

Resultat från svenska screeningprogrammet 2004

Delrapport 6 - isocyanater

Bengt Christensson Klas Ancker
B1640
September 2005

Organisation IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	Rapportsammanfattning
Adress P.O. Box 21060 SE-100 31 Stockholm	Projekttitel Resultat från Svenska Screeningprogrammet 2004 / Results from the Swedish national screening programme 2004 Anslagsgivare för projektet
Telefonnr +46 (0)8-598 563 00	Naturvårdsverket / Swedish Environmental Protection Agency
Rapportförfattare Bengt Christensson Klas Ancker	
Rapporttitel och undertitel Resultat från svenska screeningprogrammet 2004 Delrapport 6 - isocyanater	
Sammanfattning <p>.Mätningar av halten isocyanater har utförts utomhus nära bostäder i vindriktningen från industrier och industriområden där verksamhet bedrivs som emitterar isocyanater. Prov har även tagits i statsmiljö och i en frånluftskanal vid en industri.</p> <p>Bakgrundshalten uppmättes genom provtagning utanför industri och industriområde på den sida som vinden kom från (lovart).</p> <p>I bakgrundsproverna var isocyanathalten under detektionsgränsen i samtliga prov. Nära bostäder på läsidan av industrier som emitterade isocyanater uppmättes isocyanat i flera prover. Halterna är dock mycket låga. Resultatet är överraskande. I en arbetsmiljöutredning där nitton företag besöktes uppmättes ibland höga halter vid källan, men inte i något fall på avstånd från källan trots att mätningarna utfördes i tre till fyra mätpunkter på ca två till ca tjugo meters avstånd.</p> <p>Inga andra isocyanater kunde detekteras i proverna.</p>	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren Isocyanater, 2MP-metoden, omgivningsluft, utomhus	
Bibliografiska uppgifter IVL Rapport B1640	
Rapporten beställs via Hemsida: www.ivl.se , e-post: publicationservice@ivl.se , fax 08-598 563 90, eller via IVL, Box 21060, 100 31 Stockholm	

Sammanfattning

Mätningar av isocyanater har utförts utomhus nära bostäder i vindriktningen från industrier och industriområden där verksamhet bedrivs som emitterar isocyanater. Prov togs även i statsmiljö och i en frånluftskanal på en industri.

Bakgrundshalten uppmättes genom provtagning utanför industri och industriområde på den sida som vinden kom från (lovart).

Proverna togs huvudsakligen på preparerade dubbelfilter enligt den sk 2MP-metoden. Frånluftsproverna togs dock huvudsakligen med impingerflaskor och filter enligt den sk DBA-metoden.

I bakgrundsproverna var isocyanathalten under detektionsgränsen i samtliga prov. Nära bostäder på läsidan uppmättes i flera prover överraskande isocyanater. Halterna är dock mycket låga, precis över detektionsgränsen. Resultatet är överraskande. I en arbetsmiljöutredning där nitton företag besöktes uppmättes ibland höga halter vid källan, men inte i något fall på avstånd från källan trots att mätningarna utfördes i tre till fyra mätpunkter på ca två till ca trettio meters avstånd. I proverna tagna i frånluftskanalen kunde endast isocyanater återfinnas, men här var halterna betydligt högre än i immissionsproverna. Slutsatsen är att på en industri där isocyanater bildas kan det inte uteslutas att isocyanater kan nå frånluftskanalerna för vidare spridning. Inga andra isocyanater kunde detekteras i proverna.

Summary

As an assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, IVL has performed a "screening study" of isocyanates. Measurements have been carried out outdoors, close to dwellings in the direction of the wind from industries and industrial areas, where activities are conducted that are expected to emit isocyanates. Samples were also collected in an urban environment and in an exhaust air duct at an industry. The background concentrations were measured in the vicinity of industries, on the windward side.

The samples were mainly collected on prepared double filters according to the 2MP-method. The samples in the exhaust duct were collected with impingers and filters according to the DBA-method.

The concentration of isocyanates was below the detection limit in all background samples. Close to dwellings on the leeward side, isocyanic acid was detected in several samples. The concentration was very low, however, just above the detection limit. In the samples taken in the exhaust air duct, only isocyanic acid was detected. The concentrations were much higher than the concentrations measured outdoors.

The detection of isocyanic acid is unexpected. In a study concerning workers exposure to isocyanates in car body repair, measurements were made in nineteen companies. High concentrations of isocyanic acid were sometimes detected close to the emission sources. Measurements were conducted to study the distribution of isocyanates in the premises. Measurements were made in the nineteen companies, in three or four measuring points 2-30 meters from the source in each company. In none of the samples taken to study the distribution in the premises, isocyanates were detected. Isocyanic acid is usually considered as a very reactive compound that easily transform into other substances.

Conclusively, the only isocyanate detected in the samples was isocyanic acid. Isocyanic acid is a decomposition product from polyurethane. The measurements indicate that industries where isocyanic acid is formed may emit isocyanic acid to the surroundings through exhaust air ducts.

Innehållsförteckning

1	Inledning.....	4
2	Kemi, produktion och användning	5
3	Hälsopåverkan	7
4	Tidigare mätningar	8
5	Provtagningsstrategi och mätobjekt	9
6	Metoder.....	13
7	Resultat och diskussion	14
8	Slutsatser	15
9	Tack	15
10	Referenser.....	16

1 Inledning

IVL Svenska Miljöinstitutet har på uppdrag av Naturvårdsverket genomfört en sk screeningstudie. I studien som utfördes under 2004/2005, ingick följande substanser: adipater, oktaklorstyren, limonen, siloxaner, mirex, endosulfan samt isocyanater. Dessa ämnen eller ämnesgrupper släpps ut och sprids i miljön via ett stort antal olika källor, både via punktkällor och via produkter i användning. Vissa av ämnena har stor användning internationellt och/eller i Sverige.

De sju studerade ämnena/ämnesgrupperna har identifierats som potentiellt toxiska, bioackumulerande och/eller persistenta. Vissa av dem ingår dessutom på olika internationella/nationella prioriteringslistor. Tabell 1 visar en översikt av de ingående ämnena samt huvudorsakerna för uppmärksamheten kring dem.

Tabell 1. Översikt över de ämnen som ingår i screeningprogrammet 2004 samt orsakerna till uppmärksamheten kring dessa (Loh et al., 2003; Andersson, 2004; OSPAR, 2005; UNEP, 2005). De ämnen som avses i denna rapport är markerade i fet/kursiv stil.

Ämne	Typ av ämne	Förbjuden/ Reglerad	HPV ^a	Indikation på toxicitet	Bevis på B/P ^b	Internationell prioriteringslista
Adipater	Additiv	Nej	X	X		
Oktaklorstyren	Oavsiktlig biprodukt	PRIO-ämne ^c		X	X	Kandidat till Stockholmskonventionen
Limonen	Rengöringsmedel (även naturlig förekomst)			X		
Siloxaner	Smörjmedel, industriellt råmaterial, kemiskt additiv	PRIO-ämne ^c	X	X	X	OSPAR (HMDS)
Mirex	Pesticid	Förbjuden		X	X	Stockholmskonventionen
Endosulfan	Pesticid	Förbjuden		X	X	WFD, OSPAR, Kandidat till Stockholmskonventionen
<i>Isocyanater</i>	<i>Industriellt råmaterial</i>	<i>Reglerad</i>	<i>X</i>	<i>X</i>		<i>OSPAR^d</i>

^{a)} Hög ProduktionsVolym

^{b)} Bioackumulerbarhet/Persistens

^{c)} Ämnet ingår på Kemikalieinspektionens PRIO-lista, och identifieras som ett "utfasningsämne"

^{d)} Avser 3,3'-(ureylenedimetylen)bis(3,5,5-trimetylcyclohexyl)diisocyanat

Huvudsyftet med denna screening var att bestämma koncentrationer av ovanstående ämnen i ett flertal olika matriser i den svenska miljön, att undersöka betydande transportvägar och att utröna om det kan finnas pågående emissioner av ämnena i Sverige idag. Ett ytterligare syfte var att undersöka betydelsen av långväga transport och upptag i biota. Resultaten av studien skall kunna användas som underlag i beslutsprocesserna avseende miljöövervakning av dessa ämnen. Med anledning av de olika karaktärerna på emissionskällor såväl som skillnaderna i fysikalisk-kemiska egenskaper hos de ingående ämnena har screeningen utförts som sju olika delprojekt. Denna rapport avser resultaten för isocyanater. Resultat för övriga ämnen presenteras i delrapporterna 1-5.

2 Kemi, produktion och användning

Isocyanater används huvudsakligen för framställning av polyuretanplaster. Ungefär 95% av all diisocyanat används till framställning av polyuretan (PUR). Isocyanater och diisocyanater tillverkas inte i Sverige.

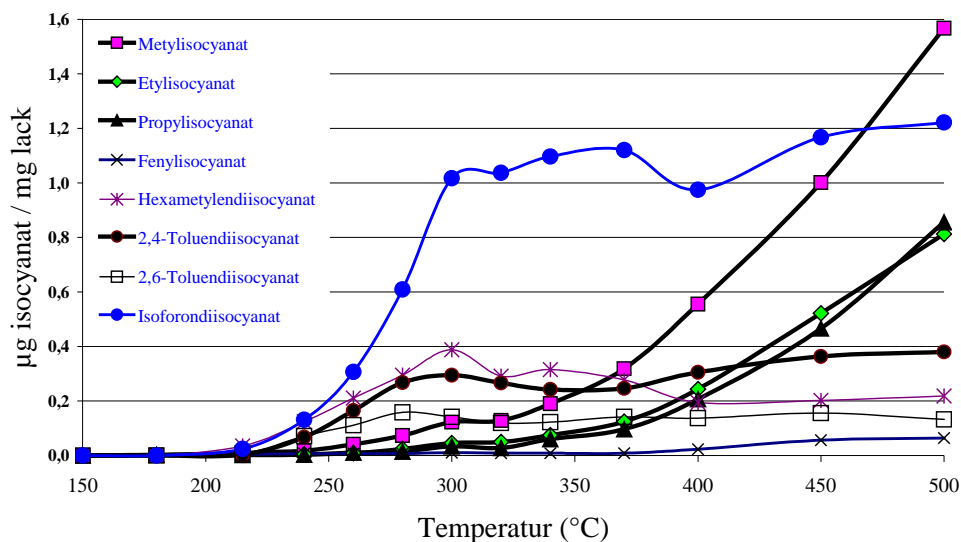
Diisocyanater är utgångsmaterialet för tillverkning av allt från relativt hårda produkter som lack och lim till mjukare produkter som gummiråvara samt skummade produkter till möbler, bilinredningar eller isolering. Andra användningsområden är som bindemedel, gjutmassor och tätningsmedel. Totalt finns isocyanater i ca 1 000 produkter.

Omsättningen av diisocyanater ökar, dvs det framställs mer och mer polyuretanprodukter. Huvudsakligen sex diisocyanater används i Sverige; difenylmetandiisocyanat MDI, toluendiisocyanat TDI, isoforondiisocyanat IPDI, hexametylendiisocyanat HDI och dicyklohexylmetan-diisocyanat HMDI. De vanligaste är TDI och MDI. De två diisocyanaterna svarar för över 90% av totala förbrukningen av diisocyanater. Totalt förbrukas ca 10 000 ton/år (år 2000) i Sverige.

Isocyanater är reaktiva föreningar. Diisocyanater har två reaktiva grupper och reagerar tillsammans med alkoholer till polyuretaner. Reaktionen kallas att produkten härdar. För att minska avdunstning och därigenom riskerna för hälsopåverkan sker en övergång till MDI. Dessutom används prepolymeriserade och blockerade isocyanater i ökad omfattning. Med större molekyler minskar risken för hälsopåverkan.

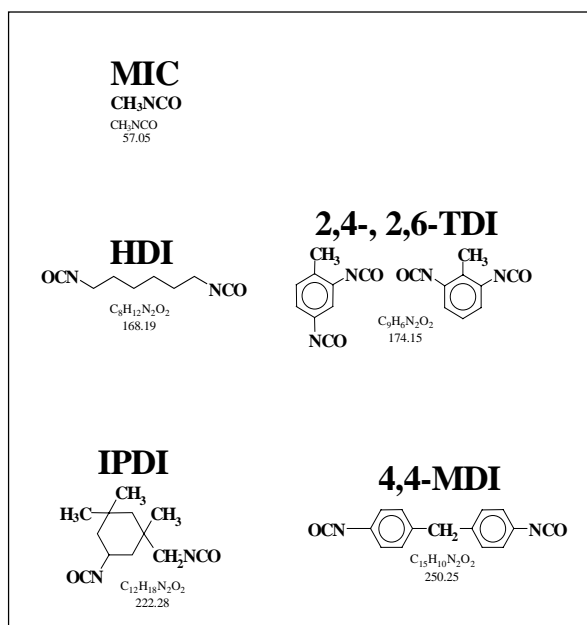
De isocyanater som används industriellt är diisocyanater. Under senare år har diskussioner förts om mono-isocyanater, bl a isocyanasyra, metylisocyanat, etylisocyanat, propylisocyanat etc. Vid mitten av 1990-talet uppmärksammades att polyuretan (PUR) som utsatts för hög temperatur kan orsaka ohälsa. Att PUR kan sönderfalla till diisocyanater var känt sedan länge, men tidigare mätningar hade normalt visat låga halter. Det visade sig att nya typer av isocyanater kan bildas när polyuretan sönderdelas. Bland sönderfallsprodukterna återfinns ofta monoisocyanater i höga halter och diisocyanater i lägre halter. Vid uppvärmning av PUR (över cirka 200 C°) börjar en termisk nedbrytning av polyuretan och det bildas förutom isocyanater även aminer och aminocyanater. Se Figur 1 nedan.

Termisk nedbrytning av billack från plåtbit



Figur 1. Exempel på termisk nedbrytning av PUR (Skarping, pers.komm.).

Exempel på arbetsplatser där polyuretan kan utsättas för termisk nedbrytning är bilverkstäder där PUR-lackerad bilplåt upphettas i samband med svetsning (Anthonsson et al., 2002). Isocyanater, främst ICA, kan även bildas på ställen där PUR eller isocyanater inte hanteras. Det kan ske vid upphettning av kväverika föreningar, till exempel från bindemedel vid tillverkning av stenull eller viss typ av gjutkärnor.



Figur 2. Strukturformler och molekylvikt för några isocyanater.

3 Hälsopåverkan

Diisocyanater samt mono- och diisocyanater som bildas vid termiskt sönderfall kan påverka hälsan. Uthärdad polyuretan är en mycket stabil förening utan rapporterad hälsopåverkan. Hälsoriskerna vid exponering för isocyanater uppmärksammades första gången i större skala under 70-talet och har sedan dess varit föremål för diskussion. En anledning till att isocyanater diskuterats under lång tid är att analysmetoderna har förbättrats vid flera tillfällen. "Nya" isocyanater (bl a monoisocyanater) har också upptäckts i arbetsplatsluft.

När hälsoriskerna med isocyanater började uppmärksammas, studerades till en början enbart hälsoeffekterna av isocyanater inom tillverkningsindustrin. Arbetet fortsatte men i mer begränsad omfattning med kartläggning av exponeringen vid användning av ohärdade isocyanatprodukter utanför tillverkningsindustrin. Människor som exponeras för diisocyanater löper risk att drabbas av olika typer av luftvägsbesvär. Den allvarligaste effekten av diisocyanater är luftvägsallergi i form av astma. Detta har påvisats för vissa men inte alla diisocyanater. Om man blir allergisk mot isocyanater kvarstår allergin för resten av livet. Vid inandning av diisocyanater blir slemhinnorna irriterade och vid högre halter uppstår skador på luftvägarna. Toluendiisocyanat (TDI) har i djurförsök orsakat cancer. På senare tid har nya fakta framkommit som tyder på att även hudkontakt med vissa isocyanater kan orsaka astma. För diisocyanaterna gäller minskad risk för hälsopåverkan med ökad molekylstorlek och polymerisationsgrad. Idag hanteras huvudsakligen prepolymeriserade diisocyanater i Sverige.

Metylisocyanat är irriterande för slemhinnorna i luftvägarna. I djurförsök har sex timmars exponering för 1 - 3 ppm gett slemhinneskada i luftvägarna. Massiv exponering för MIC (metylisocyanat) uppkom i samband med en olyckshändelse i Bhopal i Indien 1984, då ca 27 ton MIC spred sig i omgivningen från en anläggning ägd av Union Carbide. Exakta luftvärden saknas, men halterna har senare beräknats vara i intervallet 0,12-85 ppm (Montelius, 2002).

Underlaget för ICA:s toxicitet är mer begränsad. Hälsoeffekterna bedöms vara liknande som MIC. Humandata angående toxiska effekter av ICA saknas (Dagens Arbete, 2005). Det finns monoisocyanater som även är sensibiliserande, t ex fenylisocyanat.

Tabell 2. LD50 för de två mest använda diisocyanaterna och metylisocyanat

Ämne	Djur	Halt	Referens
MDI	Råtta, oralt	2200 mg/kg	Izmerov et al 1982
2,4-TDI	Råtta, inandning	14 ppm	Duncham et al 1962
MIC	Råtta, oralt	51 mg/kg	Vijayarachavan & Kaushik 1987

Arbetsmiljöverkets (AFS 2005:17) gränsvärden för isocyanater är 0,002 ppm (samtliga isocyanater, heldagsexponering), 0,005 ppm (samtliga, max exponering under 5 minuter), 0,005 ppm (två sensibiliserande monoisocyanater, heldag) och 0,01 ppm (5 minuter) samt 0,01 ppm (MIC och ICA, hel arbetsdag) och 0,02 ppm (5 minuter). Värdena anges i ppm eftersom värdet i mg/m³ blir olika för varje förening beroende på molekylvikten.

4 Tidigare mätningar

Isocyanater har huvudsakligen mätts i samband med arbetsmiljöutredningar. På grund av en fortgående utveckling av provtagnings- och analysmetoderna och ökad kunskap om förekommande isocyanater har nya mätningar gjorts, särskilt vid arbeten där upphettning av PUR kan förekomma.

Eftersom isocyanater är reaktiva föreningar, förväntas livslängden i luft vara kort. Vid svetsning i PUR-lackerad bilplåt kan isocyanater bildas. På bilverkstäder fanns oro för att inte bara den bilplåtrepairatör som svetsade blev exponerad. Även andra som uppehöll sig i samma lokal var oroliga för att bli exponerade för svetsröken. I ett arbetsmiljöprojekt utfördes mätningar på nitton bilverkstäder i plymen på arbetsplatsen där svetsning pågick och på ytterligare fyra arbetsplatser, där ingen svetsning förekom. Spridningsmätningarna var placerade ca 2 m till ca 30 m från svetsarbetsplatsen. Den klart dominerande isocyanaten som bildades vid svetsning var normalt isocyanasyra. Den fanns dock enbart på svetsarbetsplatsen. Endast samtidigt bildade diisocyanater kunde återfinnas på andra arbetsplatser. Slutsatsen var att isocyanasyra är så kortlivad att föreningen inte når andra arbetsplatser i samma lokal (Antonsson et al., 2002).

Vid förbränning av spånplattor utomhus har enligt Räddningsverket (Dagens Arbete, 2005) höga halter mono- och diisocyanater uppmätts. När t ex sju-åtta kvadratmeter spånskivor brändes, uppmättes på 100 meters avstånd halter cirka fyra gånger högre än högsta tillåtna gränsvärde. Vid utrensning av asklådan efteråt uppmättes i sotröken halter 70 gånger högre än gränsvärdet. Vid ett annat test fann man spår av isocyanater i urinen på den person som utan skyddsutrustning krattat ut sot efter en brand.

5 Provtagningsstrategi och mätobjekt

I projektet planerades provtagning och analys av de isocyanater som redovisas i Tabell 3 och Figur 2.

Tabell 3. Ämnen som ingår i screeningprogrammet

CAS nr	Ämne
584-89-9, 91-08-7, 26471-62-5	TDI (toluendiisocyanat)
101-68-8, 5873-54-1, 2536-05-2	MDI (metylendifenyl-diisocyanat)
822-06-0	HDI (hexametylendiisocyanat)
4098-71-9	IDPI (isoforondiisocyanat)
624-83-9	MIC (metylisocyanat)

På grund av stor efterfrågan på analys av isocyanater i arbetsmiljöutredningar finns flera laboratorier som rutinmässigt analyserar isocyanater. Fler isocyanater än de som preciserats inom screeningprogrammet ingår i rutinanalys av isocyanater. Vi har därför valt att redovisa även halterna av dessa tillkommande ämnen. De isocyanater som tillkommit är följande:

Monoisocyanater

- ICA = Isocyanasyra,
- PhI = Phenylisocyanat,
- NIC = Naftylisocyanat,
- IPIC = Isopropylisocyanat.

Diisocyanater

- NDI = Naftalen diisocyanat,
- H₁₂MDI = Dicyklohexylmetandiisocyanat

Isocyanater provtogs i luften på både vind- (lovart) och läsidan om industrier eller industriområden där isocyanater användes eller där ämnen användes som i processen kunde bilda isocyanater. Mätningarna utfördes nära bostäder på läsidan om respektive mätobjekt. Avståndet till utsläppsområdet var i storleksordningen ca 300 m.

Industrier med flera utsläppskällor valdes före industrier där utsläppen till mycket stor del sker i en punkt t ex från en hög fabriksskorsten, eftersom det vid provtagningen är stor risk att missa en plym från en punktkälla. Mätutrustningen placerades c:a 100 meter i lä från utsläppsområdet.

Isocyanater är mycket reaktiva och förväntas reagera snabbt med andra ämnen i omgivningen. Istället för att välja ett industrifritt område för bakgrundsmätningar togs bakgrundsvärden i lovart av respektive mätobjekt. Mätplatser och antal tagna luftprov redovisas i Tabell 4 och med figurer (bild 1 - 5).

En mätning utfördes även i urban miljö. Här togs inget bakgrundsvärde eftersom isocyanater inte förväntas hinna transporteras någon längre distans innan de reagerar med andra ämnen d v s eventuella bakgrundsvärden är irrelevanta till uppmätta halter i stadskärnan i en större stad. Mätpunkten var placerad vid Norra Bantorget i Stockholm.

Inom ramen för ett pågående gjuteriprojekt har isocyanater mätts i en frånluftskanal från ett större gjuteri för att kontrollera om isocyanater främst isocyansyra är tillräckligt stabil för att kunna emitteras från källan inne på fabriken till frånluftskanaler för vidare transport ut från fabriken. Resultatet från denna mätning redovisas i denna rapport, eftersom de kan klarlägga om monoisocyanater kan emitteras från industriella processer via ventilationskanaler till omgivningen. Tre av fyra prover på gjuteriet togs med annan provtagningsmetod än övriga isocyanatmätningar i screeningprogrammet och dessa prover analyserades dessutom på ett annat laboratorium.

Med undantag för mätningen i urban miljö togs tre prov i vindriktningen från industrin, (läsidan) och ett prov i vindriktningen mot industrin (lovart).

Tabell 4. Provtagningsplatser

Källor	Mätpunktens placering		
	Lovart, Antal prov	Läsida, Antal prov	Övrigt, Antal prov
Tillverkning av mjuka skummade polyuretanprodukter	1	3	-
Lackering mm av entreprenadmaskiner	1	3	-
Småindustriområde, flera verkstäder för reparation av bilplåtskador och flera verkstäder för bilglasbyten	1	3	-
Storstad, nära centrum	-	-	4
Gjuteri, frånluftskanal	-	-	4



Figur 3. Mätningen utfördes nära bostäderna, på läsidan av fabriken som tillverkade mjuka polyuretanprodukter



Figur 4. Fabriken sedd från bostäderna i Figur 3.



Figur 5. Mätpunkt vid Norra Bantorget. Mätpunkten placerad på telefonkioskens tak.



Figur 6. Mätutrustningen markerad med en ring. Mätning vid industriområde i Stockholm.



Figur 7. Provtagningspunkt (vid pilen) placerad vid bostäder (dessa syns inte på bilden). I bakgrunden ses fabriksbyggnaden. I fabriken utfördes lackeringsarbeten.

Väderleken och särskilt luftfuktigheten kan påverka halten isocyanater. Därför noterades väderleken i samband med mätningarna. Väderleken framgår av Tabell 5.

Tabell 5. Väderleken i samband med mätningarna.

Källor	Datum	Temperatur, °C	Vindriktning, vindhastighet	Övrigt
Tillverkning av mjuka skummade polyuretanprodukter	2005-04-06	+12	V, 6 m/s	Torr väderlek
Lackering mm av entreprenadmaskiner	2005-02-25	-3	N, 4 m/s	Torr väderlek
Småindustriområde, flera verkstäder för reparation av bilplåtskador och flera verkstäder för bilglasbyten	2005-02-03	+2	V, 2 m/s	Fuktigt
Storstad, nära centrum	2005-01-26	+2	V 2 m/s	Fuktigt

6 Metoder

Idag används i Sverige främst den så kallade DBA-metoden (Spanne et al., 1996) för provtagning av isocyanater i luft. Metoden fungerar utmärkt vid provtagning i arbetsmiljö. En stor nackdel är att provtagningstiden normalt är begränsad till ca 15 minuter. Eftersom provtagningsflödet är 1 l/min blir maximala provmängden ca 15 l luft. Detektionsgränsen för DBA-metoden för de aktuella mono- och diisocyanaterna är 0,005 - 0,01 µg/prov med undantag för ICA där detektionsgränsen är 0,05 µg/prov. Om inget arbete pågår som emitterar isocyanater brukar man i industrilokalerna få värden under detektionsgränsen.

Ett väl beprövat alternativ till DBA-metoden är den så kallade 2MP-metoden där provtagningen enbart sker med belagda filter. Med filter kan provtagningstiden utökas till ca 90 minuter och provtagningsflödet ökas till 2 l/min, vilket innebär att lägre halter kan bestämmas. Säkerheten i provtagningen ökar, eftersom mätvärdet täcker en längre tidsperiod. Metoden fungerar utmärkt för diisocyanater, men förluster har konstaterats för monoisocyanater, vilket innebär att halten monoisocyanater kan underskattas.

En modifierad 2MP-metod har utvecklats i Finland (Eckerman et al., 2000) där bland annat även MIC kan provtas. Den modifierade metoden används numera av Arbetslivsinstitutet för isocyanatprovtagningar i arbetsmiljö. Detektionsgränsen är 0,001 µg/prov för samtliga analyserade isocyanater. Analys sker med LC-MS. Eftersom det vid immissionsmätningar utomhus är önskvärt med längre provtagningstider, har provtagning och analys huvudsakligen utförts enligt den "modifierade 2MP-metoden". Analyserna har utförts av Arbetslivsinstitutet i Umeå. Laboratoriet har även tillhandahållit belagda filter för provtagning.

Provtagning och analys av tre av fyra tagna prover i frånluftskanalen har utförts med DBA-metoden och ett med den modifierade 2MP-metoden. Proverna tagna enligt DBA-metoden analyserades av Yrkesmedicinska kliniken vid regionsjukhuset i Örebro. Det fjärde provet analyserades vid Arbetslivsinstitutet i Umeå.

Provtagningstiderna varierade mellan 71 och 123 minuter för proverna tagna enligt den modifierade 2MP-metoden samt mellan 14 och 16 minuter för prover tagna med DBA-metoden.

7 Resultat och diskussion

Diisocyanater (DI) och metylisocyanat (MIC) kunde inte detekteras i något av proven. Med 2MP-metoden kan normalt 1 ng isocyanat/prov detekteras, men i de nu tagna proven blev gränsen 10 ng isocyanat/prov för följande isocyanater: NIC (Naftylisocyanat), H12MDI (Dicyklohexylmetandiisocyanat) och MDI (metylendifenyl-diisocyanat). Med omräkning för provtagen volym blev detektionsgränsen för NIC, H12MDI och MDI ca 0,05 µg/m³ och övriga isocyanater MIC ca 0,005 µg/m³. Detektionsgränsen beräknad på på 200 l provtagen luft. Detektionsgränsen är bättre än 1/1000-del av det hygieniska gränsvärdet för samtliga isocyanater med undantag för MDI och H12MDI där detektionsgränsen motsvarar ca 1/500-del av det hygieniska gränsvärdet: NIC är inte upptaget på Arbetsmiljöverkets hygieniska gränsvärdeslista.

Monoisocyanaten isocyansyra (ICA) kunde detekteras i flera prov tagna på läsidan, men inte i lovert av mätobjekten. Mätningarna från gjueriet visar att isocyansyra (ICA) kan emitteras från en industri. Samtliga resultat redovisas i tabell 4.

Tabell 6. Mätresultat, isocyanater. Ud= under detektionsgränsen. Detektionsgränsen motsvarar ca 0,005 µg/m³ för prover tagna och analyserade enligt den modifierade 2MP-metoden med undantag för NIC, H₁₂MDI och MDI där detektionsgränsen var ca 0,05 µg/m³. För prover tagna och analyserade med DBA-metoden är detektionsgränsen för ICA ca 3,5 µg/m³ och för övriga isocyanater i storleksordningen 0,5 µg/m³.

Källor	Analysmetod	Mätpunktens placering, uppmätt halt, µg/m ³ , detekterad isocyanat		
		Vindsida	Läsida	Övrigt
Tillverkning av mjuka skummade polyuretanprodukter. Mätningen utförd för- och eftermiddagen 2005-04-06	2MP	ud	0,1 ICA 0,1 ICA ud	-
Lackering mm av entreprenadmaskiner. Mätningen utförd eftermiddagen 2005-02-25	2MP	ud	0,1 ICA 0,1 ICA 0,1 ICA	-
Småindustriområde, flera verkstäder för reparation av bilplåtskador och flera verkstäder för bilglasbyten. Mätningen utförd eftermiddagen 2005-02-03	2MP	ud	u.d. u.d. u.d.	-
Storstad, nära centrum. Mätningen utförd för- och eftermiddagen 2005-01-26	2MP	-	-	0,1 ICA u.d. u.d. 0,1 ICA
Gjuteri, frånluftskanal. De tre första proverna tagna eftermiddagen 2004-09-12 och det sista provet eftermiddagen 2005-01-27	DBA DBA DBA 2MP	-	-	20 ICA 27 ICA 26 ICA 3,6 ICA

Inga isocyanater kunde detekteras i bakgrundsproverna medan över 50% av proverna på läsidan innehöll låga men fullt detekterbara halter ICA. Resultaten är överraskande, särskilt mot bakgrund av tidigare erfarenheter från arbetsmiljö där ICA inte ens kunde detekteras några meter från källan. Halterna i frånluftskanalen på gjueriet visar att ICA kan förekomma i frånluftskanaler.

Antalet mätningar i denna undersökning är begränsat. Ytterligare mätningar bör göras för att verifiera resultaten i denna undersökning samt kartlägga spridning av monoisocyanater från industriella processer.

8 Slutsatser

Diisocyanater (DI) och metylisocyanat (MIC) kunde inte detekteras i något av proven. Det innebär att halterna av de diisocyanater som ingår i screeningprogrammet låg under detektionsgränsen i samtliga immissionsprover. Detektionsgränsen är i storleksordningen 0,005 - 0,05 µg/m³ beroende på isocyanat. Detektionsgränsen motsvarar i storleks-ordningen 1/300-del av det hygieniska gränsvärdet för de flesta isocyanaterna och bättre än 1/1000-del av det hygieniska gränsvärdet för MIC.

Mätningarna tyder på att monoisocyanaten isocyansyra, ICA, kan förekomma både utanför anläggningar som använder diisocyanater i sin produktion samt i urban miljö. Detta resultat är oväntat och bör följas upp med nya och mer omfattande mätningar.

9 Tack

Vi som utfört kartläggningen av isocyanater vill tacka

- Statens Naturvårdsverk för anslagna medel till denna undersökning,
- de företag som bidragit med information om sin verksamhet och möjliggjort mätningar vid respektive industri samt
- analyserande laboratorier Arbetslivsinstitutet i Umeå och Yrkesmedicinska kliniken vid regionssjukhuset i Örebro.

10 Referenser

- AFS 2005:17, Hygieniska gränsvärden och åtgärder mot luftföroreningar.
- Andersson J. 2004. Teoretisk förstudie till screening av miljögifter i Skåne 2004. Examensarbete 20 p. Institutionen för Ekologi, Lunds universitet.
- Anthonsson A-B., Christensson B., Ancker K. 2002. Effektiva åtgärder mot exponering för isocyanater och aminer i bilverkstäder, IVL-rapport B1501.
- Dagens Arbete, 2005-08-15.
- Duncan B, Scheel LD, Fairchild EJ, Killens R, Graham S [1962]. Toluene diisocyanate inhalation toxicity: pathology and mortality. *Am Ind Hyg Assoc J* 23:447-456.
- Eckerman M-L; Väliman J; Rosenberg C, *Analyst*, 2000, 125, s 1949-1954.
- Izmerov NF, Sanotsky IV, Sidorov KK [1982]. Toxicometric parameters of industrial toxic chemicals under single exposure. Moscow, Russia: Centre of International Projects, GKNT, p. 63.
- Loh C., Johansson V., Ivarsson P. 2003. Utredning av ämnen inför screening 2004. *EnviroPlanning Rapport* 1003-01/10/01/rap001.
- Montelius J., 2002. Vetenskapligt underlag för hygieniska gränsvärden 23. *Arbete & Hälsa* nr 2002:18, Arbetslivsinstitutet Stockholm 2002.
- OSPAR, 2005. OSPAR List of Chemicals for Priority Action - Replaced OSPAR Annex 2 from June 2002, www.ospar.org, Mars, 2005.
- Skarping G. Lunds universitet. Personlig kommunikation.
- Spanne M, Tinnerberg H, Dalene M, Skarping G. 1996. Determination of complex mixtures of airborne isocyanates and amines. Part 1. Liquid chromatography with ultraviolet detection of monomeric and polymeric isocyanates as their dibutylamine derivatives. *Analyst* 121: 1095-1099 och 1101-1106.
- UNEP. 2005. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)
<http://www.pops.int/>
- Vijayarachavan R, Kaushik MP [1987]. Acute toxicity of methyl isocyanate and ineffectiveness of sodium thiosulphate in preventing its toxicity. *Indian J Exp Biol* 25:531-534.