetoden ved disse prøvetakingene var henholdsvis 0,37 ppb, 0,10 ppb, 0,08 ppb, 0,03 ppb, 0,004 ppb for MIC, EIC, PIC, PHI og HDI.

7.2. Gjenvinning av metall

Det har blitt utført totalt 42 personlige eksponeringsmålinger ved sortering av varmt metall fra et shredderanlegg, samt flammeskjæring på bildeler ved et gjenvinningsanlegg for skrapmetall. I et shredderanlegg knuses og kvernes større objekter som for eksempel kasserte biler og byggkonstruksjoner ned til shredderjern. I tillegg til jern kommer det en ikke-magnetisk metallfraksjon ut fra en shredder. Denne fraksjonen består av en blanding av metaller som aluminium, kobber, messing, rustfritt stål, samt en del avfall. Eventuell overflatebehandling på skrapmetallet fjernes ikke før skrapmetallet mates inn i shredderanlegget. Prøvetakingstiden varierte fra 13 - 56 minutter. Prøvene ble tatt fortløpende gjennom hele arbeidsdagen og variasjonen i konsentrasjonen av ICA og isocyanater vil dermed gi et ganske godt bilde av hvordan eksponeringen kan variere i løpet av en dag.

ICA konsentrasjonen var høyere enn bestemmelsesgrensen på 5,2 ppb i 12 av de 42 personlige prøvene. Konsentrasjonen av ICA i disse prøvene var i området 6,0 ppb – 181 ppb (median = 26 ppb).

Det ble funnet relativt høye nivåer av ICA både ved sortering og flammeskjæring. ICA konsentrasjonene for prøvene over bestemmelsesgrensen var i området 3,8 – 181 ppb (median = 16 ppb, n = 9) for sorteringen, mens ICA konsentrasjonen for prøvene over bestemmelsesgrensen ved flammeskjæring var i området 24 – 92 ppb (median = 36 ppb, n = 4).

MIC, EIC, PIC, PHI og HDI konsentrasjonen var høyere enn bestemmelsesgrensen henholdsvis 15, 9, 5, 11 og 2 av de 42 personlige prøvene. Konsentrasjonen av MIC i prøvene som var høyere enn bestemmelsesgrensen var i området 0,03 – 0,95 ppb (median = 0,09, n = 15), mens EIC konsentrasjonene var i området 0,02 – 1,0 ppb (median = 0,02 ppb, n = 9). Konsentrasjonene av PIC og PHI var henholdsvis i området 0,0007 – 0,04 ppb (median = 0,01 ppb, n = 5) og 0,13 – 1,1 ppb (median = 0,54 ppb, n = 11). Konsentrasjonen av HDI i to av

prøvene var 0,002 og 0,006 ppb. Bestemmelsesgrensen til analysemetoden ved disse prøvetakingene var henholdsvis 0,03 ppb, 0,01 ppb, 0,0004 ppb, 0,10 ppb, 0,002 ppb for MIC, EIC, PIC, PHI og HDI.

7.3. Reparasjon av jernbanevogner

Det har blitt utført totalt 15 eksponeringsmålinger (12 personlige og 3 stasjonære) innendørs i en verkstedhall i forbindelse med flammeskjæring på og oppretting av jernbanevogner som var overflatebehandlet med polyuretanbasert maling. Prøvetakingstiden var fra 10 – 44 minutter.

De personlige prøvene viste at ICA konsentrasjonene var i området < 0,3 – 24 ppb (median = 4,8 ppb n = 12). MIC konsentrasjonene var høyere enn bestemmelsesgrensen på 0,14 ppb i to av prøvene. Konsentrasjonen av MIC i disse to prøvene var 0,15 og 0,25 ppb. PIC konsentrasjonen var høyere enn bestemmelsesgrensen på 0,14 ppb i en av prøvene. Konsentrasjonen av PIC var 0,22 ppb i denne prøven. Konsentrasjonen av EIC, PHI og HDI var lavere enn bestemmelsesgrensen i alle de tolv personlige prøvene. Bestemmelsesgrensen til analysemetoden ved disse prøvetakingene var 0,04 ppb, 0,47 ppb og 0,03 ppb for EIC, PHI og HDI.

I de stasjonære prøvene var ICA konsentrasjonen over bestemmelsesgrensen i to av de tre prøvene. Konsentrasjon av ICA i disse to prøvene var 1,6 og 0,4 ppb. Konsentrasjonen av MIC, EIC, PIC, PHI og HDI var under bestemmelsesgrensen.

7.4. Bilverksteder

Det har blitt utført totalt 19 personlige eksponeringsmålinger innendørs i tre bilverksteder i forbindelse med varmt arbeid ved oppretting av biler. Prøvetakingstiden varierte fra 5 – 38 minutter. ICA konsentrasjonene i alle de 19 prøvene var lavere enn bestemmelsesgrensen på 5,8 ppb. MIC konsentrasjonen i en prøve var over bestemmelsesgrensen, mens 18 prøver var lavere enn bestemmelsesgrensen på 0,08 ppb. MIC konsentrasjonen i denne prøven var på 0,82 ppb. PIC konsentrasjonen var over bestemmelsesgrensen i 7 av 19 prøver. Median, minimum og maksimal PIC konsentrasjon for prøvene over bestemmelsesgrensen var henholdsvis 0,05 ppb, 0,04 ppb og 0,17 ppb. Det ble i tillegg funnet EIC og HDI i en prøve hver. Konsentrasjonene av EIC og HDI i disse to prøvene var henholdsvis 0,05 og 0,002 ppb. PHI konsentrasjonen var lavere enn bestemmelsesgrensen i alle prøvene. Bestemmelsesgrensen til analysemetoden ved disse prøvetakingene var 0,03 ppb, 0,18 ppb og 0,001 ppb for EIC, PHI og HDI.

7.5. Støperier

Det har blitt utført totalt 66 eksponeringsmålinger (38 personlige og 28 stasjonære) i forbindelse med støping i to støperier. Støperiene benyttet støpeformer av kjernesand med fenol-formaldehyd og urea-formaldehyd harpikser som bindemiddel. Prøvetakingstiden til de personlige prøvene varierte fra 7 til 42 minutter og prøvene ble tatt under selve støpingen, hvor det varme metallet ble overført til støpeformene.

ICA ble detektert i samtlige personlige prøver fra støperiene og konsentrasjonen av ICA var i området 4,8 – 63 ppb (median = 34 ppb, n = 38). MIC konsentrasjonen var over bestemmelsesgrensen i 19 av 38 prøver. Konsentrasjonen av MIC var i området < 0,21 – 54 ppb (median = 0,18 ppb, n=38). EIC og PHI konsentrasjonen var høyere enn bestemmelsesgrensen i henholdsvis 2 og 3 personlige prøver. EIC konsentrasjonen var 7,0 og 18 ppb i de to prøvene, mens PHI konsentrasjonen til de tre prøvene var i området 0,53 – 1,7 ppb (median = 1,5 ppb). PIC og HDI konsentrasjonen var lavere enn bestemmelsesgrensen i alle prøvene. Bestemmelsesgrensen til analysemetoden ved disse prøvetakingene var henholdsvis 3,5 ppb, 0,21 ppb, 5,6 ppb, 1,8 ppb, 0,27 ppb og 0,15 ppb for ICA, MIC, EIC, PIC, PHI og HDI.

I de stasjonære prøvene plassert i randsonene til støpingen, hvor støperiarbeidere kunne oppholde seg i kortere eller lengre tid, ble ICA og MIC detektert i 20 av 28 prøver. Prøvetakingstiden varierte fra 22- 46 minutter. ICA konsentrasjonene var i området < 3,5 – 55 ppb (median = 8,7 ppb, n = 28), mens MIC konsentrasjonene var i området < 0,21 - 42 ppb (median = 4,8 ppb, n = 28). EIC, PIC, PHI og HDI konsentrasjonene var lavere enn bestemmelsesgrensen i alle de stasjonære prøvene.

Tabell 1. Oversikt nivåer av isocyanasyre (ICA) og metylisocyanat (MIC) ved forskjellige typer varmt arbeid (personlig prøvetaking)

Bransje	Metode varmt arbeid	Antall prøver	Prøvetakingstid (min)	Isocyanasyre (ICA) (ppb)			Metylisocyanat (MIC) (ppb)		
				Median	Min	Maks	Median	Min	Maks
Riving og gjenvinning av offshoreinstallasjoner	Flammeskjæring	65	14 - 42	10	< 3,1	966	1,9 *	0,38	12
Gjenvinning av metall	Flammeskjæring og sortering av metall	42	13 - 56	26 **	6,0	181	0,09 ***	0,03	0,95
Reparasjon av jernbanevogner	Flammeskjæring	12	14 - 44	4,8	< 0,3	24			
Bilverksteder		19	5 - 38	****					
Støperier	Støping	38	7 - 42	34	4,8	63	0,18	< 0,21	54

* Median beregnet for prøvene med MIC konsentrasjon over bestemmelsesgrensen (n= 20)

** Median beregnet for prøvene med ICA konsentrasjon over bestemmelsesgrensen (n= 12)

*** Median beregnet for prøvene med MIC konsentrasjon over bestemmelsesgrensen (n= 15)

**** Konsentrasjonen av ICA var lavere enn bestemmelsesgrensen på 5,8 ppb og i alle prøvene.

8. KONKLUSJON

Vi har i dette prosjektet vist at ICA er mer stabilt en tidligere antatt og at arbeidstakere dermed potensielt kan bli eksponert for ICA ved varmt arbeid.

Sammenlikningen av ulike typer prøvetakere viste at denuder DBA-metoden er den prøvetakingsmetoden som egner seg best for personlig prøvetaking av ICA og at gjenfinningen for denne prøvetakingsmetoden ikke påvirkes av relativ luftfuktighet og ICA konsentrasjonen i det undersøkte konsentrasjonsområdet. Sammenlikningsforsøkene viste videre at denuder DBA-metoden underestimer konsentrasjonen av ICA og at en dermed må benytte en korreksjonsfaktor for å angi den korrekte konsentrasjonen av ICA.

Kartleggingen av nivåer av ICA i arbeidsatmosfæren i bransjer og arbeidsplasser der ICA kan være et arbeidsmiljøproblem viser at det kan dannes relativt høye konsentrasjoner av ICA sammenliknet med konsentrasjonene av isocyanater og diisocyanater ved varmt arbeid. Kartleggingen, som har blitt gjennomført, er ikke en omfattende eksponeringskartlegging, men en pilotstudie for å få en oversikt over korrigerede nivåer av ICA ved varmt arbeid i forskjellige bransjer målt kvantitativt med "best practice" prøvetakingsutstyr. Dette muliggjør at en kan se på bransjevise forskjeller selv om antall prøver er begrenset.

9. REFERANSER

D.J. Belson, A.N. Strachan, *Preparation and properties of isocyanic acid*, Chem. Soc. Rev., 1982, 11, 41-56.

G. Skarping, M. Dalene, P. Lind, D. Karlsson, M. Adamsson, M. Spanne, *Isocyanates*. Scientific Report, Lund University, Lund, Sweden, 1999, ISBN: 91-630-8237-3 (in Swedish)

M-L. Henriks-Eckerman, J. Välimää, C. Rosenberg, *Determination of airborne methyl isocyanate as dibutylamine or 1-(2-methoxyphenyl)piperazine derivatives by liquid and gas chromatography*, Analyst, 2000, 125, 1949-1954.

B-G. Lilja, H. Westberg, P. Nayström, *Kartlegging av isocyanater i gjuterier – Etapp 2 – Eksponeringsmätningar*, Rapport 00317, Svenska Gjuteriföreningen, Jønkjøping, Sverige, 2000.

P. Molander, J.-O. Levin, A. Östin, C. Rosenberg, M.-L. Henriks-Eckerman, S. Brødsgaard, S. Hetland, S. Thorud, G. Fladseth and Y. Thomassen, *Harmonized Nordic strategies for isocyanate monitoring in workroom atmospheres*, J. Environ. Monit., 2002, 4, 685-687.

J. Montelius (ed): *Vetenskapligt underlag för hygieniska gränsvärden 23. Metylisocyanat (MIC) och isocyanasyra (ICA) Arbete och Hälsa 2002:18*, s. 15 – 28, Arbetslivsinstitutet, Stockholm.

Å. Marand, D. Karlsson, M. Dalene og G. Skarping, *Solvent-free sampling with di-n-butylamine for monitoring isocyanates in air*, J. Environ. Monit., 2005, 7, 335-343.

D. Karlsson, J. Dahlin, Å. Marand, G. Skarping, M. Dalene, *Determination of airborne isocyanates as di-n-butylamine derivatives using liquid chromatography and tandem mass spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 2005, 534, 263-269.

H. Westberg, H. Löfstedt, A. Seldèn, B-G. Lilja, P. Nayström, *Exposure to low molecular weight isocyanates and formaldehyde in foundries using hot box core binders*, Ann. Occup. Hyg., 2005, 49, 719-725.

S. Thorud, D. Ellingsen og P. Molander, *Kunnskapsoversikt over arbeidsmiljørelaterte forhold knyttet til yrkeseksponering for isocyanasyre (ICA)*, Statens arbeidsmiljøinstitutt (STAMI), 2007.

J. Dahlin, M. Spanne, M. Dalene, D. Karlsson og G. Skarping, *Size-Separated Sampling and Analysis of Isocyanates in Workplace Aerosols—Part II: Aging of Aerosols from Thermal Degradation of Polyurethane*. *Ann. Occup. Hyg.*, 2008, 52, 375-383.

Health and Safety Executive (HSE), *Assessment of the potential for isocyanic and other monoisocyanates to cause respiratory irritation and sensitisation*, 2008, Watch 4, Annex 2, www.hse.gov.uk/aboutus/meetings/iacs/acts/watch/170608/p4ann2.pdf

M. Gustavsson, E. Meiby, D. Gylestam, J. Dahlin, M. Spanne, D. Karlsson, M. Dalene, G. Skarping, B.O. Tveterås og Å.E. Pedersen, *Adsorption efficiency of respirator filter cartridges for isocyanates*, *Ann. Occup. Hyg.*, 2010, 54, 377-390.

ARTIKLER UNDER BEARBEIDING

En mer detaljert fremstilling av resultatene vil bli gjort ved publisering i internasjonale peer-review tidsskrifter. Det er planlagt å sammenstille resultatene i tre artikler med følgende foreløpige arbeidstitler:

- 1) Calculation of the proton transfer reaction rate coefficient and measurements of isocyanic acid by proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS)
- 2) A stability study of isocyanic acid in nitrogen atmospheres at different relative humidity by FT-IR spectrometry
- 3) A comparison of different air sampling methods with respect to air sampling of isocyanic acid in workroom air.