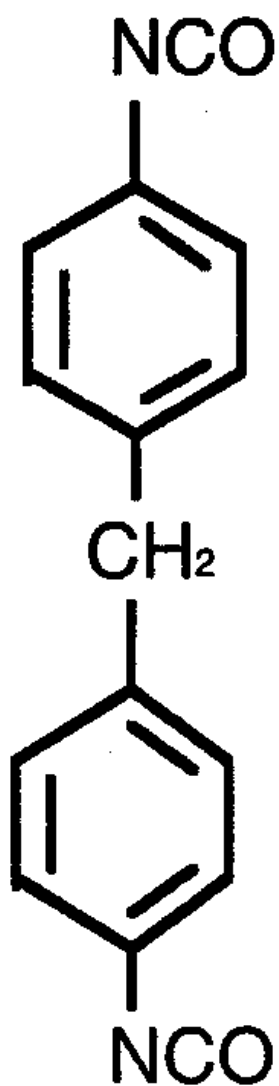


SEKUNDÆR EKSPONERING FOR ISOCYANATER



Rekvirent:
BAR Industri

Udarbejdet af:
Charlotte Pratt, Birgit Engelund
Dansk Toksikologi Center

Kvalitetssikret af:
Margarethe Jaroszewski

December 2001

Sammendrag

Diskussionen vedrørende sekundær eksponering for isocyanater havde sit udspring i Sverige i den sidste halvdel af 90'erne, idet en gruppe forskere kunne måle metabolitter (nedbrydningsprodukter i kroppen) af isocyanat-forbindelser i urin og blod hos en gruppe arbejdere, selvom man ikke ved den traditionelle metode til måling af isocyanater i luften (MAMA-metoden) havde kunnet påvise tilstedeværelsen af disse stoffer i arbejdsmiljøet.

Anvendelse af MAMA-metoden kunne på denne måde skabe en falsk tryghed, og i de følgende år har der været forsket intensivt i udvikling af nye og bedre måle- og analysemetoder. Svenske forskere har udviklet en ny metode, som kaldes DBA-metoden, som er i stand til at måle flere typer af isocyanater, herunder de lavmolekylære monoisocyanater, som man først indenfor de sidste par år er blevet opmærksom på kan dannes ved nedbrydningen. Desuden er blevet udviklet et direkte visende måleapparat, der kan afsløre udsvingene i luftkoncentrationen af isocyanater, mens arbejdet pågår.

Isocyanater er en gruppe meget reaktive forbindelser, som kan medføre invaliderende sygdomme på luftvejene, hvis de indåndes. Desuden virker mange isocyanater allergifremkaldende ved kontakt med huden. Isocyanater er i mange lande identificeret som den mest forekommende årsag til arbejdsbetinget astma, til trods for at grænseværdien for diisocyanater i arbejdsmiljøet er så lav som 0,005 ppm i de fleste lande.

Arbejde med isocyanatbaserede produkter har siden 1978 været omfattet af et regelsæt fra Arbejdstilsynet som fastlægger forholdsregler og sikkerhedsforanstaltninger ved arbejde med denne type produkter. Arbejde med hærdet plastmateriale er dækket af Arbejdstilsynets almindelige regler, bl.a. bekendtgørelse om arbejdets udførelse mv. Og Arbejdstilsynet har for nyligt udgivet en Atvejledning om sekundær eksponering for isocyanater, der oplyser om sundhedsfarer og forebyggelse.

Diisocyanater anvendes til fremstilling af polyurethan, som er et meget anvendt plastmateriale på grund af dets gode tekniske egenskaber. Polyurethan er et stærk materiale, der kan tåle mange påvirkninger, og som desuden kan fremstilles enten som blødt eller hårdt materiale afhængigt af, hvilke udgangs- og tilsætningsstoffer der anvendes.

Monomere og præpolymere diisocyanater anvendes desuden til fremstilling af isocyanatbaserede malinger, lime, lakker og fugemasser. Når disse produkter hærdes efter påføringen, dannes en polyurethanbelægning.

Polyurethan er i sig selv et relativt uskadeligt materiale, der ikke er omfattet af Arbejdstilsynets farlighedsbegreb, men hvis det opvarmes til omkring 150- 200°C nedbrydes det, hvorved der kan gendannes isocyanater og andre skadelige stoffer. Udsættelse for disse termiske nedbrydningsprodukter er det man omtaler som sekundær eksponering, i modsætning til primær eksponering, som er den eksponering, der kan forekomme ved arbejde med isocyanatbaserede produkter som malinger, lime og lakker samt ved fremstilling af polyurethan materialer som for eksempel skummadrasser.

Det er dog ikke kun opvarmning af polyurethan, der kan føre til dannelse af isocyanater. Visse andre typer plast, der indeholder nitrogen, kan ved opvarmning føre til dannelse af isocyanater. Dette er tilfældet for urea-harpikser, som ureaformaldehyd-, melaminureaformaldehyd- og phenolureaformaldehydharpikser, der blandt andet anvendes som bindemiddel i støbesand og i mineraluld.

Verdensmarkedet for polyurethan var i 1999 ca. 8 millioner tons, og den årlige stigning er ca. 5%. Totalt salg og forbrug i USA af urea- og melaminharpikser udgjorde i 2000 1428 tusinde ton, og produktionen var 1354 tusinde ton.

Dataudtræk fra Produktregisterets database PROBAS med hensyn til antal produkter og mængder af henholdsvis isocyanatbaserede produkter og urea-harpikser fordelt på brancher viser, at:

Begge typer polymere bruges som bindemidler i malinger, lakker, lime og støbemasser og i trykfarver. Unikke anvendelser af isocyanatholdige forbindelser er som hærdere til to-komponent-produkter, som bindemiddel i udfyldningsmidler, som plastkonstruktionsmaterialer, isoleringsmaterialer, til gulvbelægning, overfladebehandling af papir og pap og metal.

Udbredelsen (angivet som antal produkter) af isocyanatholdige produkter er størst i bygge- og anlægsvirksomheder, autolakerier, autoreparationsværksteder og karosseriværksteder, fremstilling og reparation af skibe/både, jern- og metalvareindustri

De største mængder isocyanat-forbindelser anvendes i: kemisk industri, plastindustri, karosserifabrikker, bygge-anlæg, skofabrikker, fremstilling af støbte jern- og stålrør, træ- og møbelindustri

Der er god overensstemmelse mellem fordelingen af polyurethan-baseret (PUR) materiale i USA og Canada og danske forhold.

Udbredelsen (angivet som antal produkter) af urea-harpiksholdige produkter er størst i træ- og møbelindustri, jern- og metalvareindustri, fremstilling og reparation af skibe/både

De største mængder urea-harpikser anvendes i gummi- og plastindustri, træ- og møbelindustri

De brancher, hvor risikoen for sekundær eksponering forventes at være betydelig, er identificeret ved hjælp af viden om, hvilke brancher der anvender de største mængder isocyanatbaserede produkter, kendskab til brancher og arbejdsprocesser, der kan medføre risiko for sekundær eksponering og/eller forekomst af tilfælde af isocyanatbetinget astma hos arbejdere i bestemte brancher.

Det konkluderes at særligt udsatte brancher tilknyttet BAR Industri er:

- Fremstilling af transportmidler
- Metal-, stålværker og støberier
- Autobranschen
- Træ- og møbelindustri
- Jern- og metalvare industri
- El- og elektronikindustri
- Maskinindustri
- El- og varmforsyning

Det anbefales, at der indenfor de enkelte brancher foretages en nøjere vurdering af problemets omfang ved, at sammenstille forekomsten af polyurethanbaserede produkter og materialer samt urea-harpikser med de aktuelle arbejdsprocesser.

Arbejdsgiverne er ifølge lovgivningen forpligtet til at foretage en arbejdspladsvurdering, som tager alle arbejdssituationer i betragtning. En arbejdspladsvurdering skal derfor blandt andet indeholde en vurdering af, om der er risiko for dannelse af isocyanater.

Det anbefales derfor, at de eksisterende vejledninger om arbejdspladsvurderinger udarbejdet af brancherne gennemgås og tilpasses, således at den nye viden om risikoen for dannelse af isocyanater indarbejdes.

Indhold

1.	Indledning	5
2.	Isocyanater og polyurethan.....	6
	2.2 Anvendelse	8
3.	Urea-harpikser	10
	3.1 Kemisk opbygning	10
	3.2 Anvendelse	11
4.	Termisk nedbrydning af polyurethan og urea-harpikser	13
	4.1 Polyurethan	13
	4.2 Urea-harpikser	15
5.	Sundhedsmæssige effekter og regulering	16
	5.1 Sundhedsmæssige effekter af nedbrydningsprodukter	16
	5.2 Forekomst af isocyanatastma	17
	5.3 Måle- og analysemetoder	23
	5.4 Regulering	25
6.	Eksempler på sekundær eksponering for isocyanater	28
7.	Forbrug	34
	7.1 Verdensmarkedet, Vesteuropa og Canada	34
	7.2 Danmark	37
8.	Diskussion og konklusion	52
	Bilag 1 – Datasøgning	57
	Bilag 2 – Ordliste	58
	Bilag 3 – Tal fra Danmarks statistik – mængder i tons	59
	Bilag 4 – Søgning i PROBAS	61
	Bilag 5 – Specifikke anvendelser af isocyanatbaserede produkter	63
	Bilag 6 – Referenceliste	64

1. Indledning

Der har i de seneste år været megen debat om sekundær eksponering for isocyanater. Sekundær eksponering for isocyanater defineres som den udsættelse for isocyanat-forbindelser, der kan ske ved arbejdsprocesser, hvor der foregår en opvarmning af plastmaterialer som polyurethan (PUR) eller urea-harpikser.

Polyurethan dannes, når isocyanatbaserede produkter hærdes. Det har i mange år været kendt, at arbejde med ikke-hærdede isocyanater og produkter, der indeholder isocyanater, kan give helbredsskader, hvis de ikke håndteres korrekt. Der har i Danmark siden 1978 eksisteret et regelsæt fra Arbejdstilsynet, som fastlægger forholdsregler og foranstaltninger, der skal overholdes ved arbejde med produkter, der indeholder isocyanater for eksempel lime, maling og lakker.

Arbejdstilsynets bekendtgørelse om epoxyharpikser og isocyanater m.v. stiller desuden krav om, at alle, der anvender disse produkter, skal gennemgå en godkendt uddannelse. Bekendtgørelsen omhandler udelukkende den primære eksponering for isocyanater, det vil sige den eksponering, der kan forekomme, når produktet håndteres, og dækker ikke arbejde med hærdet plastmateriale.

Arbejde med hærdet plastmateriale er dækket af Arbejdstilsynets almindelige regler, blandt andet bekendtgørelse om arbejdets udførelse mv.

Da man ifølge de danske regler skal uddannes i håndteringen af ikke-hærdede isocyanater, er dem, der håndterer isocyanatbaserede produkter, i princippet bevidste om den risiko den primære eksponering udgør. Den sekundære eksponering er mere lumsk, idet man ikke nødvendigvis er bekendt med, at det plastmateriale, der forarbejdes, er en polyurethan eller indeholder ureaharpiks.

Kendskabet til risikoen for sekundær eksponering for isocyanater er ikke nær så udbredt som viden om primær eksponering. Dette skyldes dels, at det er relativt nyt, at man har konstateret sekundær eksponering i praksis og dels, at man, for at kunne imødekomme denne risiko, skal være vidende om, at det plastmateriale man be- eller forarbejder kan give anledning til dannelse af isocyanater og derved være kilden til skadelige påvirkninger fra den sekundære eksponering for isocyanater

Det er nødvendigt at vide, hvor og hvornår risikoen for sekundær eksponering kan opstå for at imødekomme eventuelle skadevirkninger. Det er derfor projektets mål at foretage en undersøgelse af udbredelsen og anvendelsen af isocyanater, polyurethan og formaldehydureaphenolharpikser samt at give eksempler på de arbejdsprocesser i industrien, der indebærer opvarmning af disse materialer og således kan medføre en risiko for sekundær eksponering.

Denne kortlægning skal danne grundlag for en oplysningskampagne og eventuelt undervisningsmateriale, således at risikoen for sekundær eksponering for isocyanater kan minimeres ved at træffe foranstaltninger, således at sundhedsskadelige påvirkninger undgås.

Rapporten indledes med en introduktion til den kemiske opbygning og anvendelsen af isocyanater, polyurethener og urea-harpikser. Herefter beskrives den termiske nedbrydning af polyurethan og urea-harpikser, de sundhedsmæssige effekter af nedbrydningsprodukterne samt dansk regulering og analysemetoder. De følgende afsnit beskriver anvendelse, udbredelse og forbrug af isocyanatbaserede produkter, polyurethan og urea-harpikser, og der gives eksempler på arbejdsprocesser, hvor der er risiko for sekundær eksponering for isocyanater. I konklusionen vurderes det hvilke brancher tilknyttet BAR Industri, der er særligt udsatte, og hvor der derfor bør være specielt fokus på problematikken.

2. Isocyanater og polyurethan

2.1 Kemisk opbygning

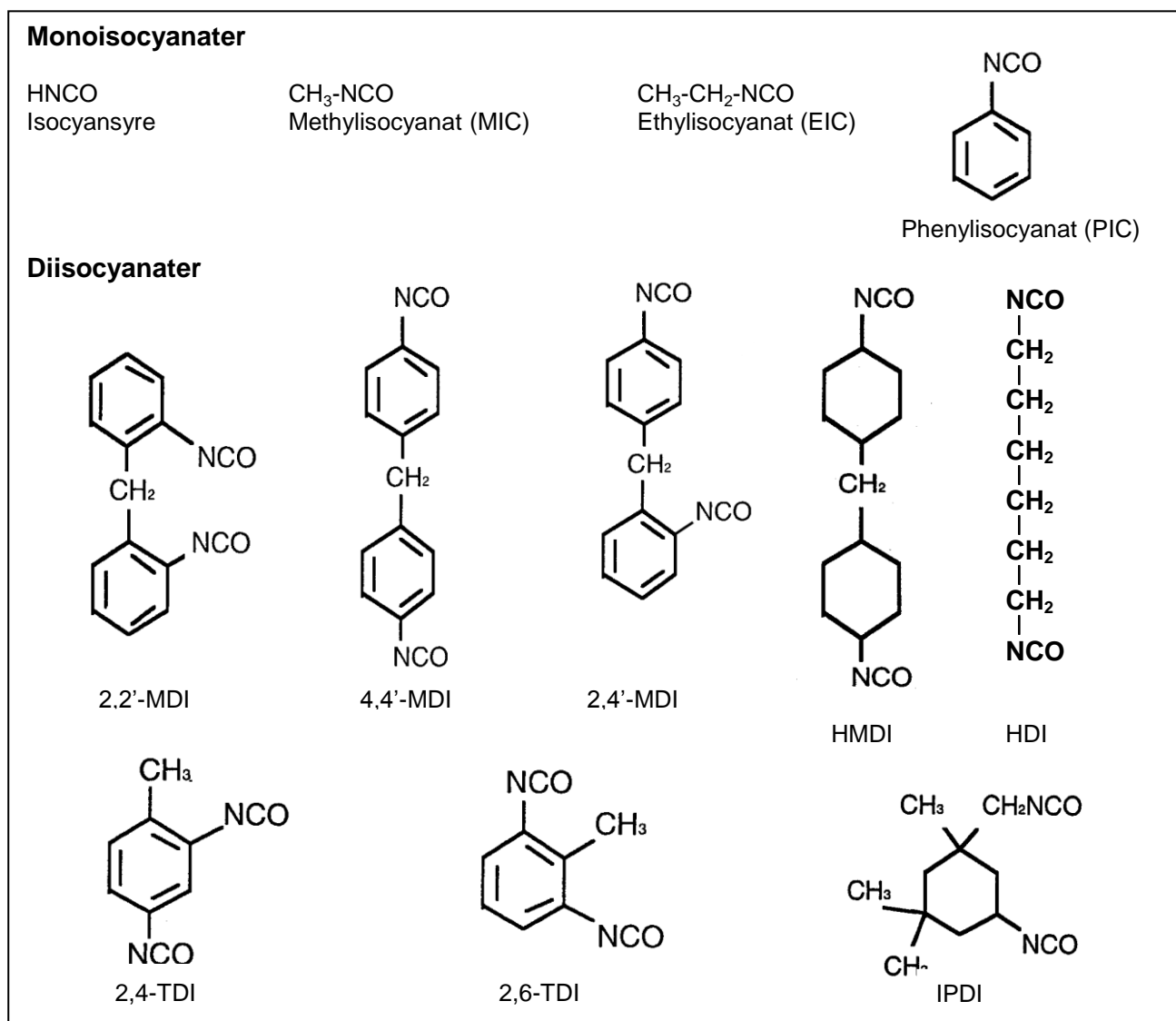
Isocyanater

Isocyanater er betegnelsen for kemiske stoffer, der indeholder en $-N=C=O$ gruppe. Hvis stofferne indeholder to $-N=C=O$ grupper kaldes de med en overordnet betegnelse for diisocyanater.

Det simpleste isocyanatmolekyle er isocyanasyre. Eksempler på monoisocyanater og diisocyanater er angivet i figur 1.

Diisocyanaterne betegnes ofte ved en forkortelse af deres kemiske navn, for eksempel TDI for toluendiisocyanat. De fuldstændige navne findes i ordlisten i bilag 2. Som det fremgår af figur 1 kan NCO-grupperne i MDI og TDI sidde forskelligt i forhold til hinanden, og man taler om flere isomere former af TDI og MDI.

Isocyanater kan både være aromatiske, det vil sige at de indeholder en benzenring, eller alifatiske (indeholder ikke en benzenring). Et eksempel på en alifatisk monoisocyanat er methylisocyanat (MIC), og et eksempel på en aromatisk diisocyanat er 2,2'-diphenylmethandiisocyanat (2,2'-MDI).



Figur 1 Strukturformler for mono- og diisocyanater

Teknisk TDI og MDI består af en blanding af isomere.

NCO-gruppen i en isocyanatforbindelse er meget reaktiv og reagerer blandt andet med stoffer, der indeholder en eller flere alkoholgrupper (OH-grupper). Når diisocyanater reagerer med polyoler (et stof med flere OH-grupper) dannes polyurethan.

Nogle af diisocyanaterne med lav molekylvægt er flygtige forbindelser. For at nedsætte flygtigheden, og dermed risikoen for indånding af dampe under anvendelsen, kan man fremstille såkaldte præpolymere.

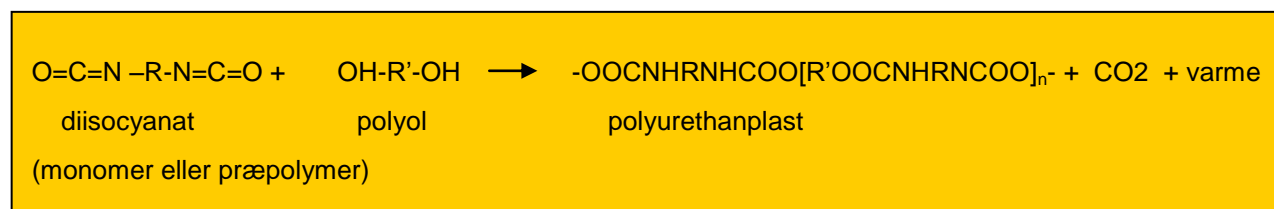
En præpolymer fremstilles ved, at man lader monomererne (diisocyanat og polyol) reagere delvist således, at der dannes større molekyler, men med underskud af polyol således, at der stadig er nogle NCO-grupper tilbage. De resterende NCO-grupper kan herefter reagere enten ved tilsætning af yderligere polyol eller ved reaktion med luftens fugt, hvorved den hærdede polyurethan dannes. Præpolymere kan også fremstilles ved at lade diisocyanater reagere med sig selv. (1)

En anden metode til at nedsætte risikoen ved udsættelse for diisocyanater er at fremstille såkaldte blokerede isocyanater. Blokerede isocyanater fremstilles ved at lade isocyanatgrupperne reagere med en såkaldt beskyttelsesgruppe (for eksempel phenol eller tertiær amin). Blokerede isocyanater indeholder således ikke frie isocyanatgrupper, men ved tilførsel af varme fraspaltes beskyttelsesgruppen igen således af isocyanatgrupperne kan reagere med polyol og danne poly-urethan.

Polyurethanplast:

Polyurethanplast dannes ved reaktion mellem diisocyanater og polyoler, polyethere eller polyestere. Hvilke udgangsstoffer der vælges afhænger af de egenskaber, som man ønsker, at det færdige polyurethanmateriale skal have.

Dannelsen af polyurethanplast sker ved en proces man kalder polymerisering. Polymerisering eller præpolymerisering er en kemisk reaktion, hvor relativt simple molekyler, som man betegner byggestene eller monomere (i dette tilfælde diisocyanat og polyol, polyester eller polyether), kædes sammen og danner lange molekyler, eventuelt i et forgrenet netværk. Dannelsen af denne struktur af lange molekyler er det man kalder hærkning, og resultatet er det materiale vi kender som plast. Den kemiske reaktion ved fremstilling af polyurethan er vist i figur 2. I stedet for monomere kan man anvende præpolymere.



Figur 2 Den kemiske reaktion ved fremstilling af polyurethan

Ved reaktionen mellem isocyanatforbindelsen og polyolen udvikles kuldioxid og varme. Udviklingen af kuldioxid medfører, at der opstår en masse små hulrum i plasten. Isocyanater kan desuden opskummes yderligere ved at indblæse vanddamp eller andre gasarter gennem plastmassen.

Det er vigtigt at skelne mellem begreberne monomer, præpolymer og polyurethan. Ikke mindst fordi de monomere og præpolymere isocyanat-forbindelser kan give sundhedsskadelige effekter, mens et polyurethan er et udhærdet materiale, uden frie NCO-grupper som kan reagere, og som er uskadeligt så længe det ikke nedbrydes ved varmepåvirkning. Polyurethan er således betegnelsen for et fuldt hærdet isocyanatbaseret materiale.

2.2 Anvendelse

Isocyanater

Den vigtigste anvendelse af diisocyanater er som råvare til fremstilling af polyurethanplast (PUR).

Monomere og præpolymere diisocyanater anvendes også i stor udstrækning til fremstilling af maling, lakker, fugemasser, støbemasser og lime. Disse produkter kan enten være 2-komponentprodukter, som blandes før brug, og hvor der efter påføringen sker en reaktion mellem NCO-grupperne i isocyanatforbindelsen og polyolen eller 1-komponent produkter, der udhærder ved hjælp af luftens fugt efter påføring.

De mest anvendte isocyanater er TDI, MDI og HDI. Anvendelsen af IPDI og HMDI er begrænset til nogle få specielle formål.

TDI anvendes hovedsageligt til fremstilling af fleksibelt skum. Det største marked for fleksibelt (blødt) polyurethanskum er fremstilling af møbler og møbeltekstil, og fleksibelt PUR-skum er da også det mest anvendte materiale til polstring af polstrede møbler. Flexibelt skum bruges også til produktion af skummadrasser og hovedpuder.

Det næststørste marked for fleksibelt skum er i transportindustrien som polstringsmateriale til sæder i transportmidler.

En anden vigtig anvendelse er fremstilling af gulvtæppeunderlag og bagbeklædning på gulvtæpper. Polyurethanskum anvendes også i vid udstrækning til emballage.(2).

MDI anvendes til fremstilling af stift skum. Stift polyurethanskum anvendes bl.a. til isolering af fjernvarmerør, køleskabe og indpakning.

MDI bruges også i stor udstrækning til fremstilling af lime, fugemasser, elastomere samt udfyldnings- og indstøbningsmasser. MDI baserede 1-komponent produkter anvendes til hulrumsisolering af bygninger eller som fugemasse til understrykning af tagsten og lignende. 2-komponent MDI baserede produkter anvendes som lime og fugemasser.(3). MDI bruges sjældent i maling og lak, da MDI-baseret materiale har en tendens til at gulne. Når MDI anvendes i maling er det derfor kun som primer og ikke som top-lak eller maling.

Polyurethanplast

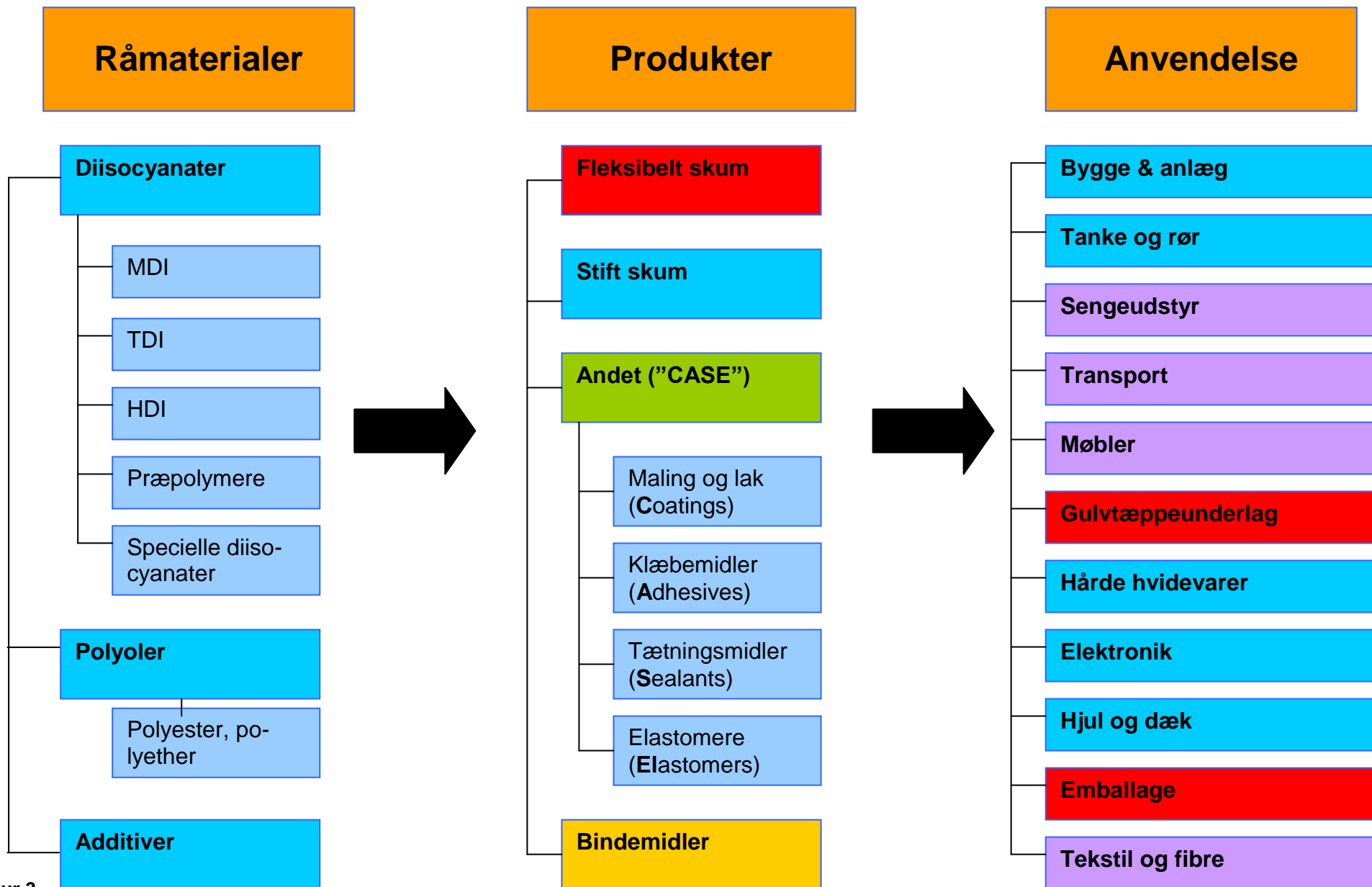
Materialer baseret på HDI og IPDI er meget vejr- og lysbestandige og anvendes næsten udelukkende til fremstilling af maling og andre overfladebelægninger.(1)

Polyurethanplast er et materiale, der har et meget bredt anvendelsesområde, ikke mindst fordi det er et stærk materiale, som kan tåle stor belastning og er modstandsdygtigt overfor mange kemikalier. Materialet kan, som nævnt ovenfor, enten være et blødt og fleksibelt materiale eller et hårdere materiale afhængigt af de udgangsmaterialer og de tilsætningsstoffer man anvender, og det har derfor mange anvendelsesmuligheder.

Polyurethan anvendes også som elastomere. En elastomer er et materiale, der er elastisk. En mere teknisk definition er "Et materiale som ved stuetemperatur kan strækkes flere gange til mindst to gange sin oprindelige længde, som efterfølgende vil vende tilbage til omtrent sin oprindelige længde".(4) Polyurethangummi er en elastomer, der fremstilles ved at lade diisocyanater reagere med polyester eller polyethere i stedet for polyoler. Isocyanatbaserede elastomere anvendes for eksempel til skosåler, valser, rulleskøjtehjul og kofangere til biler. (3)

I figur 3 er givet en skematisk oversigt over råmaterialer (udgangsstoffer), produkter og anvendelsen af polyurethan og isocyanatbaserede produkter.

Anvendelse af polyurethan



Figur 3

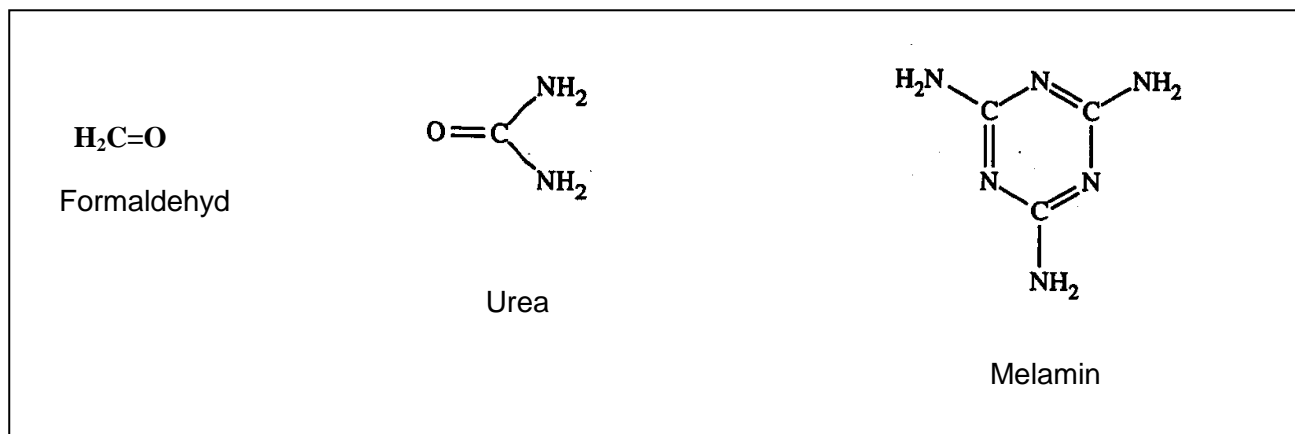
3. Urea-harpikser

3.1 Kemisk opbygning

Ureaformaldehyd harpikser (UF)

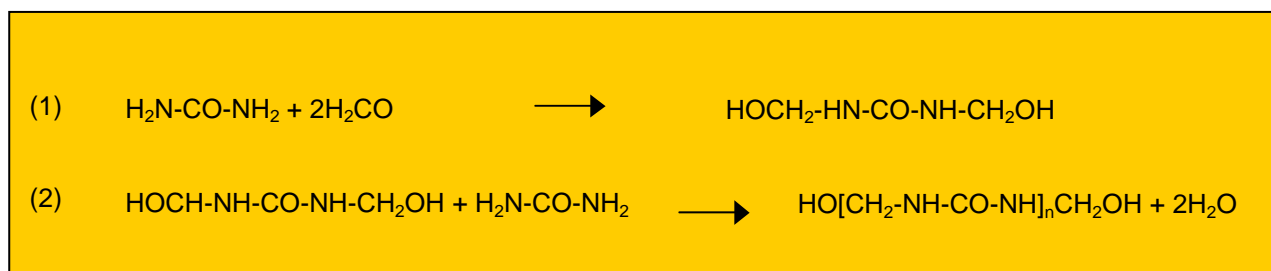
Ureaformaldehyd harpikser hører til en gruppe polymerer, der betegnes aminoharpikser.

Aminoharpikser fremstilles ved en reaktion mellem formaldehyd og stoffer, der indeholder en amino (NH₂) gruppe. De aminoforbindinger, der oftest anvendes, er urea og melamin. Urea kaldes også for carbamid eller urinstof. Strukturformler for disse stoffer er givet i figur 4.



Figur 4 Udgangsstoffer til fremstilling af ureaformaldehyd harpiks

Fremstilling af en aminoharpiks sker i to trin. Den første trin er addition af et eller to molekyler formaldehyd til aminogruppen, hvorved der dannes en mono- eller dihydroxymethylforbindelse. Det andet trin er reaktion mellem hydroxymethyl grupperne og aktivt hydrogen i aminogruppen, hvorved der frigives vand og dannes en polymer. Reaktionen med urea er vist lidt forsimplet i figur 5. Hvis der anvendes melamin i stedet for urea dannes en melaminformaldehyd harpiks. Sædvanligvis anvendes ammoniumsalte for eksempel ammoniumchlorid som katalysator eller hærdere, men man kan også anvende ammoniumperoxodisulfat, aluminiumsulfat eller svage syrer.(5)



Figur 5 Dannelse af ureaformaldehyd harpiks

Fordelene ved aminoharpikserne er, at de er vandopløselige og samtidig har en god bestandighed overfor opløsningsmidler, at de er modstandsdygtige overfor varme, og at de er relativt billige. En ulempe ved aminoharpikserne er, at de ofte indeholder restmonomere (byggesten der ikke har reageret under fremstillingen) af formaldehyd

Udendørsbestandigheden er dårlig for ureaformaldehyd (UF) harpikser, men produkter fremstillet på basis af melaminformaldehyd (MF) har en god modstandskraft overfor vand og har god udendørsbestandighed.

Hvis ureaformaldehyd harpikser kombineres med melamin (melaminureaformaldehyd (MUF) harpiks), opnås en høj grad af varme-, lys-, fugt- og vandbestandighed eller stor hårdhedsgrad.

Phenolureaformaldehydharpikser (PUF)

Phenolformaldehydharpikser fremstilles ved en kondensationsreaktion mellem phenol (eller substitueret phenol) og formaldehyd. Phenolformaldehydharpikser, der er fremstillet ud fra lige store mængder phenol og formaldehyd, kaldes for resoler. Phenolformaldehydharpikser, der er fremstillet med underskud af formaldehyd, kaldes for novolak.

Urea kan tilsættes phenolformaldehydpolymere i for eksempel mineraluld for at reducere brandbarheden, denne type harpiks betegnes phenolureaformaldehydharpiks (PUF).(6)

Ureaformaldehyd- og melaminureaformaldehyd- og phenolureaformaldehydbaserede harpikser kan leveres i forskellige blandinger med forskellige karakteristika, f.eks. med forskellige grader af vand- og/eller varmebestandighed og hårdhed.

3.2 Anvendelse

Ureaformaldehyd og melaminureaformaldehydharpikser benyttes hovedsageligt som klæbestof til forskellige typer træplader, f.eks. spånplader, MDF-plader, OSB-plader og krydsfinerplader.

Både UF/MUF-harpikser og PF-harpikser benyttes også til limtræs bjælker, finer, parket, laminering og imprægnering af papir, binding af isoleringsmaterialer og som støbermateriale.

Ureaformaldehydharpikser

Klæbemidler er det dominerende marked for ureaformaldehyd harpikser.(7) I nogle tilfælde anvender man også ureaformaldehydharpikser som bindere i støbeforme og –kerner.(5).

Eksempler på anvendelsen af ureaformaldehydlim er (7):

- Spånpladeproduktion
- Krydsfinerproduktion
- Finering. (den mest anvendte lim til dette formål)
- Sammenlimning af massivt træ f.eks. snedkerlimtræ
- Laminering og formspænd
- Konstruktions- og samlingslim (i mindre omfang)
- Pålimning af kanter (i mindre omfang)
- Montagelim (i mindre omfang)

Melaminureaformaldehyd harpikser

Denne type harpiks anvendes ikke i møbelindustrien. Kan anvendes på steder, hvor der ønskes høj vandmodstandsdygtighed uden mørk limfuge.

Eksempler på anvendelse af melaminureaformaldehyd (MUF) lim er (7):

- Spånpladeproduktion
- MDF produktion
- Snedkerlimtræ

Phenolureaformaldehydharpikser

PUF er et materiale med god termisk stabilitet, og kompositter af dette materiale kan modstå høje temperaturer under stor belastning i lang tid. Materialet er meget lidt brandbart og når det brænder afgives kun lidt røg.

Hovedanvendelsen af phenoliske harpikser er som bindemiddel i træindustrien til for eksempel fremstilling af Plywood. Plywood er en sammenføjning af tre eller flere lag af træ ved hjælp af lim.

På grund af den gode termiske stabilitet anvendes PUF til fremstilling af plast, der anvendes hvor der forekommer varme for eksempel til kompositter, der bliver anvendt, hvor der forekommer friktion. I automobilindustrien anvendes dette materiale således til fremstilling af bremseklodser.(5).

Andre anvendelsesområder, hvor man drager nytte af den gode termiske stabilitet, er som bindemiddel i isoleringsmaterialer i til ovne og i støberbranchen, hvor PUF anvendes som bindere ved fremstilling af støbeforme og -kerner. Phenoliske harpikser anvendt som bindere har mange gode egenskaber så som særdeles god dimensional stabilitet, hurtige hærdetider samt god holdbarhed af forme og kerner.

PUF harpikser anvendes desuden til fremstilling af støbte elektriske og elektroniske komponenter og maling.

4. Termisk nedbrydning af polyurethan og urea-harpikser

Visse plastmaterialer, der indeholder nitrogenatomer, vil ved opvarmning kunne frigøre isocyanater. Man har således i Sverige påvist, at både polyurethanbaserede materialer og materialer indeholdende urea-harpiks kan frigive isocyanater ved varmepåvirkning.

Termisk nedbrydning af polyurethan kan forekomme ved arbejdsprocesser som svejsning, lodning, pudning, slibning, savning eller egentlig varmebehandling.

Opvarmning af formaldehydureaphenolharpiks kan blandt andet forekomme ved støbeprocesser, hvor støbekernen indeholder denne type stoffer som bindemiddel. Opvarmning af mineraluld, der bruges som isoleringsmiddel i ovne, er et andet eksempel på en situation, hvor der kan være risiko for sekundær eksponering af isocyanater fra formaldehydureaphenolharpikser.

Polyurethanmaterialer vil ved opvarmning dels kunne frigive den diisocyanat, som materialet oprindeligt er fremstillet af, og dels en række andre isocyanat-forbindelser.

Ved opvarmning af urea-harpikser som UF, MUF og PUF, der er fremstillet ud fra urea eller melamin og formaldehyd, frigives derimod hovedsageligt små isocyanatmolekyler som isocyansyre og metylisocyanat.

4.1 Polyurethan

Dannelsen polyurethan er en reversibel reaktion (en reaktion der kan gå frem og tilbage) hvilket betyder, at de oprindelige byggesten (diisocyanat og polyol) kan gendannes, hvis materialet tilføres energi i form af varme.

Udover de oprindelige byggesten kan der dannes en række andre stoffer blandt andet lavmolekylære isocyanat-forbindelser som isocyansyre og metylisocyanat, phenylisocyanat, aminoisocyanater (stoffer der både indeholder en amin og en isocyanatgruppe) og aminer. Hvilke stoffer der dannes afhænger af den aktuelle polymer og temperaturen.

Ved opvarmning af nitrogenholdige formaldehyd harpikser dannes hovedsageligt lavmolekylære isocyanat-forbindelser, det vil sige isocyansyre.

Den fysiske tilstandsform af nedbrydningsprodukterne er væsentlig, fordi den er afgørende for, hvordan nedbrydningsprodukterne kommer i kontakt med kroppen. Små letflygtige forbindelser, som befinder sig på gasform, kan optages i luftvejene, mens små partikler (mindre end 5 μm) kan aflejres i lungerne.

Den fysiske tilstandsform er også af betydning for, hvordan der skal udføres målinger i arbejdsmiljøet, da man skal tage højde for tilstandsformen, når man vælger målemetode (se afsnittet målemetoder).

Præcist hvor høj temperatur der skal til, for at der dannes isocyanater, vides ikke, men for polyurethan begynder dekomponeringen formodentlig ved temperaturer på 150-200°C. For urea-harpikser er der påvist udvikling af metylisocyanat ved 140°C.

Hvilke stoffer der dannes, hvordan de dannes, i hvilke mængder og nedbrydningsprodukternes fysiske tilstandsform er blevet undersøgt såvel i laboratorieforsøg som ved målinger i arbejdsmiljøet.

Nedbrydningsmekanismer

Der har gennem tiden været foreslået tre mulige nedbrydningsmekanismer for nedbrydning af urethanbindingen i polyurethan.

- 1) Depolymerisering. Det vil sige spaltning af urethanbindingen, således at reaktionen fører til de oprindelige byggesten diisocyanat og polyol.
- 2) Dannelse af sekundære aminer ved decarboxylering af urethangruppen.
- 3) Dannelse af primær amin og olefin ved decarboxylering og omløjring af urethanbindingen.

Den første af disse nedbrydningsmekanismer menes at være af størst betydning, når der er tale om højmolekylære polyurethaner.(8)

Fysisk tilstandsform

Når polyurethan nedbrydes ved varmpåvirkning dannes der en kompleks blanding af partikler og gasser. Viden om den fysiske tilstandsform, fordelingen mellem gas og partikler og samspillet mellem isocyanater og partikler er dog sparsom. De mindre flygtige forbindelser vil hurtigt fortætte og danne partikler eller kondensere på overfladen af partikler, når nedbrydningsprodukterne bliver blandet med luft, der har stuetemperatur. Flygtige isocyanat-forbindelser vil enten forblive i gasfasen eller blive absorberet på overfladen af kulstofholdige partikler, som dannes ved nedbrydningen af polymeren.(9).

Svenske forskere har i et laboratorieforsøg vist, at der ved termisk nedbrydning af en TDI-baseret polyurethanskum ved 250-300°C blev dannet en aerosol med en gennemsnitlig geometrisk partikelstørrelse på 30-50 nm . Mellem 5 og 9% af PUR skummet blev frigivet som TDI og 2 til 6% af TDI monomererne blev genfundet i gasfasen. Mængden af TDI, der blev frigivet, forøgedes kun lidt ved en forøgelse af temperaturen.(9)

TDI

Opvarmning af polyurethanmaterialer baseret på TDI kan frigøre store mængder TDI og den tilsvarende amin (TDA). Ved et laboratorieforsøg, hvor man opvarmede TDI-baseret polyurethanskum til 200-300°C, blev der udviklet TDI i en mængde på ca. 1% af skummets vægt eller 4% af den tilgængelige mængde nitrogen. 1 kg skum kunne således give en effektiv koncentration på 1000 ppm TDI i 1 m³ .(2)

MDI

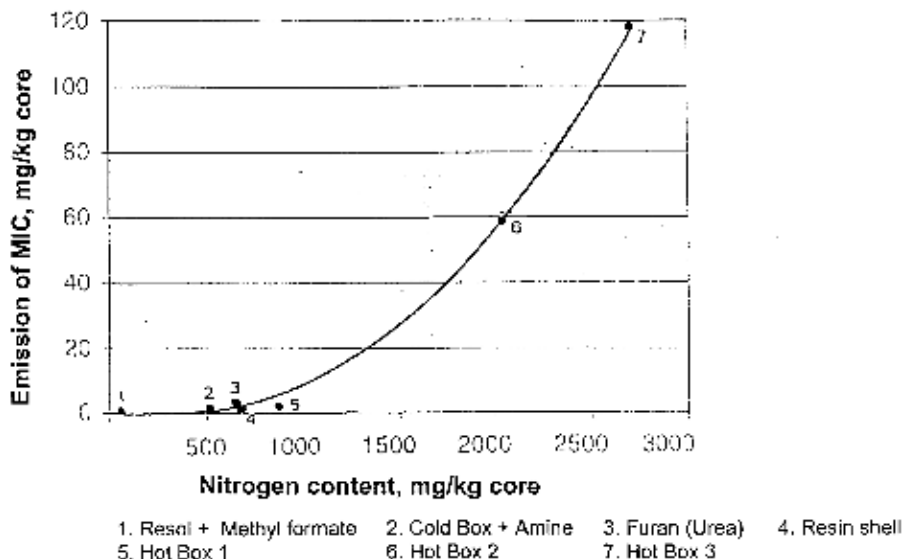
Ligesom for TDI har flere forsøg vist, at der kan afgives betydelige mængder af MDI og den tilsvarende amin MDA (4,4'-methylendianilin) ved opvarmning af MDI-baserede materialer, for eksempel ved svejsning i rør isoleret med MDI-baseret polyurethan.

En gruppe svenske forskere undersøgte i 1989 nedbrydningen af støbematerialer, der indeholdt MDI-baserede bindemidler og fandt, at de væsentligst nedbrydningsprodukter var anilin og phenylisocyanat. De mængder af stofferne, der blev udviklet, var forskellige afhængigt af om der var tale om støbning af aluminium (740°C) eller gråt jern (1350°C).(8)

Som det beskrives i afsnittet 5.4 om målinger og analysemetoder, har nye analysemetoder imidlertid i de seneste år gjort det muligt at måle tilstedeværelsen af lavmolekylære isocyanater (MIC og isocyansyre), som man ikke tidligere var bekendt med blev dannet ved termisk nedbrydning af PUR. (10) I flere nyere undersøgelser har isocyansyre og methylisocyanat således vist sig at være de dominerende nedbrydningsprodukter, blandt andet ved opvarmning af lak fra biler og støbekerter.

Figur 6 viser mængden af MIC, der frigives fra støbekerner indeholdende MDI som funktion af nitrogenindholdet i støbekernen. Som det fremgår af figuren, vil de typer materialer, der indeholder mest nitrogen, frigive den største mængde MIC.

En laboratorieundersøgelse udført på MiljøKEMI i 2000 viste, at det dominerende nedbrydningsprodukt ved opvarmning af lak fra en Volvo 850 (kemisk sammensætning ukendt) til 300°C var isocyanasyre og toluenaminoisocyanater. Der blev desuden dannet methylisocyanat, TDI, toluendiamin og mindre mængder af en række af de øvrige lavmolekylære isocyanat-forbindelser. (11)



Figur 6 frigivelse af MIC som funktion af nitrogenindholdet i støbekernen. Fra kilde (10)

4.2 Urea-harpikser

Ved termisk nedbrydning af urea-harpikser dannes isocyanasyre og methylisocyanat.

Ved termisk nedbrydning af ureaformaldehydlim ved 140°C kunne man måle MIC, og ved opvarmning af industriovne isoleret med mineraluld til 300°C i 1-2 timer blev der endda over ovnen målt betydelige mængder (420 ppb) MIC i forhold til grænseværdien (12) (den danske grænseværdi er 0,01 ppm svarende til 10 ppb).

Diskussion

Termisk nedbrydning af polyurethan resulterer i en kompleks blanding af stoffer i form af gasser og partikler.

Mens nedbrydning af urea-harpikser hovedsageligt frigør isocyanasyre og MIC, kan der ved termisk nedbrydning af både TDI- og MDI-baserede materialer dels foregå en reversibel reaktion, som medfører dannelse af de oprindelige monomere og de tilsvarende aminer, og dels dannes et stort antal andre forbindelser herunder lavmolekylære isocyanater.

De tidlige undersøgelser af termiske nedbrydningsprodukter af polyurethan har fokuseret på den reversible reaktion, det vil sige gendannelsen af den oprindelige diisocyanat, og man har da også kunnet påvise, at en sådan reaktion forløber. Med de nye analyse metoder, der også kan detektere de lavmolekylære forbindelser, har det dog været muligt også at påvise betydelige mængder af disse stoffer, og de er muligvis ligefrem de dominerende nedbrydningsprodukter.

5. Sundhedsmæssige effekter og regulering

5.1 Sundhedsmæssige effekter af nedbrydningsprodukter

Diisocyanater

Diisocyanater er meget reaktive forbindelser, som vil reagere ved kontakt med hud og slimhinder og medføre lokale irritationseffekter. Direkte hudkontakt kan medføre rødme og betændelse samt risiko for kontaktallergi.

Øjnene er meget følsomme overfor dråber og dampe af diisocyanater, og det er almindeligt at personer, der bliver udsat for diisocyanater, har svien i øjnene.

Luftvejene er også meget følsomme overfor diisocyanater. For eksempel vil en kortvarig udsættelse for høje koncentrationer af TDI, som kan opstå ved ulykker eller driftsforstyrrelser, give en kraftig påvirkning af luftvejenes slimhinder med brystmerter, intensiv tør hoste og åndenød og eventuelt lungebetændelse. Symptomerne er ofte forsinkede, og sygdomsforløbet kan være meget langvarigt. (3)

MDI er en tungflygtig forbindelse, hvilket medfører, at risikoen for dampe i arbejdsatmosfæren ved almindelige temperaturer er meget lille. TDI, HDI og HMDI er derimod let flygtige forbindelser, som damper af allerede ved stuetemperatur og medfører risiko for irritation og udvikling af luftvejsallergi (astma).

Hvis man indånder dampe fra produkter, der indeholder små mængder af de flygtige diisocyanater, gennem måneder eller år, kan man udvikle en allergisk astma-lignende reaktion. Symptomerne udvikles sædvanligvis langsomt over en længere periode (måneder eller år), men de kan også komme inden for et par uger efter man første gang har indåndet stoffet. Ved lave koncentrationer vil allergiske personer opleve en brændende følelse og en fornemmelse af, at det strammer over brystet, hoste, feber og kuldegysninger. Personer, der er allergiske, vil have åndedrætsbesvær gennem arbejdsdagen, hvis de håndterer det stof, de er allergiske overfor. Disse symptomer forsvinder ofte i weekenden og under ferier eller på andre tidspunkter, hvor personen ikke er i berøring med stoffet, men kommer igen når arbejdet genoptages.(13)

Diisocyanaterne kan også give allergi ved kontakt med huden, og der er mistanke om, at også hudkontakt kan medføre luftvejsallergi. (14)

TDI er optaget på Arbejdstilsynets liste over stoffer, der anses for kræftfremkaldende. IARC (International Agency for Research on Cancer) har vurderet, at der er tilstrækkeligt bevis for, at TDI er kræftfremkaldende i dyr, men at der er begrænset bevis for, at stoffet er kræftfremkaldende i mennesker. Gruppe 2B "Muligt kræftfremkaldende hos mennesker".(15)

Isocyansyre

De sundhedsmæssige effekter af isocyansyre er dårligt belyst, men på baggrund af stoffets struktur forventes det, at stoffet kan medføre irritation ved kontakt med slimhinder, hud og øjne.

Methylisocyanat

Methylisocyanat (MIC) anvendes til fremstilling af bekæmpelsesmidler og var årsag til forgiftningsulykken i Bhopal i Indien i 1983, som kostede flere tusinder menneskeliv.

De akutte effekter efter udsættelse for MIC er hud- og øjenskader, astma, brystmerter, lungeødem, åndedrætsbesvær, respirationssvigt og død.

MIC virker stærkt irriterende på luftvejene huden og øjnene. Ved et forsøg med frivillige forsøgspersoner kunne forsøgspersonerne ikke konstatere nogen lugt eller nogen irritation af næse, svælg

eller næse ved en koncentration på 0,4 ppm. Ved en koncentration på 2 ppm kunne forsøgspersonerne stadig ikke lugte stoffet, men følte irritation og tåreflåd. Ved 4 ppm blev irritationssymptomerne mere markante, mens udsættelse for 21 ppm blev uudholdeligt.(16)

Stoffet er giftigt ved indånding, indtagelse og hudkontakt og kan lamme nervesystemet og åndedrættet samt medføre skader på blod, lever og nyrer.

I modsætning til diisocyanaterne er der ikke noget bevis for, at MIC kan medføre luftvejsallergi.

MIC kan trænge gennem huden og har som følge heraf medført dødsfald hos forsøgsdyr.(16)

Phenylisocyanat

Phenylisocyanat forekommer blandt andet som urenhed i MDI

På baggrund af dyreforsøg vurderes stoffet at være akut giftigt ved indtagelse og indånding.

Data fra hudirritationsforsøg spænder fra ætsende til ikke irriterende afhængigt af, hvilken metode der har været anvendt, men i analogi med de øvrige isocyanat-forbindelser vurderes det, at stoffet kan virke irriterende på huden. Stoffet virker stærkt irriterende til ætsende på øjnene.

Stoffet kan fremkalde allergi ved hudkontakt. Der er ingen oplysninger om sensibiliserende egenskaber ved indånding af stoffet.(17)

Termiske nedbrydningsprodukter

Der findes også undersøgelser af sundhedseffekterne af de termiske nedbrydningsprodukter, hvor man ikke har identificeret stofferne nærmere.

I Sverige er der udført en undersøgelse, hvis formål var at undersøge forekomsten af symptomer i øjnene og luftveje, lungefunktionen og immunologisk sensibilisering overfor isocyanater hos rørledningsarbejdere eksponeret for termiske nedbrydningsprodukter fra MDI-baseret polyurethan. Man undersøgte 163 svenske mænd, som arbejdede (50) eller tidligere havde arbejdet som rørledningsarbejdere (113). 65 ueksponerede mænd udgjorde kontrolgruppen. Undersøgelsen blev foretaget ved hjælp af spørgeskemaer, lungefunktionstest (VC og FEV1) og priktests. Forekomsten (mere end en gang månedligt) af øjenirritation, tilstoppet næse, samt ømhed og tørhed i halsen var hyppigere hos PUR rørledningslæggerne end blandt kontrolgruppen. Forfatterne konkluderer, at resultaterne indikerer, at eksponering for termiske nedbrydningsprodukter fra MDI-baseret polyurethan har uønskede effekter på slimhinder og luftveje. (18)

5.2 Forekomst af isocyanatastma

På trods af myndighedernes regulering er isocyanater i mange lande identificeret som den vigtigste specifikke enkeltårsag til arbejdsbetinget astma.

"Isocyanater forårsager flere rapporterede tilfælde af arbejdsmiljøbetinget astma og lignende luftvejssygdomme end nogen lignende kemikaliegruppe, asbest undtaget"

Dette blev fastslået af ledende isocyanatforskere fra Europa, USA og Canada ved et forskningsseminar i Brüssel.(19)

En anden kilde fastslår, at isocyanater er hovedårsagen til erhvervsbetinget astma og udgør omkring 25 % af alle identificerede tilfælde i de industrialiserede lande. (1)

Problemet ved at relatere det faktum, at isocyanatastma faktisk er et stort problem i mange lande, til den aktuelle problematik, er at det i de fleste opgørelser ikke er angivet, hvor mange af tilfældene der kan relateres til sekundær eksponering for isocyanater. Kun én kilde (Schweiz) nævner specifikt antallet af tilfælde, der kan tilskrives denne form for eksponering. Dette kan skyldes, at arbejdsmedicinere, når de foretager diagnosticeringen af arbejdsbetinget astma, gør det på baggrund af erhvervshistorien (hvad har folk arbejdet med) sammenholdt med sygdomsbilledet. Hvis arbejdsmedicineren (eller en anden læge) ikke er opmærksom på problemstillingen vedrørende sekundær eksponering for isocyanater vil tilfældene, der kan relateres til sekundær eksponering, ikke blive tilskrevet eksponering for isocyanater, hvis den skadelidte ikke direkte har arbejdet med isocyanatholdige produkter eller produktion af isocyanater.

I det følgende gennemgås forekomsten af isocyanatastma i forskellige lande og figur 7 er antallet af tilfælde af isocyanatastma vist som % af antallet af registrerede tilfælde af arbejdsbetinget astma.

Danmark:

I Danmark er antallet af anmeldte arbejdsbetingede luftvejslidelse i de sidste ti år faldet fra størrelsesordenen 1700 pr. år til omkring 400 pr. år.(20)

I perioden 1996 til 2000 blev der anmeldt 1877 tilfælde af allergiske luftvejssygdomme til Arbejdstilsynet. Af disse tilfælde henføres de 30 af tilfældene, svarende til 1,6 %, til eksponering for isocyanater (Kilde: Arbejdsskaderegisteret, 2001).

Norge

I Norge er isocyanater den hyppigste enkeltårsag til arbejdsbetinget astma. I 1998 blev der rapporteret 48 tilfælde. Isocyanatastma er formodentlig også underdiagnosticeret.(20)

Sverige

I Sverige er astma forårsaget af mel årsag til arbejdsbetinget astma.(20)

Finland

I 1990'erne blev der i Finland årligt diagnosticeret 400 nye tilfælde af arbejdsbetinget astma, heraf mindre end 10 tilfælde årligt, som henføres til diisocyanater. I perioden 1976-1992 blev der i alt diagnosticeret 245 nye tilfælde af astma forårsaget af diisocyanater, heraf var 39% forårsaget af HDI, 39% af MDI og 17% af TDI. Beskæftigelsen af de ramte personer fordeler sig som følger:

- Produktion eller håndtering af polyurethanskum 44%
- Sprøjtemaling 30%
- Reparationer eller montering af biler 10%
- Malearbejde 5%
- Mekanikere 5%
- Svejsere 3%
- Elektronikarbejdere 1,6%
- Værkførere og andre ledere 7%.(21)

I en anden undersøgelse fra Finland blev antallet af tilfælde af arbejdsbetinget astma for personer med alderen 20-64 år i perioden 1989-1995 kortlagt ved hjælp af data fra det finske register for arbejdssygdomme (Finnish Registry of Occupational Diseases). I alt 2602 tilfælde af arbejdsbetinget astma var anmeldt i perioden og den årlige incidensrate var 17,4 tilfælde pr. 100.000 arbejdere pr. år. Blandt tilfældene af erhvervsbetinget astma kunne 4,8% tilskrives diisocyanater. (22)

I 1991 blev der registreret 20 nye tilfælde af isocyanatastma svarende til 5,8% af tilfældene af erhvervsbetinget astma. Tilfældene var forårsaget af MDI (2,8%), HDI (2,0%), TDI (0,6%) og andre 0,2%. Isocyanater var i 1991 den tredje mest almindelige årsag til erhvervsbetinget astma i Finland.(23)

Storbritannien

I Storbritannien er isocyanater den vigtigste registrerede årsag til arbejdsbetinget astma.(20)

I perioden 1989-1992 blev antallet af tilfælde af arbejdsbetinget astma, som kunne henføres til isocyanater, opgjort til 22% i det såkaldte SWORD projekt (Surveillance of work-related and occupational respiratory diseases).(22)

I 1993 blev det i SWORD-projektet estimeret, at det årlige antal nye tilfælde af arbejdsbetingede luftvejssygdomme i årene 1992 og 1993 var ca. 3500. Antallet af astmatilfælde, der blev til-skrevet isocyanater, var 70 ud af de 395 tilfælde svarende til ca. 18%.(24), (25)

De skadeslidtes jobfunktioner var fordelt som følger:

- Sprøjtemalere (37%)
- Forarbejdning af skum/plastik (20%)
- Elektrisk/elektronisk handel (7%)
- Automekanikere (6%)
- Bilmontører (6%)
- Fabriksarbejdere (4%)
- Metalarbejdere (4%)
- Vedligeholdelsesmontører (3%)
- Støberiarbejdere (3%)
- Malere (3%)
- Montagearbejdere (3%)
- Kemikere (1,5%)
- Klargøring af fugemørtel (1,5%)
- Maskinsnedker (1,5%).

Schweiz

Fra 1980 til 1986 blev der registreret 245 tilfælde af luftvejslidelse som følge af erhvervsmæssig udsættelse for isocyanater ved Swiss National Accident Insurance Company (SUVA).(26) Isocyanatbetinget astma var den mest almindelige årsag til erhvervsbetinget astma i Schweiz, idet astma udgjorde 84 % af de 245 tilfælde af luftvejslidelse forårsaget af isocyanater.

I 1987 udgjorde isocyanatastma 24% af samtlige tilfælde af erhvervsbetinget astma. Heraf tilskrives 3,3% udsættelse for termiske nedbrydningsprodukter.

Blandt de skadelidtes jobfunktioner var:

- Karrosseri sprøjtelakerere (60,8%),
- Industrilakerere (19,3%)
- Bygningssnedkere (9,2%)
- Personer der ikke udførte ovenstående jobfunktioner, men som arbejdede i nærheden (6,9%)
- Andre jobfunktioner (3,8%).

Italien:

I Italien er der ingen officielle opgørelser, men det anslås at ca. 15% af den voksne befolkning lider af arbejdsbetinget astma. I 1989 var melstøv og diisocyanater de mest almindelige årsager til udvikling af erhvervsbetinget astma, idet de tilsammen udgjorde 60% af tilfældene.(27).

New Zealand:

I New Zealand har man siden 1992 haft en frivillig anmeldelsesordning for erhvervsbetingede sygdomme (Notifiable Occupational Disease System). En undersøgelse af alle rapporterede ikke asbest relaterede luftvejssygdomme i perioden 1993 til 1996 viste, at der var 277 indberettede sager.

Af disse sager blev det i 73 tilfælde bekræftet, at der var tale om astma. Årsagen til udviklingen af astma skyldtes organisk materiale (proteiner og støv) i 11 tilfælde, kemiske stoffer (aldehyder, epoxy og isocyanater) i 25 tilfælde, andre kemikalier i 6 tilfælde, metalbearbejdning i 18 tilfælde og andet i 13 tilfælde. Antallet af tilfælde af erhvervsbetinget astma, der skyldtes isocyanater, var ca. 22%. (28)

USA og Canada

I USA anslås det, at ca. 100.000 arbejdere bliver erhvervmæssigt eksponeret for isocyanater hvert år, og at 5-10% af disse personer vil udvikle erhvervsbetinget astma. (29)

I Michigan, USA, blev incidensraten for arbejdsbetinget astma opgjort til 30 tilfælde pr. million arbejdere/år i perioden 1988 til 1994. Isocyanater var den oftest forekommende årsag og udgjorde 20% af tilfældene. (22)

I Quebec i Canada var isocyanater ligeledes den oftest forekommende årsag til arbejdsbetinget astma, idet 25% af tilfældene kunne tilskrives isocyanater. Incidensraten for arbejdsbetinget astma var 25 arbejdstagere pr. million arbejdere pr. år. (22)

Sydafrika

I Sydafrika blev der i årene 1996 til 1998 foretaget en national kortlægning af forekomsten af luftvejssygdomme. I løbet af denne 2 års periode blev der rapporteret 3285 tilfælde af arbejdsmiljøbetingede luftvejslidelser, hvoraf astma var den anden oftest rapporterede lidelse med i alt 255 tilfælde svarende til 6,9%.

Den gennemsnitlige årlige incidensrate var 13,1 per 1 million arbejdere. Latex var den oftest rapporterede årsag til arbejdsbetinget astma, efterfulgt af isocyanater og platinumsalte. (30)

Diskussion:

Data vedrørende fordeling af tilfældene af isocyanatastma på jobfunktion er samlet i tabel 5.3 for de tre lande, hvor der fandtes en sådan opgørelse. Jobfunktionerne sprøjtemalere/industrilakerere samt fremstilling og forarbejdning af polyurethanskum er hårdest belastet af isocyanatastma.

For de jobfunktioner, der er markeret med gråt i tabellen, formodes der hovedsageligt at være tale om primær eksponering.

Jobfunktion	Finland	England)	Schweiz
Produktion eller håndtering af polyurethanskum	44 %	20 %	
Sprøjtemaling/industrilakering	30 %	37 %	60,8 ³ +19,3 ⁴ %
Reparationer eller montering af biler	10 %	12 %	-
Malearbejde	5 %	3 %	-
Mekanikere	5 %	1,5 % ¹	-
Svejsere	3 %	4 % ²	-
Elektronikarbejdere	1,6 %	7 %	-
Fabriksarbejdere	-	4 %	-
Støberiarbejdere	-	3	-
Montagearbejdere, vedligeholdelsesmontører	-	3 + 3 %	9,2 ⁵ %
Kemikere	-	1,5 %	-
Klargøring af fugemørtel	-	1,5 %	-
Andre jobfunktioner	7 %	-	3,8 %

¹⁾ Maskinsnedkere), ²⁾ Metalarbejdere, ³⁾ Karosseri sprøjtelakerere, ⁴⁾ Industrilakerere, ⁵⁾ Bygningssnedkere.

Tabel 5.3 Fordeling af antal tilfælde af isocyanatastma på jobfunktion.

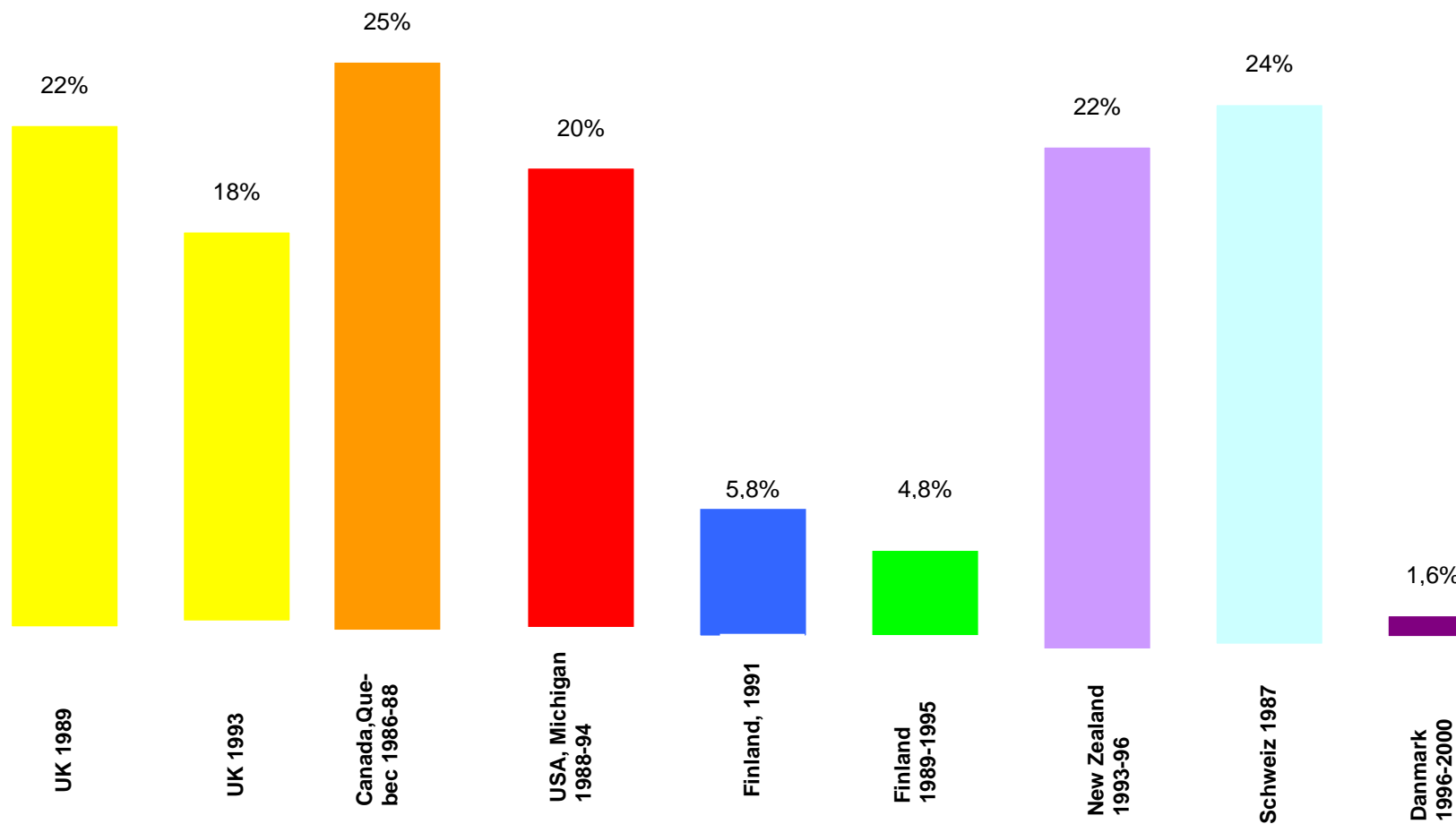
For jobfunktionerne sprøjtemaling, malearbejde, kemikere og klargøring af fugemørtel (markeret med grå i tabel) vurderes primær eksponering for at være udløsende faktor for lidelsen. Jobfunktionerne reparation eller montering af biler, mekanikere, svejsere, montagearbejdere, vedligeholdelsesmontører, håndtering af polyurethanskum kan både primær og sekundær eksponering være kilden til lidelsen. Der er god overensstemmelse mellem, hvor effekter af isocyanat eksponering er observeret og de anvendelser og brancher, hvor det vides, at produkterne findes.

På baggrund af figur 7 er der ingen tvivl om, at isocyanater trods de lave grænseværdier og anden regulering, er en væsentlig årsag til arbejdsbetinget astma i de fleste lande, og at der er hold i udsagnet citeret først i afsnittet.

Forskellen i antal tilfælde af isocyanatastma kan skyldes varierende effektivitet af rapporterings-systemerne (mange arbejdsmedicinere mener, at isocyanatastma er underrapporteret (20), (31)) i de forskellige lande, forskelle i sammensætningen af den industrielle sammensætning i landene, men også måden at håndtere arbejdsmiljøet på, det vil sige forskelle i kemikaliehygiejne og de forholdsregler og tekniske foranstaltninger, der tages i produktionen. Det er for eksempel forventeligt, at isocyanatastma er mere udbredt i lande, som har en stor produktion af polyurethanmaterialer og isocyanatbaserede produkter samt i lande, hvor der er mindre fokus på arbejdsmiljøet og arbejds-tagernes sikkerhed.

Det er, som tidligere nævnt, tænkeligt, at forekomsten af isocyanatbetingede effekter i arbejdsmiljøet ville være mere udbredt, hvis der ved indrapporteringen blev skelnet til, hvilke materialer den skadeslidte har arbejdet med. Antal forekomster af isocyanatbetingede luftvejssygdomme kunne således tænkes reelt at være højere for f.eks. svejsere og håndværkere, der ofte via arbejdsprocesser som boring, svejsning osv. kan blive udsat for de sundhedsskadelige termiske nedbrydningsprodukter af nitrogenholdige materialer.

Tilfælde af erhvervsbetinget astma forårsaget af diisocyanater



Figur 7 Antallet af tilfælde af isocyanatastma angivet som % af antallet af registrerede tilfælde af arbejdsbetinget astma

5.3 Måle- og analysemetoder

Som omtalt i det foregående vil der ved arbejdsprocesser, hvor der sker en opvarmning af polyurethan (i form af polyurethanmaterialer eller udhærdede isocyanatbaserede produkter), eller formaldehydureaphenolharpikser være en potentiel risiko for, at der kan forekomme sekundær eksponering for isocyanater, som kan føre til alvorlige helbredsskader som isocyanatastma.

Hvorvidt der rent faktisk sker en frigivelse af termiske nedbrydningsprodukter ved den aktuelle arbejdsproces, og i hvilke koncentrationer, kan imidlertid kun afgøres ved hjælp af målinger i arbejdsmiljøet.

Forholdsregler som ventilation kan også være medvirkende til, at der, selvom der dannes nedbrydningsprodukter, ikke er målelige koncentrationer i arbejdsmiljøet. Endeligt er det afgørende, at man på grund af den komplekse natur af nedbrydningsprodukterne vælger den rigtige måle- og analysemetode.

Tidligere foretog man hovedsageligt luftanalyser ved hjælp af den såkaldte MAMA-metode (9-(n-methylaminomethyl)-antracen), der blandt andet blev anbefalet af det svenske Arbetslivsinstitutet.

Undersøgelser har imidlertid vist, at luftanalyser gennemført med denne metode i en del tilfælde ikke påviste forekomsten af isocyanatmonomere. Således opdagede svenske forskere, at de, til trods for at de ikke kunne påvise forekomsten af isocyanat-forbindelser ved MAMA-metoden, fandt metabolitter (nedbrydningsprodukter) ved biologiske målinger i blod og urin fra arbejdere, som indikerede, at de faktisk havde været udsat for en betydelig eksponering.(32)

På denne baggrund er der gennem de seneste år foregået en intensiv forskning med henblik på at udvikle nye analysemetoder såvel til prøvetagning og analyse af luft. Der er desuden blevet udviklet et direkte visende udstyr til personbårne målinger. En videreudvikling af de eksisterende analysemetoder har også medført, at man i dag kan analysere luftprøver for de mindste isocyanatmolekyler; isocyansyre og methylisocyanat.

Luftprøvetagning

En af de nyere metoder til opsamling af luftprøver er den såkaldte DBA-metode ved hjælp af hvilken man kan påvise flere typer af isocyanater (lavmolekylære forbindelser, monomere, oligomere samt isocyanat-addukter og aminoisocyanater).

Metoden er udviklet af svenske forskere og bygger på opsamling af isocyanater i en impingerflaske, der indeholder DBA (di-n-butylamin) i toluen, som er serieforbundet med et filter efter impingerflasken. Letflygtige isocyanater vil blive opsamlet i impingerflasken, mens mere tungtflygtige forbindelser vil blive fanget af filteret. Bestemmelsen afhænger af, hvilken type isocyanat man ønsker at analysere for, men foregår sædvanligvis ved hjælp af væskrokromatografi – massespektrometri (LC-MS). DBA-metoden har blandt andet været afprøvet i forbindelse med sprøjtelakering med produkter baseret på HDI, IPDI, polymeriseret MDI, TDI samt ved analyse af termiske nedbrydningsprodukter fra PUR og formaldehydureaphenol harpikser.(32)

Detektionsgrænsen er for diisocyanater mindre end 1/5000 af den svenske niveaugrænseværdi (5 ppb) og mindre end 1/1000 af niveaugrænseværdien for lavmolekylære isocyanat-forbindelser.

De svenske forskere beskriver metodens fordele som følger:

- Det er muligt at bestemme isocyanater i både gasform og som partikler.
- Det er muligt at bestemme sekundære aminer og aminoisocyanater.
- Det er muligt at bestemme lavmolekylære isocyanater og typer af tidligere ukendte isocyanater.
- Man kan opnå en selektiv bestemmelse ved lave koncentrationer.

Som ulempe ved metoden nævnes, at det er dyrt at investere i det nødvendige analyseudstyr.

De svenske forskere har desuden udviklet et direkte visende måleinstrument kaldet Isologger, som gør det muligt samtidigt at videofotografere og måle luftkoncentrationen ved forskellige arbejdsprocesser. På den måde er det muligt at studere sammenhængen mellem arbejdet og koncentrationen.

Med isologger opnås en semikvantitativ bestemmelse af, hvordan koncentrationen varierer med tiden i modsætning til DBA-metoden, hvor man opnår en bestemmelse af gennemsnitskoncentrationen over tid.(32)

Isologger er anvendelig til at indikere forekomsten af isocyanater i partikelfri luft og kan derfor anvendes til at identificere arbejdsprocesser, som muligvis kan medføre eksponering for isocyanater, men metoden er ikke tilstrækkelig til en kvantitativ bedømmelse af forureningsniveauet i arbejdsatmosfæren. Derfor kan det være nødvendigt også at anvende DBA-metoden til bestemmelse af de aktuelle koncentrationer, når der skal udføres en risikovurdering af den aktuelle arbejdssituation.(20)

Biologisk prøvetagning

Ved biologisk prøvetagning måles metabolitter, det vil sige nedbrydningsprodukterne af isocyanat forbindelserne, i kroppen enten ved hjælp af blod- eller urinprøver. Ved blodprøver kan man påvise eksponering for 4,4'-MDI, 1,5-NDI, 2,4-TDI og 2,6-TDI. I urin kan man udover disse stoffer måle, om der har været eksponering for stofferne HDI og IPDI.(32)

Mens luftprøver giver et billede af koncentrationen i arbejdsmiljøet, kan biologiske målinger anvendes til bestemmelse af optagelsen og den resulterende dosis i kroppen. Desuden har de biologiske målinger den fordel, at de kan foretages efterfølgende, det vil sige at man også efter eksponeringen kan påvise, at en arbejder har været udsat for isocyanater, idet det tager noget tid, før stoffet udskilles af kroppen

Diskussion:

På grund af den komplekse blanding af nedbrydningsprodukter er det ofte nødvendigt at anvende en kombination af ovenstående målemetoder.

Et af de væsentligst problemer vedrørende en afklaring af hvilke arbejdsprocesser, der kan medføre sekundær eksponering for isocyanater, er at analysemetoderne for de små isocyanatmolekyler MIC og ICA ikke var udviklet på det tidspunkt, hvor der i Sverige blev foretaget nogen større måleprogrammer indenfor industrien.(12) Det betyder, at udover de isocyanater, der faktisk blev målt, kan der have forekommet andre små isocyanat forbindelser.

5.4 Regulering

Med regulering menes de tiltag myndighederne foretager for at beskytte arbejdstagere og borgere mod skadelige effekter af kemiske stoffer. Regler for kemiske stoffer og produkter udarbejdes dels af Arbejdstilsynet og dels af Miljøstyrelsen.

Arbejdstilsynet fastsætter således grænseværdier for kemiske stoffer i arbejdsmiljøet. Grænseværdien er et udtryk for den tidsvægtede gennemsnitlige koncentration, som højst må forekomme i luften på en arbejdsplads. Grænseværdien fastsættes som hovedregel ud fra sundhedsmæssige hensyn, men kan dog også være udtryk for en afvejning af de sundhedsmæssige aspekter overfor tekniske eller økonomiske aspekter.

Denne afvejning, forskelle i personers følsomhed og eventuelt begrænset viden om stoffernes sundhedsmæssige effekter, kan betyde, at der kan opstå gener eller sundhedseffekter, selvom koncentrationen af stoffet ligger under grænseværdien. Derfor bør koncentrationen af et stof altid holdes så langt under grænseværdien, som det er teknisk muligt.

I grænseværdilisten er der angivet en række anmærkninger. Anmærkning K betyder, at stoffet er optaget på listen over stoffer, der anses for kræftfremkaldende. Anmærkning L betyder, at der er tale om en loftsværdi, det vil sige en værdi, der på intet tidspunkt må overskrides. Anmærkning H betyder, at stoffet kan optages gennem huden.

Arbejdstilsynet udarbejder desuden regler for hvordan man arbejder sikkert og sundhedsmæssigt forsvarligt med farlige kemiske stoffer. Disse regler udgives i form af bekendtgørelser. Desuden udgiver Arbejdstilsynet At-vejledninger der beskriver, hvordan reglerne i arbejdsmiljølovgivningen skal fortolkes. At-vejledninger vil med tiden erstatter de tidligere At-anvisninger og At-meddelelser.

Miljøstyrelsen fastsætter på baggrund af EU-direktiver regler for advarselsmærkning af farlige stoffer og produkter. Advarselsmærkningen tager udgangspunkt i "Listen over farlige stoffer" (..), hvor den klassificeringen, man er blevet enige om i EU for en lang række stoffer, er listet. Klassificeringen angiver et stofs farlige egenskaber med hensyn til sundhed, brand- og eksplosionsfare og miljøfare. Klassificeringen består af en række farebetegnelser med tilhørende risikosætninger (R-sætninger). R-sætningerne oplyser om den risiko, der kan være ved håndtering af stoffet eller produktet. Advarselsmærkningen består af faresymboler, R-sætninger, S-sætninger og eventuelt særlige advarselssætninger.

Miljøstyrelsen udgiver desuden bekendtgørelser, som begrænser eller forbyder brugen af særligt farlige stoffer.

Grænseværdier

At udsættelse for isocyanater kan medføre helbredsskader afspejles i grænseværdierne for arbejdsmiljøet. I de fleste lande er grænseværdien for diisocyanater så lav som 0,005 ppm.

I tabel 5.1 er grænseværdier for isocyanater angivet for Danmark, Norge og Sverige.

Udover de i tabellen anførte grænseværdier for specifikke enkeltstoffer, er der i Sverige og Norge fastsat en generel grænseværdier for øvrige isocyanater på 0,005 ppm. I Finland eksisterer der kun en generel grænseværdi på 0,035 mg/m³.(33)

Sikkerhedsdatablade

Når farlige kemiske stoffer eller produkter anvendes erhvervsmæssigt, skal leverandøren sørge for, at der medfølger et letforståeligt sikkerhedsdatablad (brugsanvisning) på dansk. Sikkerhedsdatabladet skal indeholde 16 afsnit med obligatoriske overskrifter og krav til indholdet af de enkelte afsnit. Brugsanvisningen indeholder således oplysninger om stoffet eller produktets farlige egenskaber, førstehjælp, forholdsregler ved håndteringen med mere.

For isocyanatbaserede produkter er der, udover de generelle krav, krav om at sikkerhedsdatabladet indeholder oplysninger om indholdet af isocyanater (monomere og præpolymere) samt at udhærdningstiden angives. Udhærdningstiden er den tid der går, før stoffet er helt hærdet, og dermed ikke længere er farligt (med mindre man opvarmer det).

Kemisk navn	DK			S			N		
	ppm	mg/m ³	Noter	ppm	mg/m ³	Noter	ppm	mg/m ³	Noter
2,2,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat	0,005	0,045							
2,4,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat	0,005	0,045							
2,6-Toluendiisocyanat (TDI)	0,005	0,035	K				0,005	0,035	AK2 2
Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)	0,005	0,05		0,005	0,05	S 2),3)	0,005	0,05	A2
2,4-Toluendiisocyanat (TDI)	0,005	0,035	K	0,005	0,04	KS 3),4)	0,005	0,035	AK2 2
Methylenbis(4-cyclohexylisocyanat)	0,005	0,054					0,005	0,05	A2
Hexamethylendiisocyanat	0,005	0,035		0,005	0,03	S 2),3)	0,005	0,035	A2
3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat	0,005	0,045	H	0,005	0,05	S 4),5)	0,005	0,045	A2
Methylisocyanat	0,01	0,03	LH				0,005	0,015	AH2
1,5-Naphthalendiisocyanat	0,005	0,04		0,005	0,04	S 1),2)	0,005	0,04	A2

Tabel 5.1 Grænseværdier for specifikke isocyanater i Danmark, Sverige og Norge (8 timers tidsvægtet gennemsnit) Kilder:(34), (35),(36)

Bekendtgørelser

Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 292 om arbejde med stoffer og materialer regulerer både håndtering og arbejde med isocyanatbaserede produkter (bilag III) og de arbejdssituationer, hvor der kan være risiko for sekundær eksponering for isocyanater (§2, stk. 2 nr. 5). Det vil være arbejdsgiverens pligt at vurdere, om en eventuel risiko for sekundær eksponering for isocyanater er tilstede. Arbejdsgiveren vil få kendskab til denne risiko som resultat af arbejdspladsvurdering under forudsætning af, at han er bekendt med de materialer, herunder den overfladebehandling, de har i forhold til de arbejdsprocesser disse materialer skal udsættes for (fx, i form af en varmepå-virkning som svejsning, slibning, lodning mv.).

Arbejdstilsynet har desuden udgivet en At-meddelelse om sekundær eksponering for isocyanater, som blandt andet oplyser om sundhedsfarer og forebyggelse.(37)

Arbejdsprocesser, der medfører risiko for sekundær eksponering, kan også være omfattet af andre af Arbejdstilsynets bekendtgørelser.

Klassificering og mærkning

EU's klassificering af de mest anvendte isocyanat-forbindelser er givet i tabel 5.2

Som det fremgår af tabellen er alle diisocyanaterne klassificeret som "Lokalirriterende" med R-sætningen "Irriterer øjnene, åndedrætsorganerne og huden" samt som sensibiliserende med R-

sætningen "Kan give overfølsomhed ved indånding og ved kontakt med huden" på nær stoffet NDI, der ikke er klassificeret som sensibiliserende ved hudkontakt.

MDI og NDI er yderligere klassificeret som "Sundhedsskadelig" med R-sætningen "Farlig ved indånding". HMDI, HDI og IPDI er mere akut giftige ved indånding end MDI og NDI og er derfor i stedet klassificeret som "Giftig" med R-sætningen "Giftig ved indånding".

De mest akut giftige forbindelser er de isomere former af TDI, hvilket medfører klassificeringen "Meget giftig" med R-sætningen "Meget giftig ved indånding". Disse stoffer er desuden klassificeret som carcinogene i gruppe 3, hvilket medfører R-sætningen R40 "Mulighed for varig skade på helbredet". R40 ændres med den næste udgave af listen over farlige stoffer til "Mulighed for kræftfremkaldende effekt".

Enkelte af stofferne er desuden klassificeret for deres miljøskadelige effekter.

Methylisocyanat er ikke klassificeret for sensibiliserende egenskaber, men er akut giftigt ved alle indtagelsesveje og dermed klassificeret som "Meget giftig" med risikosætningen "Meget giftig ved indånding, indtagelse og hudkontakt".

Phenylisocyanat er ikke klassificeret af EU, og findes derfor ikke på listen over farlige stoffer

CAS-nr	Navn	Synonym/forkortelse	Klassificering
2536-05-2	2,2'-Methylendiphenyldiisocyanat	Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat, MDI	Xn;R20 Xi; R36/37/38 R42/43
101-68-8	4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, MDI	Xn;R20 Xi; R36/37/38 R42/43
5873-54-1	o-(p-Isocyanatobenzyl)phenyl-isocyanat	Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, MDI	Xn;R20 Xi; R36/37/38 R42/43
26471-62-5	m-Tolyldiisocyanat	Toluendiisocyanat, isomerblanding, TDI	Carc3;R40 Tx; R26 Xi; R36/37/38 R42/43 R52/53
91-08-7	2-Methyl-m-phenyldiisocyanat	Toluen-2,6-diisocyanat, TDI	Carc3;R40 Tx; R26 Xi; R36/37/38 R42/43 R52/53
584-84-9	4-Methyl-m-phenyldiisocyanat	Toluen-2,4-diisocyanat, TDI	Carc3;R40 Tx; R26 Xi; R36/37/38 R42/43 R52/53
5124-30-1	Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat	Hydrogeneret MDI, HMDI	T;R23 Xi; R36/37/38 R42/43
822-06-0	Hexamethylen-1,6-diisocyanat	HDI	T;R23 Xi; R36/37/38 R42/43
4098-71-9	Isophorondiisocyanat	IPDI	T;R23 Xi; R36/37/38 R42/43 N; R51/53
624-83-9	Methylisocyanat	MIC	Fx;R12 T; R23/24/25 Xi; R36/37/38
3173-72-6	Naphthylen-1,5-diisocyanat	NDI	Xn;R20 Xi; R36/37/38 R42 R52/53

Tabel 5.2 Klassificeringer af isocyanater i henhold til listen over farlige stoffer.(38)

For produkter, som indeholder isocyanater (monomere og/eller præpolymere), skal fareetiketten forsynes med en særlig advarselmærkning "Indeholder isocyanater. Se fabrikantens oplysninger.", uanset om produktet i øvrigt skal faremærkes. Der findes ikke nogen nedre grænse for denne mærkning, så alle isocyanatbaserede produkter skal være mærket således.

6. Eksempler på sekundær eksponering for isocyanater

Termisk nedbrydning af PUR materialer og urea-harpikser kan forekomme i mange tilfælde, for eksempel når de bruges som bindemiddel i støbekerner, ved svejsning i rør isoleret med polyurethanskum, ved bearbejdning af polyurethan materialer (skæring, savning eller svejsning) og ved utilsigtet brand.

Figur 8 er en skematisk opstilling af nogle af de brancher og arbejdsprocesser, hvor der kan forekomme sekundær eksponering. I det følgende beskrives resultaterne fra forskellige undersøgelser, der er publiceret kortfattet. Eksemplerne skal tjene til illustration af i hvilke brancher og ved hvilke arbejdsprocesser, der kan være en potentiel risiko for eksponering for termiske nedbrydningsprodukter. Hvorvidt der vil være en reel risiko ved en tilsvarende arbejdsproces på en dansk arbejdsplads vil blandt andet afhænge af de tekniske foranstaltninger og de aktuelle arbejdsrutiner. Det er desuden vigtigt at holde sig for øje, at der ikke ved alle undersøgelserne blev analyseret for MIC og isocyanasyre.

I Sverige som er det land, hvor der har været størst fokus på problematikken vedrørende sekundær eksponering for isocyanater, er der blevet foretaget undersøgelser af sekundær eksponering for isocyanater i bilreparationsbranchen (39), (40), (41) og i støberier (10). Desuden blev der i årene 1997-1999 udført et større måleprojekt (12), der havde til formål at kortlægge eksponeringen for isocyanater indenfor brancher, der håndterer isocyanatholdige produkter, hvor isocyanater kan opstå ved termisk nedbrydning af polyurethaner, eller hvor formaldehydbaserede polymere med nitrogenholdige tilsætninger ophedes.

I projektperioden blev 105 virksomheder besøgt, og der blev foretaget 530 målinger.

Måleprogrammet blev afgrænset til de brancher, hvor der ikke allerede var foretaget målinger, det vil sige at der ikke blev foretaget målinger i bilreparationsbranchen og i støberibranchen. De fleste af målingerne blev dog taget ved traditionel fremstilling af polyurethanprodukter.

I 1997 blev der ikke udført MIC analyser, da der ikke på dette tidspunkt fandtes en egnet analysemetode. Der blev ikke analyseret for isocyanasyre under projektet, da analysemetoden ikke var udviklet.

Bilværksteder:

Biler og andre køretøjer fremstilles af forskellige materialer, hvoraf mange indeholder PUR. For eksempel er toplakken, støddæmpningsmateriale i hule dele og nogle plastikdele så som kofange-re ofte fremstillet af PUR. Ved reparation af biler foretages mange arbejdsprocesser, der involverer opvarmning af disse materialer.

Sidespejle og vinduer i biler monteres med PUR lime. Ved afmontering af ødelagte sidespejle kan man anvende forskellige metoder, som danner varme. Der er omkring 11 forskellige metoder til at afmontere sidespejle. Tre af disse metoder kaldet "Golden Thread", "Excalibur" og "Fain Knife", blev i en svensk undersøgelse udvalgt til et måleprogram, fordi de danner mere varme end de øvrige. Ved undersøgelsen blev der udført målinger under afmontering ved hjælp af hver af disse tre metoder. Målingerne blev foretaget ved hjælp af DBA-metoden. Ved anvendelse af metoden "Golden Thread" kunne der ikke detekteres isocyanater i 9 personbårne målinger. Målinger tæt ved kilden viste dog koncentrationer i intervallet 0,4-17,6 ppb. Ved anvendelse af metoden "Fain Knife" kunne der ikke måles isocyanater, hverken ved personbårne målinger eller ved målinger tæt ved kilden til røgen. Ved anvendelse af den tredje metode "Excalibur" viste to ud af 8 personbårne målinger koncentrationer på henholdsvis 0,06 ppb og 0,6 ppb. Desuden viste 6 ud af 8 målinger tæt på kilden koncentrationer af isocyanater mellem 0,02 og 9 ppb. Undersøgelsen resulterede i en anbefaling om ikke at anvende metoderne "Golden Thread" og "Excalibur", da der findes alternative metoder, som ikke danner isocyanater, og da disse metoder ikke har nogen tekniske fordele frem for de øvrige.(39)

Med hensyn til sekundær eksponering indenfor bilreparationsbranchen udgav IVL Svenska Miljöinstitutet desuden i år 2000 en rapport, der beskriver dannelsen af isocyanater ved forskellige arbejdsprocesser på bilreparationsværksteder, der medfører opvarmning.(40)

Eksempler på andre arbejdsprocesser, der indenfor denne branche giver risiko for termisk nedbrydning af PUR er givet i tabel 6.1.

Type af arbejde	Arbejdsmoment
Pladearbejde	Skærebrænding
	Svejsning
	Skæring i lakerede plader
	Fjernelse af lak
	Bortslibning af svejserester efter søm-, punkt- eller propsømssvejsning
	Fjernelse af punktsvejsning
	Hårdlodning
	Tinspartling
	Krympning
	Kradsning
	Fjernelse af tape
	IR-hærdning
	Plastarbejde
Slibning	
Savning	

Tabel 6.1 Arbejdsprocesser i bilreparationsbranchen, der kan medføre termisk nedbrydning Af polyurethan (Fra kilde (40))

Støberier

Bindemidler i støberibranchen, der indeholder isocyanater, har været kendt siden 60'erne. Binder systemet Cold Box er polyurethanbaseret og indeholder bl.a MDI. Cold Box er internationalt set det mest almindelige bindersystem ved støbning af store mængder. Anvendelsen af Cold Box systemet er stødt stigende.

Selvom metoden har store tekniske fordele, har man på baggrund af de senere års debat om isocyanater forsøgt at erstatte Cold Box med andre typer bindere. Alle organiske bindersystemer, der anvendes i den svenske støberibranche, er således blevet testet ved hjælp af de nye analysemetoder, der også afslører de små isocyanatmolekyler MIC og ICA, som ikke tidligere kunne detekteres. Testene blev udført på et teststøberi med gråt jern ved en temperatur på 1400°C. Resultaterne viser, at der udvikles isocyanater ikke bare fra Cold Box forme, men også fra andre typer bindere, der indeholder nitrogen. Rapporten konkluderer, at mængden af isocyanat der udvikles er direkte afhængig af nitrogenindholdet i binderen (se afsnit om termisk nedbrydning).

Målinger og analyse efter den nyudviklede metode bekræfter tidligere resultater vedrørende Cold Box metoden. Det konkluderes at risikoen for at arbejdere, der arbejder med denne metode, bliver eksponeret for koncentrationer over grænseværdien (0,005 ppm) er meget lille. Det nye i denne undersøgelse er, at der er en mulig risiko for udsættelse for lavmolekylære isocyanat-forbindelser ved kold formning, hvor der bruges Hot Box forme, og at der er en risiko for at blive udsat for MDI ved vedligeholdelse når Cold Box metoden anvendes.(10)

I et støberi, hvor man anvendte den såkaldte skalsandsteknik, kunne man ved målinger ikke påvise isocyanater.(12)

Risikoen for sekundær eksponering for isocyanater kan også være til stede på modelsnedkerier, som også anvender Cold Box metoden ved fremstilling af modelforme til støberier.

Svejsning af fjernvarmerør

Flammelaminering og svejsning i fjernvarmerør, der er isoleret med polyurethanskum, er et andet eksempel på arbejdsprocesser, hvor der kan frigøres frie isocyanat monomere.(43)

En svensk undersøgelse har vist, at eksponering for termiske nedbrydningsprodukter fra MDI-baseret polyurethan har uønskede effekter på slimhinder og luftveje.(18)

Tekstilvarefremstilling

Indenfor denne branche blev der i den store svenske undersøgelse i 1997-1999 målt i 5 virksomheder.

Ved limning af arme til markiser blev der ikke målt isocyanater (bemærk at der ikke blev målt for de små monoisocyanater).

I en virksomhed, der fremstiller sejl, blev der limet med en MDI-baseret lim ved 160°C. Målinger viste koncentrationer på højst 0,25 ppb MDI. Ved denne temperatur er der en klar risiko for høje koncentrationer af MDI i arbejdsmiljøet.

I to virksomheder, hvor der udføres såkaldt flammelaminering af tekstil til bilbetræk, opvarmer man tøj med en polyurethanbelægning på bagsiden, direkte i en åben flamme, hvorefter man umiddelbart sammenføjer tøjet med et nyt stykke. Ved denne proces blev der i den ene virksomhed målt 2,0 ppb TDI ved flammen samt 3,6 ppb ved oprulning. I den tilsvarende virksomhed blev der målt koncentrationer på 2,6 ppb TDI ved maskinføreren og 4,3 ppb hos modtageren efter lamineringen. Desuden målt koncentrationer af phenylisocyanat hos modtageren.(12)

Trævarefremstilling

I en virksomhed, der fremstillede træruller til oprulning af papir i papirindustrien og afstandsklodser til transportpaller ved presning af savspåner med ureaformaldehydlim ved 140°C, kunne man måle koncentrationer på op til højst 3,4 ppb MIC.(12)

På en virksomhed, hvor der foretages en arbejdsproces, der medfører laserskæring i Plywood, og hvor der ved processen sker en forbrænding af materialet, der hvor laserstrålen rammer materialet, målt 4 ppb MIC ved en personbåren måling.(12)

Plast- og gummivareindustri

I en pressehal i en virksomhed, hvor man fremstillede et konstruktionsmateriale af 50% PVC og 20-25% TDI, målte man som højeste koncentration 64 ppb TDI.(12)

I flere virksomheder støbes forskellige detaljer i polyurethan. Til disse arbejdsoperationer anvendes både MDI og TDI afhængigt af specifikationerne af slutproduktet. Man støber i almindelighed ved forhøjede temperaturer og varmhærdere efter påfyldning af støbemassen. I visse tilfælde koldhærdes produkterne. Risikoen for eksponering for isocyanater ved varmstøbning opstår ved påfyldning, hærdning og tømning af formene.(12)

Fremstilling af byggeelementer

I to virksomheder limes mineraluld mellem plader med MDI-lim. Efter limning presses elementerne i en limpresse ved 50 °C. Ved svejsning af en dør fremstillet af disse plader kunne der måles 2 ppb MIC.(12)

I to andre virksomheder fremstilledes døre og paneler ved at sprøjte MDI skum ind i de færdige metalprofiler. Ved savning i disse paneler kunne der måles 1,0 ppb MDI og 0,6 ppb phenylisocyanat.(12)

Fremstilling af ovne

Industriovne isoleret med mineraluld blev inden leverance opvarmet til 300°C i 1-2 timer. Ved en stationær måling over ovnen blev der ved denne opvarmning målt 420 ppb MIC. En arbejder, som befandt sig 3 m fra ovnen, blev udsat for en koncentration på 42 ppb. Efter at der blev foretaget en indkapsling af ovnene kunne der ikke måles MIC.(12)

Brandslukning

Ved en brand i Sydsverige blev 28 brandmænd, heraf 11 røgdykkere, eksponerede for termiske nedbrydningsprodukter fra TDI-baseret polyurethan. Ved efterslukningsarbejdet kunne der måles luftkoncentrationer på 5-10 ppb isocyanater med et direkte visende instrument (luftprøver kræver forberedelse og kan derfor ikke anvendes i sådanne pludseligt opståede situationer). Trods omfattende brug af personlige værnemidler ved slukningsarbejdet blev de alligevel eksponeret, hvilket kunne afsløres ved biologiske målinger.(32)

Andre virksomhedstyper

I en virksomhed, hvor man reparerer løfteanordninger, blev der målt høje koncentrationer ved svejsning i en nymalet bjælke, der kom direkte fra hærdeovnen. Der blev målt over 40 ppb HDI, samt 42 ppb MIC, 7,5 ppb EIC og 3,7 PIC. Det formodes, at malingen ikke har været gennemhærdet før svejsningen.(12)

Sundhedssektoren

I sundhedssektoren anvendes isocyanatbaserede materialer som syntetisk gips. Ved opskæring af syntetisk gips kan den derved dannede varme medføre risiko for termisk nedbrydning, og flere sygeplejersker har givet udtryk for, at de blev alvorligt syge efter arbejde med syntetisk gips. Af denne grund er flere amter ved at gå bort fra brugen af syntetisk gips.(44)

Diskussion

Som det fremgår af ovenstående, er problematikken vedrørende sekundær eksponering relevant for mange brancher, og ved undersøgelserne i Sverige blev der da også identificeret mange arbejdsprocesser, hvor koncentrationen af diisocyanater eller lavmolekylære isocyanater var høje og i flere tilfælde overskred grænseværdien (5 ppb for diisocyanater, 10 ppb for methylisocyanat).

Et er imidlertid, at der udvikles termiske nedbrydningsprodukter, et andet om koncentrationen i arbejdsmiljøet, som vil afhænge af tekniske foranstaltninger som punktudsugning og indkapsling.

Eksempler på processer hvor termisk nedbrydning kan forekomme

Svejsning af:

- Malet eller lakeret materiale
- Limet materiale
- Materiale som indeholder/består af polyurethan plast eller skum
- Fjernvarmerør isoleret med polyurethanskum

Arbejde med skumplast eller isoleringsskum:

- Varmebehandling
- Reparationer
- Svejsning
- Lodning
- Beskæring (for eksempel med skærebrænder)
- Afklipning
- Slibning

Arbejde med limning eller limede detaljer og produkter:

- Limning med hot-melt polyurethan (PUR) lim
- Varmebehandling, svejsning, lodning, udskæring eller beskæring (med skærebrænder) af limfuger
- Limning af gulvmåtter

Arbejde med mineraluld (Rockwool, glasuld, stenuld m.v.):

- Anvendes i stedet for asbest på varme applikationer
- Methylisocyanat afgives fra 150 °C
- Isoleringsmateriale i alt fra ovne og varmecentraler til støberier og stålværker

Arbejde med bakelit og trælim:

- Limning og presning af spånplader (finérprocessen)
- Methylisocyanat afgives ved opvarmning af bakelit, laminerede plader, spånplader m.v.
- Risiko eksisterer ved produktionsprocesser og ved forbrænding af disse materialer

Maling og lakering:

- Varmehærdning, svejsning, lodning, opskæring eller beskæring (med skærebrænder), slibning eller anvendelse af varmepistol på materialer der er overfladebehandlet med sådanne produkter

Støbning:

- Støbning hvor kernerne opheves til høje temperaturer

Arbejde med printkort:

- Hærdning eller varmebehandling af lakerede printkort
- Lodning af printkort
- Skæring i eller sammenklæbning af optiske kabler
- Forlængelse af kobbertråd

Brandslukning:

- Slukning af brand i for eksempel møbelpolstring fremstillet af fleksibelt skum

Figur 8 Eksempler på processer hvor termisk nedbrydning kan forekomme (Baseret på kilde 47)

Branche	Anvendelse	Termisk nedbrydning
Autoindustri samt fremstilling af skibe, fly og toge	Udfyldningsmidler, maling, fugemasser, montering af ruder og spejle, limning, kompositter	Skæring, svejsning, slibning, fjernelse af ruder og spejle, fjernelse af maling, lak og spartelmasse ved hjælp af varmel
Byggebranchen	Forsegling, limning, maling, kalfatring, væg- og gulvbelægning	Opvarmning af mineraluld, svejsning i plader, kobber tråd, fjernelse af maling ved hjælp af varne, svejning i fjernvarme-rør
Brandslukning	-	Ophedning af mineraluld og polyurethan f.eks. i møbler og interiør
Elektrisk og elektronisk industri	Emballage, klæbemidler, støbte genstande	Lodning, svejsning og skæring af printplader, optiske fibre, lakerede ledninger, kabelisolering, bakelit
Malevareindustri	Fremstilling af malevarer	Reparationer der medfører opvarmning
Støberier	Cold-box	Fremstilling af støbekerner og kokiller
Trykkerier	Trykfarver, laminering	Hærdning ved hjælp af varme
Auto- og industrimaling	Maling og lak	Fjernelse af maling og lak ved hjælp af varme
Plastindustri	Fremstilling af skumadrasser og bilinventar	Skæring, selvantændelse
Træ- og møbel industri	Lim, lak, polstring, maling	Fjernelse af maling og lak med varmlufts pistol
Entreprenør	Klæbemidler, elastomere, maling, isolering, fikseringsmidler	Reparation og fjernelse af polyurethanmaterialer ved hjælp af varme
Hårde hvidevarer industri	Isoleringsmateriale, maling	Reparationer der medfører opvarmning
Sundhedssektoren	Bandager, støbninger, kit , udstyr	Opklipning af gipsbandager
Genanvendelse og forbrænding	-	Forbrænding (ufuldstændig) af kasseret materiale

Tabel 7.2: Eksempler på anvendelse af isocyanater og arbejdsprocesser der potentielt kan medføre termisk nedbrydning indenfor enkelte brancher. Baseret på kilde (45)

7. Forbrug

Det er vigtigt kende udbredelsen og anvendelsen af polyurethaner og urea-harpikser, når målet er at forebygge sekundær eksponering for isocyanater. Fokus har i mange år har været på, de i så mange henseender farlige, monomere og knapt så meget på de udhærdede produkter. Dette kan være forklaringen på, hvorfor det er svært at finde referencer, hvor udbredelsen og anvendelsen af udhærdede polymere baseret på isocyanater og urea er kortlagt. I en enkel reference fra USA er der dog fundet en kortlægning af slutanvendelsen af polyurethanbaserede produkter. Tilsvarende referencer for urea-harpikser er ikke blevet identificeret. Til belysning af danske forhold er der i denne rapport trukket på Produktregistrets data.

7.1 Verdensmarkedet, Vesteuropa og Canada

Isocyanater

Verdensmarkedet for polyurethan var i 1999 ca. 8 millioner tons, og den årlige stigning er ca. 5%.(9) Omkring 95 % af alle isocyanatbaserede materialer er fremstillet af TDI og MDI.(1).

Verdensproduktionen af TDI var i 1996 omkring 700.000 tons, mens produktionen af MDI var ca. 500.000 tons.(3)

Det totale forbrug af plastmaterialer i *Vesteuropa* var i 1999 42,7 millioner ton. Heraf udgjorde forbruget af polyurethan knapt 1% eller 2,3 millioner ton. Deciderede plastmaterialer var langt den foretrukne anvendelse af polyurethaner (73%), mens isocyanatbaserede produkter som maling, lim og udfyldningsmidler udgjorde 27% af den samlede mængde polyurethaner.

(kilde: <http://www.apme.org/europe/htm/02.htm>)

	Verden (1999) Ton	Vesteuropa(1999) Ton	USA & Canada (1998) Ton
Polyurethan (total)	8 mill	2,3 mill	2,6 mill
Plast/skum-materialer	-	1,7 mill	1,8 mill
Maling, lim, lak, udfyldningsmidler m.m.	-	0,6 mill	0,8 mill

Tabel 7.1 Årligt forbrug af Polyurethaner i Verden, Vesteuropa og USA & Canada i ton.

En større undersøgelse foretaget i USA viser, at forbruget af polyurethan og isocyanatbaserede produkter i USA og Canada i 1998 var meget tæt på forbruget i Vesteuropa det efterfølgende år (tabel 7.1). Undersøgelsen viser endvidere, at TDI ligesom i Vesteuropa er den mest anvendte isocyanatforbindelse. Herefter kommer MDI og i mindre omfang specielle isocyanater som IPDI og HMDI.(46)

En egentlig kortlægning af, hvad det er polyurethanmaterialerne bliver anvendt til, blev også foretaget i den amerikansk-canadiske undersøgelse (se figur 9).

Undersøgelsen viste at *bygge- og anlægsbranchen* tegner sig for den største andel af PUR-markedet (27%). Denne branche anvender i følge undersøgelsen, alle typer polyurethanbaseret materiale, med undtagelse af fleksibelt skum, og stift skum er det mest anvendte materiale.

Transportsektoren (fremstilling af transportmidler) er den næststørste aftager og tegner sig for 25% af PUR-markedet. Branchen er ifølge undersøgelsen den største aftager af fleksibelt skum, elastomere og isocyanatbaserede malinger og lakker.

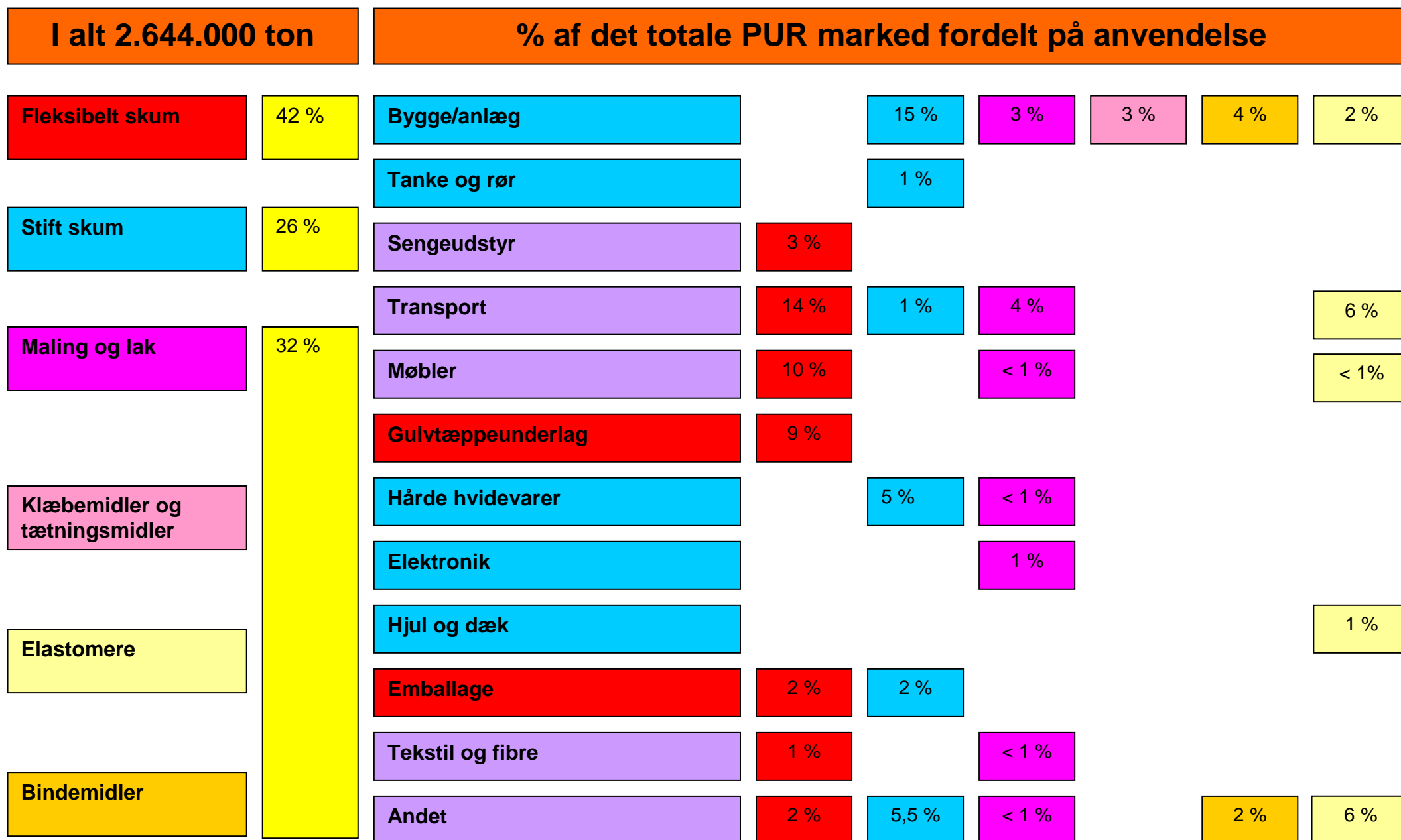
Møbelindustrien lander med 10-12% af PUR-markedet på tredjepladsen. Den dominerende type polyurethan, der bliver anvendt i denne branche er fleksibelt skum.

Desuden blev polyurethan anvendt til fremstilling af: gulvtæppeunderlag (9%), hårde hvidevarer (5-6%), emballage (4%), sengeudstyr (3%), tekstil og fibre (1-2%) samt til tanke og rør, hjul og dæk, elektronik (alle med 1%).

Urea-harpikser

Det totale salg og forbrug i USA af urea-harpikser i 2000 udgjorde ca. 1,43 million ton og produktionen var 1,40 million ton (kilde: APC year-end statistics for 2000).

Figur 9 - Forbrug i USA og Canada 1998 fordelt på anvendelse



7.2 Danmark

Til belysning af anvendelse og udbredelse af produkter baseret på isocyanater og urea-harpikser i Danmark, er der trukket på Produktregistrets data. Siden 1979 har der i Danmark været krav om, at importører og producenter af produkter med indhold af isocyanater (monomere og præpolymerer), der bruges i erhvervsmæssig sammenhæng, skal anmelde disse produkter til Produktregistret. Kravet om anmeldelse af andre farlige kemiske produkter trådte først i kraft i april 1983. Produkter med indhold af polyurethaner (udhærdet isocyanat) eller urea-harpiks er kun anmeldelsespligtige, hvis de anses for farlige på grund af andre indholdsstoffer.

Anmeldelser til Produktregistret skal blandt andet indeholde oplysninger om produkternes kemiske sammensætning, importerede eller producerede mængder, teknisk funktion og anvendelsesbranche. Det er derfor muligt at trække oplysninger ud om et enkelt stofs anvendelse og mængder i Danmark.

I denne sammenhæng bør det bemærkes, at Produktregistrets data ikke giver et fuldkomment billede af kemikalieforbruget i Danmark. Dette skyldes, at Produktregistret primært indeholder oplysninger om produkter, der anvendes i erhvervsmæssig sammenhæng og som anses for farlige i henhold til lovgivningen. Det vil sige at produkter i detailhandlen og produkter der består af udhærdet polyurethan, som ikke anses for farligt, typisk ikke vil indgå i Produktregistrets data-grundlag.

Hvis man skal skønne over antallet af produkter i Produktregistret i forhold til det faktiske forbrug på arbejdspladserne, må man forvente, at dækningsgraden af anmeldelsespligtige isocyanatprodukter er høj, mens dækningsgraden af de øvrige produkter må forventes at være en del lavere.

Det skal endvidere påpeges, at de registrerede data vedrørende mængder og anvendelsesområder, er anmelderens skøn over forventede mængder og forventede anvendelser og brancher.

De produkter, som indgår i Produktregistrets dataudtræk repræsenterer de isocyanat-baserede materialer og urea-harpikser, der findes i Danmark, enten i sig selv (som produkter) eller efter anvendelse ved dannelse af af polyurethanbaserede og urea-harpiksholdige slutprodukter. Når Produktregistrets datamateriale benyttes til at pege på kilder til sekundær eksponering er det vigtigt at fokusere på anvendelsen af de udhærdede produkter (end-use).

Produktregistrets data er et effektivt værktøj til at vurdere den relative fordeling af produkterne på anvendelser og brancher i Danmark. Datamaterialet giver dermed et godt billede af, på hvilke arbejdspladser i Danmark disse produkter kan forventes at findes.

Der er dog en række yderligere faktorer, der er medvirkende til, at Produktregistrets data er behæftet med en vis usikkerhed, og som er beskrevet i bilag 4 sammen med en beskrivelse af den anvendte søgeprofil og metode.

I tabel 7.2 og 7.4 er antallet af produkter og mængdeangivelser for produkter med indhold af henholdsvis MDI, TDI, HDI, HMDI og IPDI-baserede forbindelser lagt sammen og derefter fordelt på hoved-anvendelse (7.2) og overordnede brancher (7.4). Tabellerne giver et overblik over, hvor produkter indeholdende isocyanater findes i arbejdsmiljøet. For urea-harpikser er der kun lavet en samlet tabel for brancher (Tabel 7.7) idet tabel 7.6 over specifikke anvendelser er relativt kort og overskuelig.

I Tabel 7.3 og 7.5 gives mere detaljerede oplysninger om forekomsten af de enkelte isocyanatforbindelser fordelt på specifikke anvendelser og brancher. Produkterne er listet efter den anvendelse eller branche, som virksomheden har oplyst til Produktregistret ved anmeldelse. Tekst markeret med fed opsummerer antal produkter og de tilhørende mængder for de specifikke brancher under den overordnede anvendelse/branche. Mængder og antal i de overordnede grupper er korrigeret for dobbelt registrering af produkter i samme overordnede gruppe. Tallene for det totale antal produkter for hver isocyanatforbindelse er korrigeret for forekomst i flere overordnede grupper.

Oplysningerne fra anmelderne om anvendelse og branche kan være mere eller mindre specifik. En anmelder kan f.eks. angive en overordnet anvendelse som "Maling" for deres produkt, mens andre anmeldere er mere specifikke og angiver, hvilken type maling der er tale om f.eks. gulvmaling. Dette har også indflydelse på uoverensstemmelserne mellem antal produkter i undergrupper og de overordnede grupper. Endelig er der for overskuelighedens skyld fjernet visse anvendelser/brancher, der ikke har relevans for sekundær eksponering for isocyanat (f.eks. bekæmpelsesmidler og farvestoffer, privat brug og off-shore).

Isocyanater

Som udtryk for fortrukken anvendelse er "antal produkter" med samme anvendelse benyttet. Som udtryk for forbrug bruges de tal virksomhederne har oplyst til Produktregistret som årlig importeret og produceret mængde (ton) minus eventuel eksport (beregnet som summen af de indgående isocyanater og polymere stoffer).

Produktregistret indeholdt i august 2001 ca. 2000 produkter med indhold af en eller flere af de mest almindelige isocyanater: MDI, TDI, HDI, HMDI og IPDI eller polymere heraf. Oversigten neden for viser det antal stoffer, der kan karakteriseres som forbindelser (monomere eller polymere) af henholdsvis MDI, TDI, HDI, HMDI og IPDI, der indgår i anmeldte isocyanatholdige produkter.

	MDI	TDI	HDI	HMDI	IPDI
Antal stoffer	86	110	25	31	54

Anvendelse

Isocyanater er typisk anmeldt som den ene del af et to-komponent produkt. Isocyanatdelen er hærdere og den anden komponent er oftest af en polyol. Isocyanaterne er i Produktregistret fortrinsvis registreret med anvendelseskoden "hærdere", medmindre anmelderen specifikt har angivet betegnelsen "binder" eller et specifikt anvendelsesområde som for eksempel "gulvmaling" eller "fugemasse".

Anvendelse	Antal Produkter (total)	%	Mængder stof Ton/år (total)
Hærdere	686	36	16.874
Maling (lak)	415	22	706
Lim (klister)	262	14	844
Udfyldningsmidler	198	11	1.038
Bindemidler (jf lim)	125	7	3.015
Trykfarver	73	4	131
Isolationsmaterialer	34	2	297
Gulvbelægningsmaterialer	24	1	28
Støbemasser	29	1	38
Overfladebehandlingsmidler (til papir, pap oa)	17	<1	28
Konstruktionsmaterialer (plast)	15	<1	369
Metaloverfladebehandlingsmidler (ikke maling)	7	<1	4
Pakninger til lejeforinger	6	<1	1
Træimprægneringsmidler	5	<1	15
Synteseråvarer	4	<1	2.027
Fortykkelsesmidler	3	<1	2

Tabel 7.2.: Fordeling af alle isocyanatholdige produkter på overordnede anvendelser.

Den mest udbredte anvendelse af isocyanatholdige produkter er derfor som *hærdere*, idet mere end 1/3 af de anmeldte isocyanatbaserede produkter er registreret under denne anvendelseskode. Samtidig er der anmeldt et årligt forbrug på 16.874 ton. Det er mere end fem gange mere end for nogen anden anvendelse. Arbejdsprocesser, der omfatter isocyanatbaserede hærdere, forventes at give anledning til primær eksponering. Det er derfor til rapportens formål mere væsentlig at fokusere på i hvilke produkter disse hærdere indgår. En detaljeret liste, hvor anvendelsen af isocyanat-

holdige produkter er præciseret nærmere, er vedlagt som bilag 5. Heraf fremgår det, at isocyanat-baserede hærdere hyppigst indgår i *maling- og lak* produkter og i mindre omfang, men i større mængder som *plasthærdere*. Hærdere til udfyldningsmidler kan også være isocyanatbase-rede.

De tre produkttyper; *maling, lim* og *udfyldningsmidler* er da også næst efter hærdere de mest hyppigt registrerede anvendelser af isocyanat-forbindelser. Udfyldningsmidler kan præciseres nærmere til at omfatte *tætningsmidler, fugemasser* og i mindre omfang også *spartelmasse* og "*andre udfyldningsmidler*".

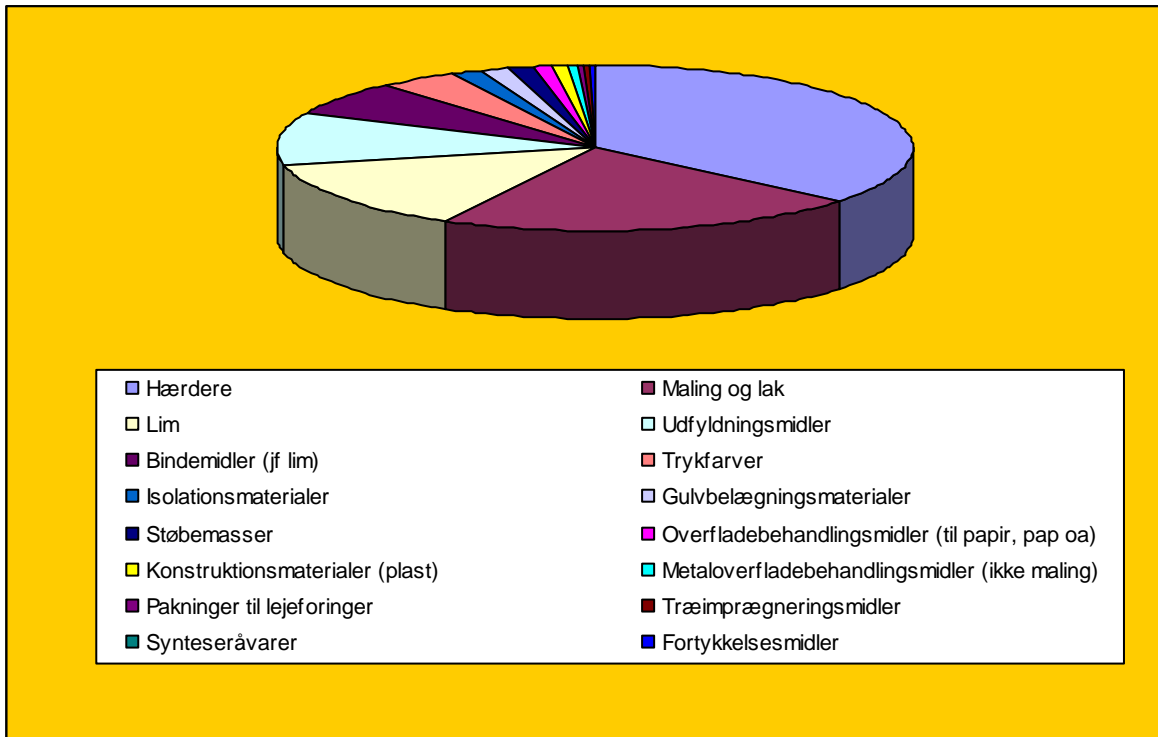
Hvis man ser på *bindemidler* er bindere til maling og lak og støbesand mest udbredt. Disse produkter vil selvfølgelig, som hærdere kunne findes i "end-use" form i andre produkttyper som f.eks. maling, lak og støbesand.

Det årlige forbrug af isocyanatbaseret *maling* (706 ton) og *lim* (844 ton) er på trods af, at der er registreret et stort antal produkter, ikke så højt som for eksempel forbruget af *bindemidler* (3.015 ton), *hærder* (16.874 ton) og *synteseråvarer* (2.027 ton). Forklaringen er blandt andet, at isocyanat-forbindelsen typisk indgår med en mindre procentandel i malinger og lime end i råvarerne hærder/binder. En anden forklaring er naturligvis, at hærdere og bindere som tidligere nævnt er udbredt i to komponent produkter med mange forskellige anvendelser. Anvendelsen af isocyanat-baserede *synteseråvarer* er uspecifik og kan ikke bruges til at pege på udbredelse af isocyanat-baserede produkter i arbejdsmiljøet.

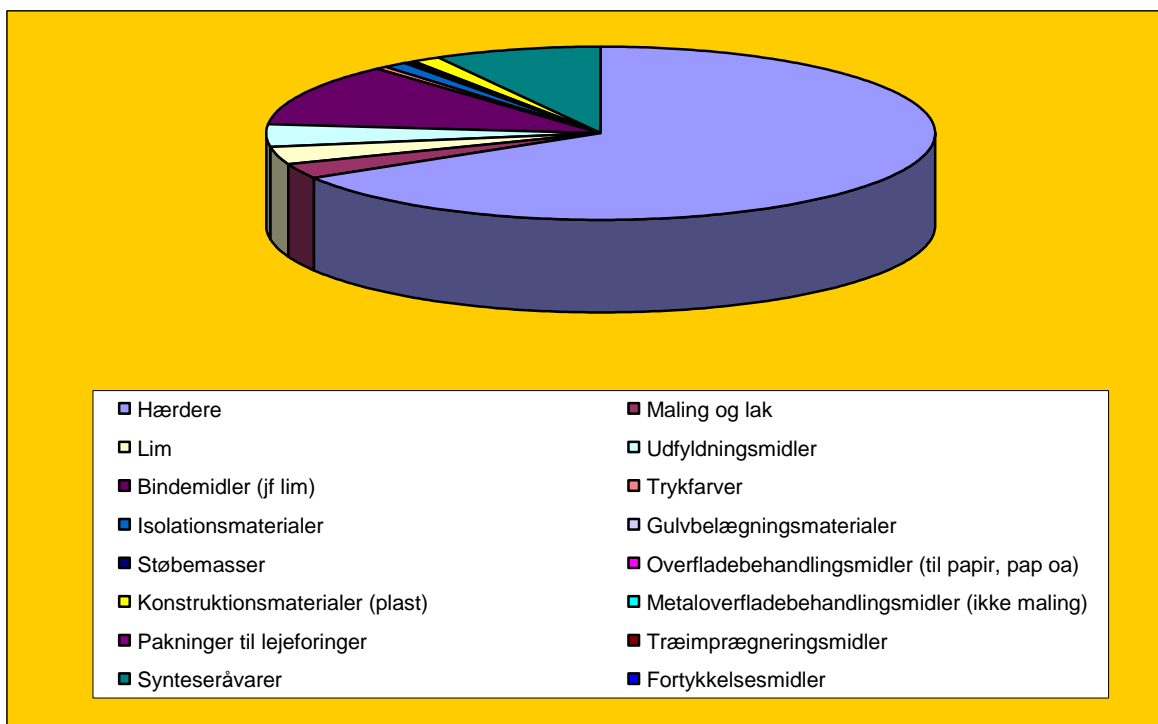
Anvendelse af isocyanatbaserede forbindelser er også udbredt i *isolationsmaterialer* (2%) med et årligt forbrug på 297 ton og *trykfarver* (4%) med et årligt forbrug på 131 ton. Isolationsmaterialer baseret på isocyanater bruges f.eks. i varmekedler og radiatorer og transportbeholdere.

Af andre anvendelser bør *overfladebehandlingsmidler til papir og pap* nævnes, idet denne anvendelse ikke har været nævnt i andre kilder.

Gulvbelægningsmidler og *metaloverfladebehandlingsmidler* kan også være isocyanatbaserede.



Totalt antal isocyanatbaserede produkter fordelt på anvendelse



Total mængde isocyanatbaserede produkter fordelt på anvendelse

Brancher

Af tabel 7.3, hvor data for hver gruppe af isocyanatholdige produkter (MDI, TDI, HDI, HMDI, IPDI) er lagt sammen og samlet under en "hovedbranche", fremgår det, at brancherne *bygge- og anlægsvirksomheder/håndværkere* og *handel og reparation af biler* anvender det største antal produkter (henholdsvis 23% og 20% af det totale antal).

For bygge- og anlægsbranchen er der anmeldt produkter indeholdende i alt 3.332 ton isocyanatforbindelser primært fordelt på *gulvbelægning, malere, murere og tømrere*.

Transportsektoren aftager ca. 1/3 af de isocyanatholdige produkter. Dette tal opnås ved at addere "antal produkter" for transportmiddelbrancherne "*Fremstilling af biler*" og "*Fremstilling af andre transportmidler*" (både/skibe og fly) og "*Handel og reparation af biler*" (en noget grov sammenstilling idet nogle produkter kan være anmeldt med 2 eller 3 af de nævnte brancher, og dermed tælles med op til 3 gange).

Fremstilling af biler omfatter primært *karosserifabrikker (herunder fremstilling af transportcontainere og tankvogne)* (4.057 ton). I alt 331 ton og 9% af produkterne bruges ved *fremstilling af andre transportmidler* primært til *fremstilling og reparation af skibe og både*. *Handel og reparation af biler*, der primært omfatter *autoreparationsværksteder og autolakerier* tegner sig som før nævnt for 20% af produkterne og 1.094 ton.

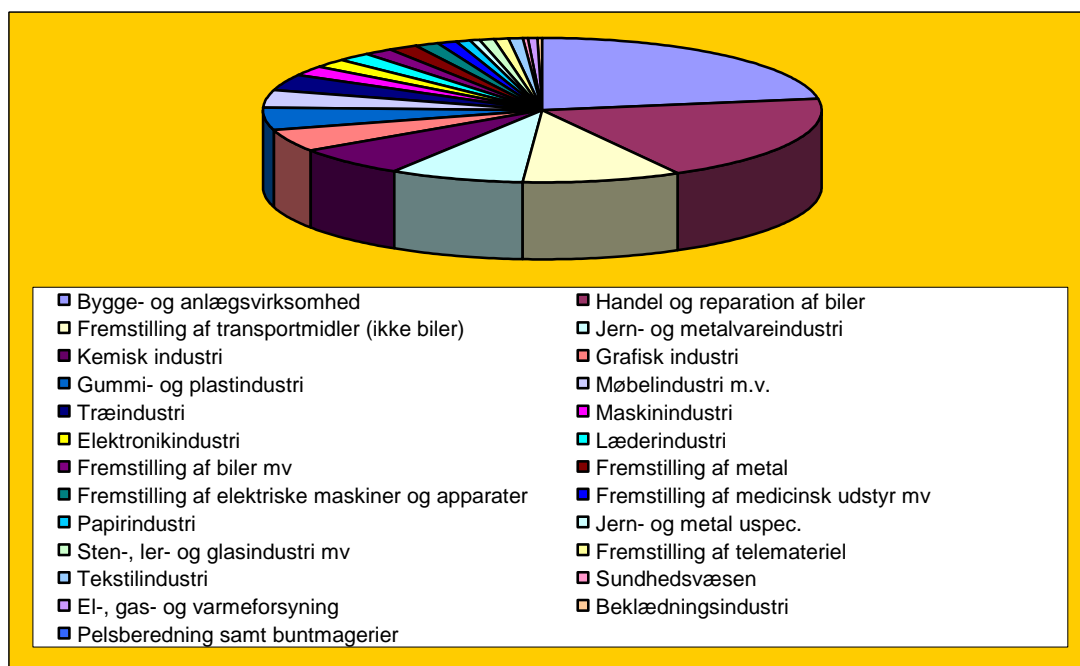
Autobranchen må dermed betegnes som en branche, der relativt set bruger meget og mange isocyanatbaserede produkter. Denne påstand understøttes af den amerikanske-canadiske undersøgelse, der viste at 25% af PUR-markedet i USA og Canada aftages af transportsektoren. De produkter der anvendes i autobranchen, er typisk lime, lakker malinger og udfyldningsmidler, og må forventes at være "tilgængelige" på og i transportmidler og dermed udgøre en potentiel kilde til sekundær eksponering ved f.eks. reparation af biler.

Branche	Antal Produkter (total)	%	Mængder stof Ton/år (total)
Bygge- og anlægsvirksomhed	524	23	3.332
Handel og reparation af biler	455	20	1.094
Fremstilling af andre transportmidler	208	9	331
Jern- og metalvareindustri	185	8	612
Kemisk industri	155	7	12.130
Grafisk industri	117	5	239
Gummi- og plastindustri	113	5	9.660
Møbelindustri og anden fremstillingsvirksomhed	90	4	407
Træindustri	85	4	477
Maskinindustri	55	2	203
Elektronikindustri	45	2	199
Læderindustri	42	2	1.445
Fremstilling af biler mv	41	2	4.057
Fremstilling af metal	37	2	1.775
Fremstilling af andre elektriske maskiner og apparater	31	1	65
Fremstilling af medicinsk udstyr, instrumenter, ure mv	25	1	108
Papirindustri	20	1	101
Jern- og metal uspec.	18	<1	22
Sten-, ler- og glasindustri mv	17	<1	90
Fremstilling af telemateriel	17	<1	6
Tekstilindustri	20	<1	7
Sundhedsvæsen og sociale foranstaltninger	10	<1	9
El-, gas- og varmforsyning	9	<1	19
Beklædningsindustri	5	<1	1

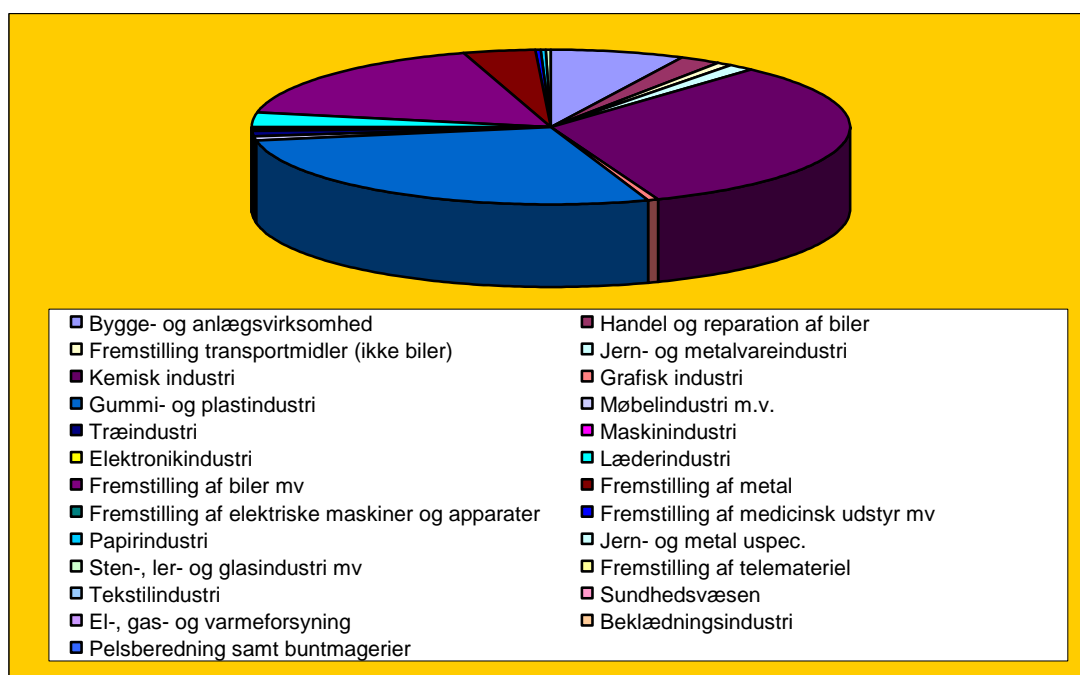
Tabel 7.3: Fordeling af alle isocyanatholdige produkter på overordnede brancher.

De største mængder af isocyanatholdige produkter er anmeldt under brancherne *kemisk industri* (12.130 ton fordelt på 7% af produkterne) og *gummi- og plast industri* (9.660 ton fordelt på 5% af produkterne). Af tabel 7.4, hvor brancheangivelserne er mere specifikke, fremgår det, at der for *kemisk industri* er tale om *fremstilling af maling, lak lime og udfyldningsmidler*. Disse produkter kan formodentlig genfindes i de fleste brancher, og da eksponeringen samtidig formodes at være primær tillægges de ikke stor betydning i denne sammenhæng.

For *gummi- og plastindustrien* skal specielt MDI-baserede ”*plader, ark, rør og slanger samt profiler af plast*” og ”*plastemballage*” fremhæves idet der er anmeldt mere end 5.000 ton for hver af disse brancher.



Antal isocyanatbaserede produkter fordelt på brancher



Mængder af isocyanatbaserede stoffer i produkter fordelt på brancher

	Antal produkter					Mængder stof Ton/år				
	MDI	TDI	HDI	HMDI	IPDI	MDI	TDI	HDI	HMDI	IPDI
Total antal produkter	763	446	386	91	206					
Tekstilindustri		15	5				6	1		
Færdigbehandling af tekstiler	8		5				1	1		
- filt og andre tekstiler	7						4			
- fiberduk og varer heraf (ikke beklædning)	3						4			
Beklædningsindustri		5						1		
Pelsberedning samt buntmagerier		3						1		
Læderindustri	33	9				1.355		90		
Sko- og træskofabrikker	30	5				1.346	89			
Træindustri	39	19	9	6	12	221	133	7	2	114
- krydsfiner, spånplader mv.	6					51				
- bygningstømmer og snedke-riartikler	6				6	25				78
- ramme- og møbellister	5	3	3			8	20	20		
- andre træprodukter, f.eks. kork, strå og flettematerialer	20	3	3		3	120	20	20		20
Papirindustri	12	8				67	34			
- emballage af papir og pap	11	6				67	25			
Grafisk industri	23	24	17	9	44	189	2	38	2	8
Serigrafiske trykkerier	9	22	13	2	44	0	2	1	9	8
Andre trykkerier i øvrigt	4					98				
Kemisk industri	38	61	27	9	20	7.392	4.188	321	79	150
- maling, lak, trykfarver mv samt tætningsmasse	11	52	23	7	19	227	3241	315	79	147
- lim	15		5			1.301		13		
- andre kemiske produkter i øvrigt	9	9				5.988	34			
Gummi- og plastindustri	68	34	7		4	7.053	2.561	43		3
- gummiprodukter	3					2				
- plastprodukter	28	16				1.096	2.474			
- plader, ark, rør og slanger samt profiler af plast	9					5.037				
- plastemballage	16	8				5.716	3			
- bygningsartikler af plast	3					3				
- andre plastprodukter	6	4				8	28			
Sten-, ler- og glasindustri mv	7	5	5			84	5	1		
Jern- og metalindustri uspec.	5	5	3		5	19	1	1		1
Fremstilling af metal	37					1.775				
- metal	7					122				
- støbte jern- og stålør	13					103				
- jern- og stålør (ikke støbte)	9					1.483				
Støbning af jern og stål produkter	12					103				
Jern- og metalvareindustri	38	74	57	7	9	339	102	163	6	3
- metal konstruktioner		19	4				13	23		
- tanke, beholdere, radiatorer og kedler til centralvarmeanlæg		14	3				24	40		
Overfladebehandling af metal på kontraktbasis	5	30	40		7	3	23	96		1
Maskinindustri	32	12	11			154	33	16		
- industrimaskiner i øvrigt	4					17				

	Antal produkter					Mængder stof Ton/år				
	MDI	TDI	HDI	HMDI	IPDI	MDI	TDI	HDI	HMDI	IPDI
Elektronikindustri	24	17	4			164	28	7		
Fremstilling af andre elektriske maskiner og apparater	15	11			5	8	6			51
- isolerede ledninger og kabler					4					51
- andre elektriske maskiner og apparater	6					3				
Elektromekaniske værksteder	3	3				3	0,05			
Fremstilling af telemateriel	10	4			3	5	0,02			0,5
Fremstilling af medicinsk udstyr, instrumenter, ure mv	8	4		13		103	5			0,3
- høreapparater				12						0,3
- medicinsk udstyr, instrumenter, ure mv	5					3				
Fremstilling af biler mv	19	14	8			4.005	11	41		
Karosserifabrikker	6					4.003				
- dele og tilbehør til motorkøretøjer	3					2				
Fremstilling af andre transportmidler	52	86	61	4	5	121	62	146	0,2	2
Bygning og reparation af skibe og både	10	15	12			4	13	2		
Skibsværfter	13	47	26			93	36	136		
Bådbyggerier	13	22	18			97	27	108		
Flyfabrikker og -værksteder	15	7	19			9	0,01	1		
Møbelindustri og anden fremstillingsvirksomhed	34	23	10	9	14	247	135	6	9	10
- møbler	16	11	4		8	97	7	3		8
- stole og andre sidde møbler; møbelpolstre		3					91			
Møbellerier		6	5	5			25	4	4	
El-, gas- og varmforsyning	9					19				
Varmeforsyning	5					18				
Bygge- og anlægsvirksomhed	306	111	50	16	41	2.749	421	31	27	104
Handel og reparation af biler	151	41	183	16	64	833	26	225	0,3	10
Autoreparationsværksteder	132	21	36		11	292	4,2	17		2
Karosseriværksteder	33	8	5			52	2	0,1		
Autolakerier	7	18	141	15	48	1	22	210	0,3	8
Autoservice i øvrigt	17	4	9		4	541	1	0,2		0,1
Sundhedsvæsen og sociale foranstaltninger	10					9				
Hospitaler	9					9				
Idrætsanlæg	3					10				

Tabel 7.4: Fordeling af hhv. MDI, TDI, HDI, HMDI og IPDI på specifikke brancher.

Tre branchegrupperinger kan samles for at give et overblik over udbredelse i jern- og metalindustrien: *Jern- og metalvareindustrien* (612 ton fordelt på 8% af produkterne), *fremstilling af metal* (1.775 ton fordelt på 2%) og *jern- og metal uspec.* (22 ton fordelt på <1%). Tilsammen tegner branchen sig for ca. 10% af produkterne.

Af tabel 7.4 fremgår det, at det for metalvareindustrien primært drejer sig om *overfladebehandling af metal, fremstilling af tanke, beholdere, radiatorer og kedler til centralvarmeanlæg samt metal-konstruktioner*. Isocyanatbaseret materiale må altså forventes at være tilgængelig på metalprodukter. Ved fremstilling af metal er det primært ved fremstilling af støbte materialer de isocyanatbaserede produkter anvendes.

Læderindustrien bør også fremhæves med alt 42 produkter og en samlet mængde isocyanatholdige forbindelser på 1.445 ton. Af tabel 7.4 fremgår det, at produkterne primært anvendes ved fremstilling af sko.

Møbelindustrien og *træindustrien* anvender tilsammen ca. 8% af de anmeldte isocyanatbaserede produkter, og forbruget er i begge brancher mere end 400 ton. For træindustriens vedkommende indgår isocyanater i *træmaterialer som for eksempel kork, strå og flettematerialer, ramme og møbellister, bygningstømmer og snedkeriartikler*. Mange af disse materialer bruges i møbelindustrien, hvor de igen behandles med isocyanatbaserede produkter som maling, lakker og lime. Da træmaterialer også kan indeholde urea-harpikser (se næste afsnit) forventes potentialet for sekundær eksponering at være tilstede i denne branche.

For *maskinindustrien* (204 ton fordelt på 2% af produkterne) og *elektronikindustrien* (199 ton fordelt på 2% af produkterne) er der stort set ikke angivet specifikke brancher.

Urea-harpiks

Produktregistret omfattede i august 2001 i alt 403 produkter med indhold af urea-harpikser. Der blev udtrukket data ud for 13 polymere med byggestenene: urea, formaldehyd, melamin, phenol og phenolderivater: Der blev fundet i alt 403 produkter og en samlet stofmængde på 4756 ton. Der var 370 produkter som var registreret med koder for anvendelse og branche. I tabel 7.5 og 7.6 er de 370 produkter indeholdende mere end 1% MUF, PUF eller UF-holdige fordelt på henholdsvis anvendelse og branche.

Anvendelse

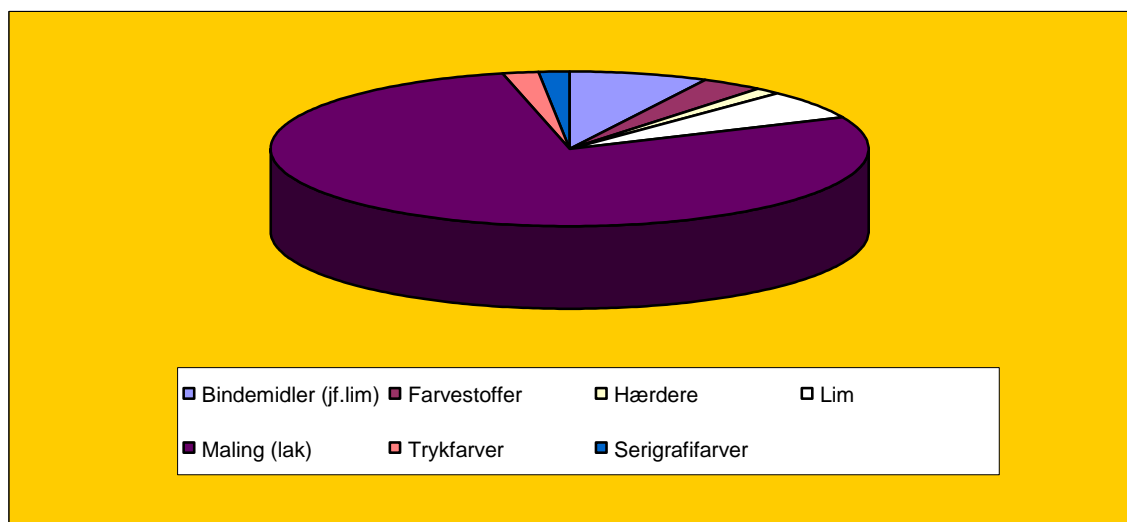
Den tekniske funktion af urea-harpikser i produkter er som *bindemidler*. Det gælder for såvel maling, lakker og lime. De 27 produkter, karakteriseret som bindemidler med indhold af MUF-, PUF- eller UF-harpikser, kan derfor formodentlig genfindes i maling-, lim- og lak-produkterne listet nedenunder. Anvendelsen som *bindemiddel til støbesand* er, trods de kun 5 produkter, anmeldt med et årligt forbrug på 53 ton.

Hovedanvendelsen af MUF, PUF eller UF-holdige polymere er som bindemiddel i *maling og lak* produkter. Tre fjerdedele af de produkter i Produktregistret, der indeholder urea-harpikser, er maling eller lakker. Harpikserne bruges i forskellige typer maling og synes særligt fortrukne i *grundere* og *beskyttelseslak*. Tilsammen bruges disse produkter dog ikke i så stor mængde som lime. Langt den største mængde af urea-harpikser (1.843 ton) indgår i lime. Den store mængde bindemiddel er fordelt på relativt få (8%) af produkterne i forhold til gruppen af maling og lak produkter (79%).

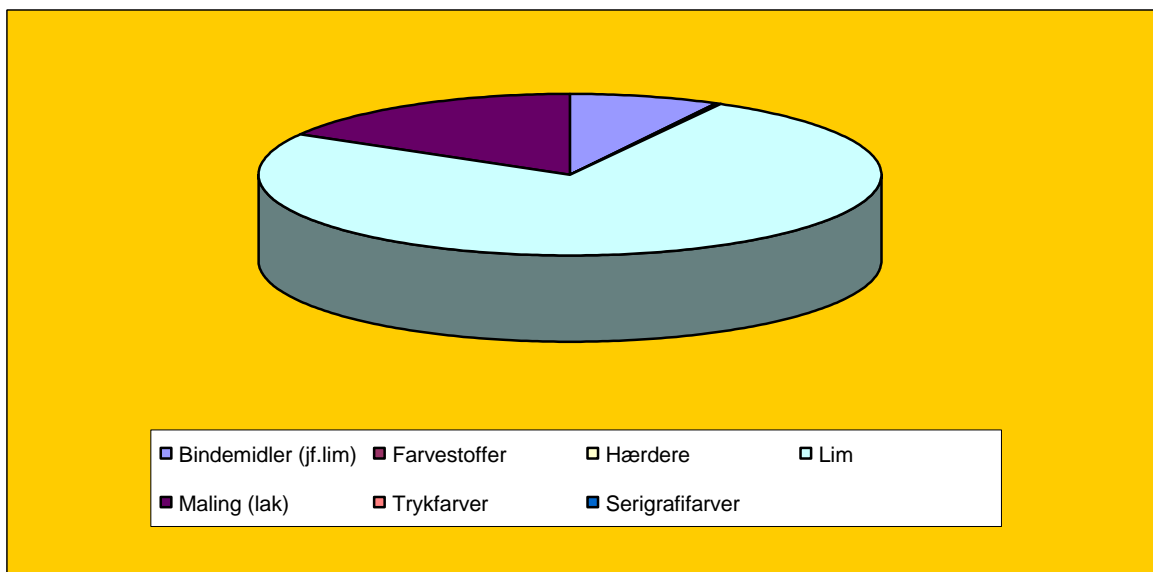
Tekst	Antal produkter	%	Mængde stof (ton)
Maling (lak)	281	79	408
Afdækningslak	22		30
Beskyttelseslak	41		49
Gulvmaling	6		34
Grunder (Primer)	38		38
Møbellak	10		21
Rustbeskyttende maling	28		10
Andre malinger og lakker	20		7
Bindemidler (jf.lim)	27	8	192
Bindemidler til maling, lime etc.	21		136
Bindemidler til støbesand	5		53
Lim (klister)	22	6	1.843
Farvestoffer	12	3	1
Trykfarver	7	2	1
Serigrafifarver	6		0,5
Hærdere	5	1	5
Maling- og lakhærdere	3		0,2

Tabel 7.5 Fordeling af produkter med indhold af MUF, PUF eller UF på teknisk funktion.

Anvendelse af MUF, PUF eller UF-holdige *bindemidler* i *farvestoffer/pigmenter* og *trykfarver* er af mindre betydning.



Antal af produkter indeholdende urea-harpikser fordelt på anvendelse



Mængder af produkter indeholdende urea-harpikser fordelt på anvendelse

Brancher

Spørgsmålet om, hvor MUF, PUF eller UF-bindemidlerne findes i arbejdsmiljøet, kan delvis besvares ud fra tabel 7.6, hvor antal produkter i Produktregistrets database indeholdende >1% MUF-, PUF- eller UF-harpikser er fordelt på de overordnede brancher, hvor produkterne bruges.

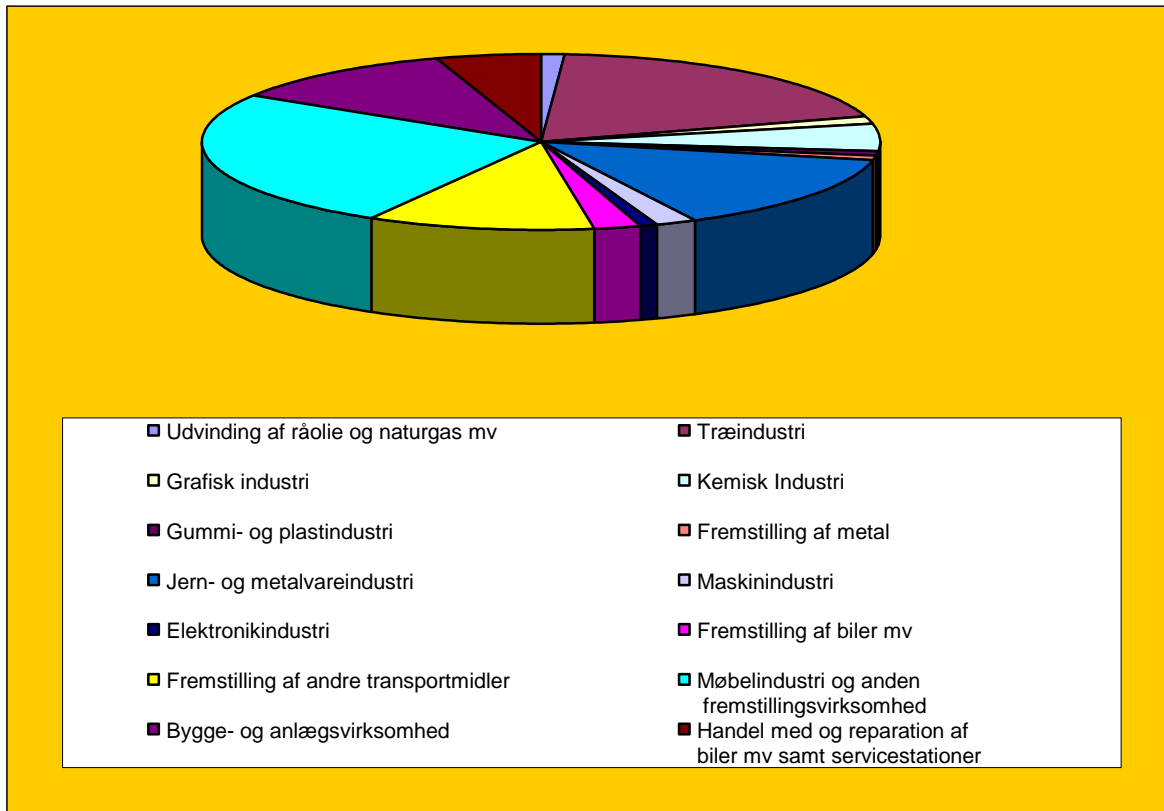
Branche	Antal produkter (total)	%	Mængder stof Ton/år (total)
Møbelindustri og anden fremstillingsvirksomhed	151	26	1.588
Træindustri	114	19	1.059
Jern- og metalvareindustri	83	14	66
Bygge- og anlægsvirksomhed	66	11	52
Fremstilling og reparation af skibe og både	65	11	29
Handel med biler mv., reparation og vedligeholdelse heraf samt servicestationer	30	5	4
Kemisk Industri	30	5	281
Fremstilling af biler mv.	13	2	7
Maskinindustri	12	2	19
Grafisk industri	8	1	4
Udvinding af råolie og naturgas mv.	7	1	0,4
Gummi- og plastindustri	5	<1	2.148
Fremstilling af metal	5	<1	53

Tabel 7.6. Fordeling af produkter med MUF, PUF eller UF-bindemidler på hovedbrancher.

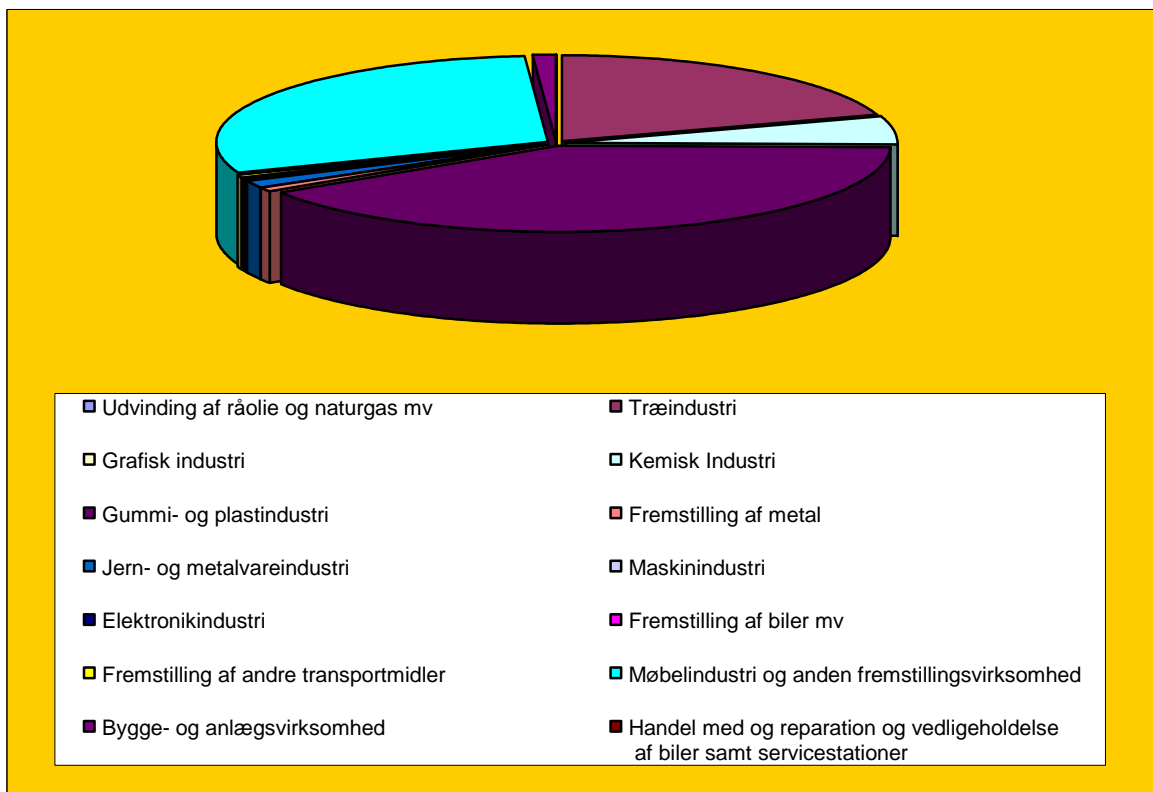
Tabellen tegner et klart billede af *træ- og møbelindustrien* som største aftager af urea-harpikser i form af lime, lakker og malinger. 45% af produkterne kan genfindes i træ- og møbel-industrien. Det årlige forbrug er størst for møbelindustrien med 1.588 ton. Træindustrien aftager til sammenligning ca. 1000 ton. Harpikserne anvendes bredt inden for disse brancher og må forventes at indgå i *imprægneret træ, krydsfiner, spånplader, bygningstømmer, snedkeriartikler, kork, ramme- og møbel-lister, strå- og flettematerialer og andet uspecificeret træmateriale* samt diverse *møbler og køkkeninventar*.

Brancher	Antal produkter	Mængde stof Ton/år ¹
Udvinding af råolie og naturgas mv	7	0,4
Træindustri	114	1.059
Træimprægneringsvirksomheder mv	24	43
Fremstilling af krydsfiner, spånplader mv	13	450
Fremstilling af bygningstømmer og snedkeriartikler	18	584
Fremstilling af ramme- og møbellister	5	241
Fremstilling af andre træprodukter og fremst. af varer af kork, strå og flettematerialer	14	221
Fremstilling af andre træprodukter i øvrigt	14	74
Grafisk industri	8	4
Serigrafiske trykkerier	7	4
Kemisk Industri	30	281
Fremstilling af maling, lak, trykfarver samt tætningsmidler	23	135
Gummi- og plastindustri	5	2.148
Fremstilling af metal	5	53
Jern- og metalvareindustri	83	66
Fremstilling af metalkonstruktioner	14	20
Fremstilling af tanke og beholdere af metal; fremstilling af radiatorer og kedler til centralvarmeanlæg	16	24
Overfladebehandling af metal på kontraktbasis	42	30
Maskinindustri	12	19
Elektronikindustri	5	Kan ikke oplyses
Fremstilling af biler mv.	13	7
Fremstilling af andre transportmidler	65	29
Bygning og reparation af skibe og både	12	3
Skibsværfter	46	22
Møbelindustri og anden fremstillingsvirksomhed	151	1.588
Fremstilling af møbler	58	1270
Fremstilling af stole og andre siddemøbler; møbelpolstrere	44	249
Fremstilling af stole og andre siddemøbler	11	29
Fremstilling af kontor- og butiksmøbler undtagen stole	35	40
Fremstilling af køkkeninventar mv	50	56
Fremstilling af andre møbler til boliger; møbellakererier	32	36
Møbellakererier, afsyring af møbler mv	40	70
Bygge- og anlægsvirksomhed	66	52
Tømmer- og bygningssnedkerforretninger	19	10
Udførelse af gulvbelægninger og vægbeklædning samt gulvafhøvling	5	34
Malerforretninger	33	39
Handel med biler mv., reparation og vedligeholdelse heraf samt servicestationer	30	4
Autoreparationsvirksomheder	4	3
Autolakererier	20	1

Tabel 7.7 Fordeling af PUF, MUF og UF-bindemidler på brancher



Antal produkter indeholdende urea-harpikser fordelt på brancher



Antal produkter indeholdende urea-harpikser fordelt på brancher (bemærk elektronik branchen er ikke medtaget (ikke onlvst))

11% af de registrerede urea-harpikser anvendes ved *fremstilling eller reparation af skibe og både*. Urea-harpikser er således mere udbredte i skibs- og bådebyggerier (29 ton) end i end *autobran-chen* (11 ton, 7% af produkterne).

Urea-harpikser anvendes i *jern- og metalvareindustrien* bl.a. som bindemiddel i *støbesand*, i *ma-ling* og ved *coatning af tanke og kedler*. 14% af produkter der indeholder urea-harpikser med en samlet mængde på 66 ton er registreret i Produktregistret med brugerbranchen Jern og metalvare-industri.

Der kan peges på yderligere tre brancher, der anvender urea-harpikser.

I *gummi- og plastindustrien* er antallet af anvendte produkter få (<1%), men de er repræsenteret af en stor mængde på 2.148 ton. Produktregistret kan på grund af reglerne om fortrolighed ikke oply- se de specifikke anvendelser af disse produkter. I følge Produktregistret forventes det ikke, at dis- se produkter kan være kilde til sekundær eksponering.

Byggebranchen er aftager af 11% af urea-harpikserne. Det er som ventet specielt *malere og tøm- rere*, der bruger produkter med disse harpikser i byggebranchen.

Produkter, der bruges i *kemisk industri* (fremstilling af maling og lim), tillægges ingen betydning for kortlægning for kilder til sekundær eksponering. Der er formodentlig her tale om harpikser, der kan genfindes i de malinger, lime osv., der benyttes i de øvrige brancher.

Sammenfatning af Produktregistrets data

Der er registreret mere udbredt anvendelse af isocyanatbaserede produkter end af urea-harpikser. Begge typer polymere bruges som bindemidler i malinger, lakker, lime og støbemasser og i tryk- farver. Unikke anvendelser af isocyanatholdige forbindelser er som hærdere til to-komponent- produkter, som bindemiddel i udfyldningsmidler, som plastkonstruktionsmaterialer, isoleringsmate- rialer, til gulvbelægning, overfladebehandling af papir og pap og metal.

Udbredelsen (angivet som antal produkter) af isocyanatholdige produkter er størst i:

- *Bygge- og anlægsvirksomheder*
- *Autolakerier, autoreparationsværksteder og karosseriværksteder*
- *Fremstilling og reparation af skibe/både og i mindre omfang fly*
- *Jern- og metalvareindustri*

De største mængder isocyanat-forbindelser anvendes i brancherne:

- *Kemisk industri**
- *Plastindustri*
- *Karosserifabrikker*
- *Bygge-anlæg*
- *Skofabrikker*
- *Fremstilling af støbte jern og stålør*
- *Træ- og møbelindustri*

*) forventes ikke at være en væsentlig kilde til sekundær eksponering

Der er god overensstemmelse mellem fordelingen af polyurethan-baseret (PUR) materiale i USA og Canada og danske forhold. Byggebranchen, transportsektoren og møbelindustrien var de stør- ste aftagere af PUR-baseret materiale. Følgende anvendelser af PUR-baseret materiale: Sengud- styr og hårde hvidevarer er "end-use" anvendelser af PUR i USA, som ikke direkte kan aflæses i Produktregisterets data. Tallene for forbrug af isocyanater i USA og Vesteuropa (tabel 7.1) viser også, at forbrug af PUR i de to regioner er sammenlignelige. Data fra USA-Canada undersøgelsen kan benyttes som indikation for udbredelsen af isocyanatholdige produkter i Danmark.

Udbredelsen (angivet som antal produkter) af urea-harpiksholdige produkter er størst i:

- *Træ- og møbelindustri*
- *Jern- og metalvareindustri*
- *Fremstilling og reparation af skibe/både*

De største mængder ureaharpiks anvendes i brancherne:

- *Gummi- og plastindustri**
- *Træ- og møbelindustri*

*) I følge Produktregistret dog ikke kilde til sekundær eksponering

Mængder og antal produkter med indhold af urea-harpikser var lavere end for isocyanatkomponenterne. Det kan skyldes, at urea-harpikserne ikke i sig selv er omfattet af myndighedernes farlighedsbegreb. Produkterne vil derfor, som tidligere nævnt, kun optræde i Produktregistrets udtræk, hvis de indeholder andre farlige forbindelser. Tallene præsenteret i tabel 7.5, 7.6 og 7.7, må derfor formodes reelt at være højere. Til sammenligning bør det dog bemærkes, at det totale forbrug og salg i USA var mindre for urea-harpikser end de samme tal for polyurethener. Det kunne være en indikation på, at forbruget også i Danmark er mindre for urea-harpikser end for polyurethener.

8. Diskussion og konklusion

Der er en potentiel risiko for dannelse af isocyanater alle steder, hvor polyurethan eller ureaharpikser udsættes for en varmepåvirkning, for eksempel ved mekanisk bearbejdning af overflader, der er behandlet med polyurethan eller ved skæring i træmaterialer, hvor der er anvendt ureaharpiks som bindemiddel.

Hvorvidt arbejdstagerne bliver eksponeret for de termiske nedbrydningsprodukter, det vil sige den sekundære eksponering, afhænger dog af arbejdsmetoderne og de tekniske foranstaltninger på arbejdspladsen. I nogle tilfælde vil eksponering af arbejdstagerne således kunne imødegås ved etablering af ventilation, indkapsling af processen eller ved blot at fjerne polyurethanbelægningen fra den zone, der bliver opvarmet.

Dette kræver imidlertid, at man er opmærksom på, at risikoen for dannelse af isocyanater er tilstedeværende. Problemet med den sekundære form for eksponering er netop, at dette ofte ikke er tilfældet, fordi man ikke er bekendt med, hvilken type materiale eller overfladebelægning der er tale om.

Hovedformålet med denne rapport har været at kortlægge i hvilke brancher, tilknyttet BAR Industri, der forventes at være den største potentielle risiko for sekundær eksponering for isocyanater og dermed størst behov for en indsats for at imødegå eventuelle helbredsskader hos arbejdstagerne.

Alt andet lige må det antages, at der potentielt er størst risiko for sekundær eksponering for isocyanater indenfor de brancher, hvor der anvendes de største mængder isocyanat/polyurethan og/eller ureaharpikser.

Kortlægningen har således haft til formål at afklare, hvor produkterne forekommer, det vil sige hvad de anvendes til, og hvor store mængder der anvendes indenfor de forskellige brancher.

Resultatet viser, at listen over mulige forekomster af isocyanatbaserede produkter og urea-harpikser er lang, og nedenfor gives der en række eksempler.

Polyurethan og urea-harpikser kan forekomme:

- i plastemballage
- i bygningsartikler af plast for eksempel plader, ark, rør og slanger, profiler
- på overfladebehandlet metal
- på lakerede biler, både og andre transportmidler
- i trækompositter som MDF-plader, krydsfiner, spånplader, ramme- og møbellister, bygningstømmer og snedkeriartikler og på overfladebehandlet træ
- og på overfladebehandlet træ på tanke og beholdere af metal, radiatorer og kedler til centralvarmeanlæg
- på papir og pap i form af trykfarven og eventuel coating af papir
- som gulvbelægningsmateriale f.eks. i idrætsanlæg
- som skosåler og kunstigt læder
- på tekstiler som overfladebehandlingsmiddel/imprægneringsmidler og som underlag til gulvtæpper
- i isoleringsmaterialer
- som lim og isolering, blandt andet i elektroniske apparater
- i høreapparater og medicinsk udstyr
- i sammenføjninger i byggeri, hvor der er brugt fugemiddel, spartelmasse eller andre udfyldningsmidler
- i termiske isolationsmaterialer til byggeri
- i hårde hvidevarer (stift skum og overfladebelægning)
- i støbekerne til støbning af metaldele
- i plastdele i biler for eksempel limede bremseklodser, kofangere, instrumentbræt o.l.
- som polstringsmateriale i møbler og bilsæder

- Den mest udbredte anvendelse af isocyanater (forekomst i flest produkter) er som hærdere ved fremstilling af plast og skum samt som hærdere i to-komponent lime, malinger og lakker.
- Det største mængdemæssige forbrug af isocyanater er som råvare i fremstilling af plastikkonstruktionsmaterialer.
- Den mest udbredte anvendelse af ureaharpikser (forekomst i flest produkter) er som bindemiddel i maling, lak.
- Den største mængde urea-harpiks anvendes i lim.

I tabel 8.1 er mængderne af henholdsvis isocyanat/polyurethan og ureaharpikser angivet fordelt på de brancher, der er tilknyttet BAR Industri. Idet der ses bort fra brancherne *kemisk industri* og *fremstilling af plast, gummi, asfalt og mineralolie* (eksponeringen i forbindelse med fremstilling af polyurethanskum og isocyanatbaserede produkter som maling og fugemasser forventes hovedsageligt at være af primær karakter), bliver listen over de brancher, hvor forbruget, og dermed den potentielle risiko for sekundær eksponering, er størst (mere end 500 ton):

- Fremstilling af transportmidler
- Metal-, stålværker og støberier
- Tekstil, beklædning og læder
- Autobranschen
- Træ- og møbelindustri
- Jern- og metalvare industri

Den branche, der anvender den største mængde isocyanatforbindelser, er *fremstilling af transportmidler*. Der er yderligere eksempler på sekundær eksponering indenfor denne branche fra den svenske bilindustri. I Danmark vil der være tale om *fremstilling af tog, busser og skibe samt transportcontainere og tankvogne*, men det er sandsynligt at der vil være en del sammenfald mellem de arbejdsprocesser der udføres, hvad enten der er tale om biler eller øvrige transportmidler.

Indenfor brancherne *metal-, stålværker og støberier* og i *autobranschen* er der i Sverige påvist sekundær eksponering for isocyanater. Da disse brancher desuden er mellem de brancher, hvor forbruget er størst, og da der er set tilfælde af isocyanatastma hos mekanikere og støberiarbejdere, er disse brancher blandt dem, hvor der bør være specielt fokus på problematikken.

Med hensyn til branchen *tekstil, beklædning og læder* fremgår det af tabel 7.4, at der helt overvejende er tale om *læderindustrien*. Indenfor læderindustrien vurderes det at der hovedsageligt er tale om primær eksponering, men bør afklares ved en nærmere analyse af de produkter der anvendes sammenholdt med de aktuelle arbejdsprocesser. I Sverige er der eksempler på sekundær eksponering ved flammelaminering og limning af tekstil.

Træ- og møbelindustrien er karakteriseret ved at være den branche, der anvender den største mængde ureaharpikser. Et eksempel på en arbejdsproces indenfor denne branche hvor der kan foreligge en risiko for sekundær eksponering er finérprocessen, hvor finér limes på spånplade og derefter presses under opvarmning (op til ca. 110, °C). Da der indenfor denne branche anvendes en betragtelig mængde isocyanatbaserede produkter er det en af de brancher, hvor den potentielle risiko for sekundær eksponering forventes at være betydelig. Dette understøttes dels af de eksempler, der er givet i de foregående kapitler, dels af, at der er set tilfælde af isocyanatastma hos træindustriarbejdere (maskinsnedkere).

I *jern- og metalvareindustrien* anvendes også en betydelig mængde isocyanatforbindelser og der er registreret tilfælde af isocyanatastma hos svejsere. Det forventes at der i denne branche foretages en del bearbejdning af metalvarer overflade behandlet med isocyanatbaseret maling eller lak.

Udover ovenstående brancher skal der peges på *maskinindustrien* som en branche, hvor der er risiko for sekundær eksponering, idet der, selvom forbruget er under 500 ton pr. år, anvendes et rimeligt stort antal produkter. Desuden forventes det, at der foregår en del bearbejdning af jern og metal, der er overfladebehandlet med polyurethan i denne branche ligesom maskiner kan være isoleret med polyurethanskum. Endvidere er der som før nævnt set tilfælde af isocyanatastma hos svejsere.

I *el- og elektronik* industrien kan sekundær eksponering blandt andet forekomme ved lodning af printkort. Der er set tilfælde af isocyanatastma hos elektronikarbejdere

Endelig vides det, at der indenfor området *el- og varmforsyning* kan forekomme sekundær eksponering for isocyanater ved svejsning i fjernvarme rør, og der er påvist helbredseffekter hos arbejdere, der udfører dette arbejde.

Listen over særligt udsatte brancher tilknyttet BAR Industri bliver således:

- Fremstilling af transportmidler
- Metal-, stålværker og støberier
- Autobranschen
- Træ- og møbelindustri
- Jern- og metalvare industri
- El- og elektronikindustri
- Maskinindustri
- El- og varmforsyning

Tabel 8.1 er en liste over brancherne under BAR Industri. For hver branche er anmeldte produkter og mængder (ton/år) for henholdsvis isocyanatbaserede produkter og urea-harpikser angivet. I den sidste kolonne er der yderligere anført en vurdering af risikoen for sekundær eksponering i de enkelte brancher. Den røde farve angiver de særligt udsatte brancher.

Det anbefales at der indenfor disse særlig udsatte brancher foretages en nøjere vurdering af problemets omfang, ved at sammenholde forbruget af isocyanatbaserede produkter og/eller urea-harpikser med de aktuelle arbejdsprocesser.

Den orange farve angiver brancher hvor det ikke kan afvises at der kan forekomme sekundær eksponering, idet der er en potentiel risiko i alle brancher hvor der anvendes isocyanatbaserede produkter.

Den gule farve angiver at det umiddelbart vurderes at eksponeringen overvejende er af primær karakter, men dette bør understøttes af nærmere undersøgelser indenfor brancherne.

Den lysegule farve indikerer at der ikke er anmeldt produkter til anvendelse indenfor disse brancher, hvorfor risikoen for sekundær eksponering vurderes at være af mindre betydning. Når det ikke helt kan afskrives at der er en risiko, skyldes det at det er det muligt at der også indenfor disse brancher anvendes isocyanatbaserede materialer i form af polyurethanplast, som ikke er blevet registreret i denne undersøgelse. Det kunne for eksempel være tilfældet med polyurethanplast som ikke er fremstillet i Danmark men importeret fra udlandet.

Af brancher der ikke er tilknyttet BAR Industri skal specielt *bygge- og anlægsvirksomhed* fremhæves, idet denne branche anvender det største antal isocyanatbaserede produkter (i alt 3332 ton pr. år fordelt på 23% af de isocyanatholdige produkter). Det er imidlertid vanskeligt på denne baggrund, at vurdere og om der er tale om primær eller sekundær eksponering.

Branche	PUR		Urea		Risiko for sekundær eksponering
	Antal produkter	Mængde (ton/år)	Antal produkter	Mængde (ton/år)	
Kemisk industri	155	12130	30	281	Formodentlig hovedsageligt risiko for primær eksponering
Plast, gummi asfalt og mineralolie	68	9960	5	2148	Formodentligt hovedsageligt risiko for primær eksponering ved fremstilling af PU-skum o.l.
Fremstilling af transportmidler	249	4388	78	36	Risiko for sekundær eksponering ved termisk bearbejdning af dele fremstillet af, eller over-fladebehandlet med, polyurethan. Sekundær eksponering beskrevet i den svenske bilindustri
Metal-, stålværker og støberier	37	1775	5	53	Risiko for sekundær eksponering ved støbning hvor der anvendes isocyanat- eller urea harpikser som bindemiddel i støbekernerne. Sekundær eksponering beskrevet. Tilfælde af isocyanatastma hos støberiarbejdere.
Tekstil, beklædning og læder	67	1453	0	0	Potentiel risiko for sekundær eksponering. Den helt overvejende mængde (1445 ton) anvendes i læderindustrien, hvor eksponeringen vurderes overvejende at være primær. I Sverige er der dog beskrevet sekundær eksponering ved bl.a. flammelaminering og limning af tekstil.
Autobranschen	455	1094	30	4,3	Risiko for sekundær eksponering ved termisk bearbejdning af dele fremstillet af, eller overflade behandlet med, polyurethan. Sekundær eksponering beskrevet. Tilfælde af isocyanatastma hos mekanikere og arbejde med reparation og montering
Træ- og møbelindustri	175	884	266	2647	Risiko ved bearbejdning af materialer, hvor der er anvendt urea harpikser som binde-middel for eksempel spånplader samt ved termisk bearbejdning af dele fremstillet af el-ler overfladebehandlet med polyurethan. Sekundær eksponering beskrevet. Tilfælde af isocyanatastma hos bygningsnedkere
Jern- og metalvareindustri	185	612	83	66	Risiko for sekundær eksponering ved termisk bearbejdning af dele fremstillet af, eller over-flade behandlet med, polyurethan. Isocyanatastma hos svejsere. Sekundær eks-ponering beskrevet
EI- og elektronikindustri	76	264	5	-	Risiko for sekundær eksponering ved termisk bearbejdning af dele fremstillet af, eller overflade behandlet med, polyurethan for eksempel lodning. Tilfælde af isocyanatastma
Maskinindustri	55	203	12	19	Risiko for sekundær eksponering ved termisk bearbejdning af dele fremstillet af, eller overflade behandlet med, polyurethan. Isocyanatastma hos svejsere
Medicinsk udstyr, legetøj og foto	25	108	0	0	Potentiel risiko for sekundær eksponering
Papir og papvarer samt bogbinderi	20	101	0	0	Potentiel risiko for sekundær eksponering
Sten, ler og glas	17	90	0	0	Potentiel risiko for sekundær eksponering
EI- og varmforsyning	9	19	0	0	Risiko for sekundær eksponering ved svejsning i fjernvarmerør. Sekundær eksponering beskrevet. Helbredseffekter påvist.
Telekommunikation	17	6	0	0	Potentiel risiko for sekundær eksponering
Medicinalvarer og farmaceutiske råvarer	0	0	0	0	Sekundær eksponering forventes af være af mindre betydning
Fjerkræsslægterier	0	0	0	0	Sekundær eksponering forventes af være af mindre betydning
Konserves og drikkevarer m.v.	0	0	0	0	Sekundær eksponering forventes af være af mindre betydning
Brød, tobak, chokolade og sukkervarer	0	0	0	0	Sekundær eksponering forventes af være af mindre betydning

Tabel 8.1 Vurdering af risikoen for sekundær eksponering i den enkelte brancher under BAR Industri

Branchen Skibsværfter er medtaget under Fremstilling af transprotmidler, og barnchen Tunge råmaterialer og halvfabrikata er udeladt da der ikke er oplysninger om antal og mængde af isocyanatbaserede materia-ler

Hvordan forholder den enkelte branche/virksomhed sig til problematikken ?

Arbejdsgiverne er ifølge lovgivningen forpligtet til at foretage en arbejdspladsvurdering, som tager alle arbejdssituationer i betragtning. En arbejdspladsvurdering af for eksempel en svejseproces bør derfor blandt andet indeholde en vurdering af, om der er risiko for dannelse af isocyanater.

Denne vurdering kan, hvis der er tale om svejsning i et emne, der er overfladebehandlet, foretages på baggrund af sikkerhedsdatabladet for malingen eller lakken.

Ifølge lovgivningen skal der forefindes sikkerhedsdatablade for isocyanatbaserede produkter, og de farlige indholdsstoffer skal fremgå af punkt 2. Det vil sige, at arbejdsgiveren på baggrund af sikkerhedsdatabladet kan konstatere, om der er tale om en isocyanatbaseret maling.

Derimod stilles der i dag ingen krav om, at arbejdsgiveren forsynes med et sikkerhedsdatablad for den maling eller lak, som er brugt til overfladebehandling af et færdigt emne.

Der findes heller ikke regler for mærkning af polyurethanmaterialer som plastkompositter og materialer som spånplader, der indeholde urea-harpiks som bindemiddel. Det betyder, at hvis der skal foretages en bearbejdning, som medfører udvikling af varme i denne type materialer, er man henvist til at kontakte leverandøren for de nødvendige oplysninger.

Hvis det ikke er muligt at få de nødvendige oplysninger, bør man gå ud fra, at der kan være en risiko og sørge for at følge de foranstaltninger, som nævnes i At-vejledningen.

Det anbefales, at der indenfor de ovenfor nævnte brancher foretages en kortlægning af arbejdsprocesser, som forårsager opvarmning, og at de enkelte virksomheder oplyses om problematikken vedrørende sekundær eksponering og mulige tiltag. Denne rapport og Arbejdstilsynets vejledning om sekundær eksponering for isocyanater vil kunne danne grundlag for en oplysningskampagne.

Det anbefales yderligere, at de eksisterende vejledninger om arbejdspladsvurderinger udarbejdet af brancherne gennemgås og tilpasses, således at den nye viden om risikoen for dannelse af isocyanater indarbejdes.

Bilag 1 – Datasøgning

Med henblik på at opsamle erfaringer fra Sverige og andre lande blev der indledningsvis foretaget en datasøgning. En beskrivelse af søgeprofilerne findes i bilag 1

Der blev ved søgning i databaser og på internettet fundet ca. 300 referencer, heraf blev ca. en tiendedel sorteret fra efter gennemlæsning af abstraktet på grund af manglende relevans eller forældelse.

De relevante referencer blev inddelt i følgende kategorier:

- Cases (epidemiologi og case stories)
- Diverse
- Forebyggelse
- Forekomst af isocyanatastma
- ICA og MIC (toksikologiske data)
- Målemetoder
- Regulering og myndighedstiltag
- Eksempler på sekundær eksponering
- Termisk nedbrydning (termiske nedbrydningsprodukter)
- Toksikologi (generel)

Alle relevante referencer blev indlæst i databasesystemet Reference Manager, og der er således opbygget en database med ca. 300 referencer til videnskabelige artikler samt anden litteratur, der er relevant for isocyanatproblematikken.

Hver reference er forsynet med passende søgeord, således at det er muligt at udtrække relevante artikler om forskellige emner. De fleste af referencerne indeholder desuden et abstrakt.

Ca. 80 artikler blev hjemtaget og gennemlæst og danner baggrund for denne rapport.

Med henblik på at kortlægge forbruget i Danmark er der yderligere foretaget on-line søgninger i Danmarks Statistiks statistikbank.

Bilag 2 – Ordliste

Elastomer	Et materiale, som ved stuetemperatur kan strækkes flere gange til mindst to gange sin oprindelige længde, og som efterfølgende vil vende tilbage til omtrent sin oprindelige længde. Et andet kriterium er, at i modsætning til termoplast, som kan opvarmes og afkøles gentagne gange uden væsentlig ændring af egenskaberne, får elastomere deres endelige egenskaber ved tilsætning af fillere, antioxidanter og hærdere efterfulgt af vulkanisering ved opvarmning. Polyurethangummi, det vil sige diisocyanater, der er hærdet med polyester eller polyethere, er eksempler på elastomere.
MDF-plader	Micro density fiber borad.
Molekyle	Den mindste enhed i kemiske stoffer, der kan optræde i fri tilstand. Er opbygget af <i>atomer</i> fra forskellige grundstoffer. Vands molekyler består af 2 brint- og 1 iltatom. (42)
Monomer	Den <i>molekyl</i> -enhed, der ved at blive gentaget umådeligt mange gange i kæder og gitre, danner en <i>polymer</i> . (42)
Plast	Betegnelsen på en stor gruppe materialer, som på et stadie af fremstillingen er plastisk formbare, og som er opbygget af <i>polymere</i> . Plasttyperne er indbyrdes meget forskellige i kemisk opbygning og egenskaber. Der er to hovedtyper: <i>termoplast</i> og <i>hærdeplast</i> . Plastmaterialer indeholder næsten altid en række <i>tilsætningsstoffer</i> , der understøtter eller tilpasser polymerens egenskaber, f.eks farve, hårdhed og UV-lysbestandighed. (42)
Polymer	Et plastmateriale kaldes også for en polymer. Ordet polymer kommer af det fra græske <i>polis</i> , der betyder flere eller mange. En polymer er nemlig et materiale, der er dannet ved sammenkædning af mange små byggesten også kaldet monomere. Når monomere reagerer ved en kemisk reaktion og danner lange kæder kaldes det polymerisering og resultatet er et fast plastmateriale, som vi kender det fra plastposer, bukseknapper, skosåler, skumgummi madrasser og meget andet vi omgås i dagligdagen.
Polyurethan	Polyurethan er en speciel type plast, som dannes ud fra nogen byggesten der kaldes diisocyanater og enten stoffer med flere OH-grupper, for eksempel polyoler, polyester eller polyethere. Polyurethan, PUR Findes både som <i>termoplast</i> og som <i>hærdeplast</i> . Har meget gode tekniske egenskaber og anvendes både til skosåler og tekniske produkter. Som <i>celleplast</i> findes det både i en blød form, der bl.a. bruges til møbelhynder, og i en hård form, der bl.a. bruges til isolering i køleskabe, kølebiler og fjernvarmerør. <i>Co-polymer</i> af isocyanater og polyoler.
Polyol	Polyoler er stoffer med flere alkoholgrupper (OH-grupper).
Præpolymeriser	Delvist polymeriseret materiale
PUR	Forkortelse for <i>polyurethan</i> , se denne.
RIM	Reaction Injection Molding. Injektionsstøbning med to-komponent isocyanat. Den største anvendelse af denne teknik er produktion af udvendige bildele som paneler og kofangere

Bilag 3 – Tal fra Danmarks statistik – mængder i tons

Forsyning af produkter fra kemiske industrier (28-38) efter vare, handel/produktion, mængde/værdi og tid	1997K1	1997K2	1997K3	1997K4	1997
Indførsel					
29291010 Methylphenylendiisocyanater (toluendiisocyanater).	1349	1310	1383	1255	5297
29291090 Isocyanater, undtagen methylphenylendiisocyanater (toluendiisocyanater)	615	1026	981	293	2915
32089011 Polyurethan af diethanol,methylendi-cyclohexyl diisocyanat,o pløsning i N,N-dimethylacetam	33	39	13	3	88
	1997	2375	2377	1551	8300
Udførsel					
29291010 Methylphenylendiisocyanater (toluendiisocyanater).	21	50	56	43	170
29291090 Isocyanater, undtagen methylphenylendiisocyanater (toluendiisocyanater)	210	363	192	131	896
32089011 Polyurethan af diethanol,methylendi-cyclohexyl diisocyanat,o pløsning i N,N-dimethylacetam	62	27	8	3	100
	293	440	256	177	1166
Produktion					
29291010 Methylphenylendiisocyanater (toluendiisocyanater).	0	0	0	0	0
29291090 Isocyanater, undtagen methylphenylendiisocyanater (toluendiisocyanater)	0	0	0	0	0
32089011 Polyurethan af diethanol,methylendi-cyclohexyl diisocyanat,o pløsning i N,N-dimethylacetam	52	13	0	0	65
Forsyning					
29291010 Methylphenylendiisocyanater (toluendiisocyanater).	1328	1260	1327	1212	5127
29291090 Isocyanater, undtagen methylphenylendiisocyanater (toluendiisocyanater)	405	663	789	162	2019
32089011 Polyurethan af diethanol,methylendi-cyclohexyl diisocyanat,opløsning i N,N-dimethylacetam	23	25	5	0	53
Forsyning af tekstilvarer og trikotagestof (50-60) efter vare, handel/produktion, mængde/værdi og tid	1997K1	1997K2	1997K3	1997K4	1997
Indførsel					
59032090 Tekstilstof, overtrukket el lamineret med polyurethan.	120	155	98	88	461
Udførsel					
59032090 Tekstilstof, overtrukket el lamineret med polyurethan.	232	79	62	100	473
Produktion					
59032090 Tekstilstof, overtrukket el lamineret med polyurethan.	0	0	0	0	0
Forsyning					
59032090 Tekstilstof, overtrukket el lamineret med polyurethan.	0	0	0	0	0

Forsyning af plast, gummi (39-40) efter vare, handel/produktion, mængde/værdi og tid	1997K1	1997K2	1997K3	1997K4	1997
Indførsel					
39095000 Polyurethaner, ubearbejdet	0	0	0	0	0
39095010 Polyurethan af 2,2-(tert-butylimino)diethanol,4,4-methylen dicyclohexyldiisocyanat,med i	346	379	304	172	1201
39095090 Polyurethaner, ubearbejdet, i.a.n..	672	959	852	818	3301
39211310 Plader, ark, film, bånd o l af celleplast af polyurethaner a f bøjeligt skumplast, uden und	79	131	139	137	486
39211390 Plader, ark, film, bånd o l af celleplast af polyurethaner,u ndt af bøjeligt skumplast, ud	221	150	148	220	739
	1318	1619	1443	1347	5727
Udførsel					
39095000 Polyurethaner, ubearbejdet	0	0	0	0	0
39095010 Polyurethan af 2,2-(tert-butylimino)diethanol,4,4-methylen dicyclohexyldiisocyanat,med i	905	342	420	320	1987
39095090 Polyurethaner, ubearbejdet, i.a.n..	372	1096	1109	1170	3747
39211310 Plader, ark, film, bånd o l af celleplast af polyurethaner a f bøjeligt skumplast, uden und	282	267	300	292	1141
39211390 Plader, ark, film, bånd o l af celleplast af polyurethaner,u ndt af bøjeligt skumplast, ud	491	489	372	500	1852
	2050	2194	2201	2282	8727
Produktion					
39095000 Polyurethaner, ubearbejdet	0	0	0	0	0
39095010 Polyurethan af 2,2-(tert-butylimino)diethanol,4,4-methylen dicyclohexyldiisocyanat,med i	0	0	0	0	0
39095090 Polyurethaner, ubearbejdet, i.a.n..	0	0	0	0	0
39211310 Plader, ark, film, bånd o l af celleplast af polyurethaner a f bøjeligt skumplast, uden und	0	0	0	0	0
39211390 Plader, ark, film, bånd o l af celleplast af polyurethaner,u ndt af bøjeligt skumplast, ud	71	57	90	128	346
	71	57	90	128	346
Forsyning					
39095000 Polyurethaner, ubearbejdet	0	0	0	0	0
39095010 Polyurethan af 2,2-(tert-butylimino)diethanol,4,4-methylen dicyclohexyldiisocyanat,med i	-559	37	-116	-148	-786
39095090 Polyurethaner, ubearbejdet, i.a.n..	300	-137	-257	-352	-446
39211310 Plader, ark, film, bånd o l af celleplast af polyurethaner a f bøjeligt skumplast, uden und	-203	-136	-161	-155	-655
39211390 Plader, ark, film, bånd o l af celleplast af polyurethaner,u ndt af bøjeligt skumplast, ud	-199	-282	-134	-152	-767

Kilde: Oplysningerne er baseret på tal fra Danmarks Statistik, Statistikbanken.dk

Bilag 4 – Søgning i PROBAS

Søgeprofil og metode

Som målestok for udbredelsen af isocyanatholdige produkter er der taget udgangspunkt i "antal produkter" og summen af mængden af indholdsstoffer, fordelt på anvendelsesområde og på branche.

Ved dataudtræk for isocyanatbaserede produkter, blev produkter med indhold på mere end 1% af monomererne MDI, TDI, HDI, IPDI og HMDI eller polymerer af en (eller flere) af de nævnte isocyanater trukket ud, og fordelt på anvendelse og brancher.

De opgjorte mængder er summen af indholdsstoffer (monomer og alle polymerer med indhold af den pågældende monomer). Produkter med indhold af mere end en type isocyanatmonomer er talt med for hver type monomer. Polymere stoffer med mere end en type isocyanatmonomer er talt med i den gruppe, der er repræsenteret af den isocyanatforbindelse med det laveste damptryk. For eksempel blev en polymer, der indeholdt både MDI og TDI, placeret i gruppen under MDI-stoffer og ikke i "TDI-gruppen". Prioritering efter damptryk er sket efter følgende rækkefølge: MDI, IPDI, HMDI, HDI, TDI. Der blev kun fundet 20 polymere med mere end en type isocyanatmonomer.

En eventuel summering af produkter vil give et overestimat på grund af den nævnte mulighed for forekomst af flere typer isocyanatmonomere i produkterne.

Ved udtræk for urea-harpikser blev produkter med indhold af mere end 1% Melamin/Urea/Formaldehyd-polymere (MUF), Phenol/Urea-Formaldehyd-polymere (PUF) eller Urea/Formaldehyd-polymere (UF) fordelt på henholdsvis anvendelse og branche. Mængder og antal produkter er ikke angivet for de enkelte polymere, men oplyst samlet i en gruppe.

Facts og forbehold vedrørende Produktregistrets data.

- Polyurethanbaserede produkter kan være indbygget i importerede varer for eksempel i form af komponenter i eller lak på biler og tekstiler eller som råplast i form af plader, ark, celleplast og bøjelig skumplast m.m. Disse polyurethanmaterialer vil ikke falde ind under farlighedsbegrebet og genfindes derfor ikke i Produktregistrets datamateriale. Af denne årsag kan mængdeopgørelserne forventes at være underestimeret i forhold til de virkelige forhold. Data fra Danmarks Statistik (vedlagt som bilag 3) indikerer dog, at indførslen af ubearbejdede polyurethaner og tekstiler overtrukket eller lamineret med polyurethan er mindre end udførslen.
- Virksomhederne er erfaringsmæssigt ikke opmærksomme på forpligtelsen til annullere deres anmeldelsen af produkter ved import- eller produktionsophør eller forpligtelsen til at meddele ændringer i de mængdeoplysninger, der blev givet på anmeldelsestidspunktet. For eksempel bliver den årlig importeret mængde, der er oplyst ved anmeldelse af et produkt i 1995, brugt i udtræk som udtryk for mængder i 2000, såfremt anmeldervirksomheden ikke har oplyst nye mængdetal siden 1995. Mangel på ajourføring kan således udgøre en fejlkilde.
- Mængdeangivelser for et produkt være talt med flere gange, hvis produktet er registreret med flere anvendelser eller brancher. Derfor kan mængdeoplysninger for de enkelte anvendelser og brancher kun bruges til sammenligninger, og summen af mængderne for alle brancher bør ikke bruges som udtryk for det totale forbrug i Danmark.
- Et produkt kan være anmeldt både som råvare og som "færdigt produkt". For eksempel kan et importeret isocyanatbaseret bindemiddel være anmeldt af en importør, mens en limfabrik

anmelder den færdige lim, hvori det pågældende bindemiddel indgår. Resultatet er, at anvendt mængde kan være registreret flere gange.

- Produktregistret kan af hensyn til kravet om fortrolighed kun offentliggøre oplysninger om brancher og anvendelser, hvortil der er knyttet flere end 3 produkter med forskellige producenter. De pågældende produktantal og -mængder er dog med i opgørelserne under de
- overordnede brancher og anvendelser (se næste afsnit).

Produktregistrets data er et værktøj til vurdering af udbredelsen af produkter i arbejdsmiljøet i Danmark. Denne rapport's formål er at pege på potentielle kilder til sekundær eksponering for isocyanater. Det er derfor ikke nødvendigt at have helt eksakte tal, men vigtigt at få et billede af fordelingen af anvendelsen og udbredelsen af urea-harpikser og isocyanatholdige produkter på danske arbejdspladser.

Bilag 5 – Specifikke anvendelser af isocyanatbaserede produkter

	Antal produkter fordelt på anvendelser					Mængder stof Ton/år				
	MDI	TDI	HDI	HMDI	IPDI	MDI	TDI	HDI	HMDI I	IPDI
Total antal produkter/mængde	782	450	385	92	210					
Bindemidler (jf lim)	39	48	11	9	18	423	2.260	116	78	138
- til maling, lime etc	11	30	4	3	7	105	1.701	106	37	59
- til støbesand	8	4				84	389			
Andre bindemidler	8	6		3	5	223	1		2	21
Gulvbelægningsmaterialer	16	3			5	20	2			6
Hærdere	287	81	261		57	14.789	1.335	697		53
- til limhærdere	87	15	10			1855	96	78		
- til maling- og lak	23	36	195		38	3989	48	578		28
- til plastik	57	5	4			9726	27	1		
- til trykfarver		6	4				1	1		
- til udfyldningsmidler	37					167				
Andre hærdere	36	10	9			4236	23	17		
Isolationsmaterialer	24	10				80	16			
Termiske isolationsmaterialer	6					221				
Træimprægneringsmidler		5					15			
Konstruktionsmaterialer	15					369				
Lim (klister)	176	47	13	3	23	828	12	0,3	1	3
Smeltelime	7		3		8	666		0,00		1
Lime m. opløsningsmiddel	25	8			7	4	2			1
Resiner til 1- og 2-komponent hærdelime	101	26	7		8	787	444	0,2		1
Andre lime	15	6	3		7	7	4	0,00		1
Maling (lak)	73	171	68	45	58	139	369	27	38	133
Afdækningslak		13	22	3	8	14	19	8	0,3	33
Beskyttelseslak	8	30	22	8		5	40	8	4	
Gulvmaling	10	16		4		18	100		13	
Grunder (primer)	41	27	27	5	15	82	11	2	1	0,4
Møbellak				4					7	
Rustbeskyttende maling	4	5		9		5	9		5	
Andre malinger og lakker		17			9		79			2
Metaloverfladebehandlingsmidler (ikke maling)			7					4		
Hærdemidler (metal)			3					3		
Overfladebehandlingsmidler (til papir, pap oa)	7	6			4	21	4			3
Synteseråvarer		4					2.027			
Pakninger til lejeforminger	6					1				
- til brændstofsmotorer	3					1				
Støbemasser	15			14		35				3
Trykfarver	11	20	7	8	27	120	4	0,4	6	1
Serigrafifarver		7		6	21		0,2		2	0,5
Udfyldningsmidler	143	34	11		10	860	176	3		2
Fugemidler (fugemasse)	89	22				317	170			
Spartelmasse	8					214				
Tætningsmidler	38	6	5			127	1	2		
Andre udfyldningsmidler	9					224	1			
Fortykkelsesmidler			3					2		

Bilag 6 – Referenceliste

1. Vandénplas O, Malo J-L, Saetta M, Mapp CE, Fabbri LM. Occupational asthma and extrinsic alveolitis due to isocyanates : current status and perspectives. *British Journal of Industrial Medicine* 1993;50(3):213-28.
2. Orzel RA, Womble SE, Ahmed F, Brasted HS. Flexible polyurethane foam : a literature review of thermal decomposition products and toxicity. *Journal of the American College of Toxicology* 1989;8(6):1139-75.
3. Astrup Jensen A. Diisocyanater. In: Astrup Jensen A, editors. Fokus på farlige stoffer i arbejdsmiljøet. København: Arbejdsmiljøfondet; 1997; Fokus 7, p. 1-6.
4. Whittington LR. Whittington's dictionary of plastics. 2.ed. ed. Westport : Technomic: Society of Plastics Engineers; 1978.eng
5. Skeist I. Handbook of adhesives. 3.ed. ed. New York, N.Y. : Van Nostrand Reinhold: 1990.
6. Blomqvist A, Berg P. Does methyl isocyanate cause occupational asthma? Isocyanate 2000 : 1. international symposium on isocyanates in occupational environment. Stockholm: 2000;
7. Miljøprojekt nr. 561, 2000 Brancheanalyse af miljømæssige forhold i træ- og møbelindustrien. 2000.
8. Renman L, Sangö C, Skarping G. Determination of isocyanate and aromatic amine emissions from thermally degraded polyurethanes in foundries. *American Industrial Hygiene Association Journal* 1986;47(10):621-8.
9. Melin J, Spanne M, Johansson R, Bohgard M, Skarping G, Colmsjö A. Characterization of thermally generated aerosols from polyurethane foam. *Journal of Environmental Monitoring* 2001;3(2):202-5.
10. Nayström P, Lilja B-G, Westberg H. Isocyanates from hot box, furan and resin shell processes. Isocyanate 2000 : 1. international symposium on isocyanates in occupational environment. Stockholm: 2000;
11. Mortensen P, Egmos K. Målinger i forbindelse med pladearbejde på autoværksted februar 2000 : rapport. Galten: MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S; 2000.
12. Norén, J.O. Arbetarskyddsstyrelsens mätprojekt 1997-1999 : isocyanater. Solna: Arbetarskyddsstyrelsen. 2000; Rapport / Arbetarskyddsstyrelsen; 2000:9.
13. Abadin H, Spoo W. Toxicological profile for hexamethylene diisocyanate. Atlanta, Ga.: United States Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry; 1998.eng
14. Låstbom L, Boman A, Hagelthorn G, Ryrfeldt A, Camner P. Does skin-sensitisation to hexamethylene diisocyanate (HDI) cause increased airway responsiveness? Isocyanate 2000 : 1. international symposium on isocyanates in occupational environment. Stockholm: 2000;
15. World Health Organisation (WHO). IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. 1989. vol 39, suppl. 7.

16. American Conference of Governmental Industrial Hygienists IA. Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. 1991.
17. IUCLID (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) CD-ROM : phenyl isocyanate. 2000; Ispra: European Commission, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau. (2000 Feb, 18)
18. Jakobsson K, Kronholm-Diab K, Rylander L, Hagmar L. Airway symptoms and lung function in pipelayers exposed to thermal degradation products from MDI-based polyurethane. *Occupational and Environmental Medicine* 1997;54(12):873-9.
19. Levin J-O, Brown RH, Ennals R, Lindahl R, Östin A. Isocyanates in working life. *Work life 2000 : reports from a workshop*, Brussels 1999. Stockholm: 2000;
20. Bakke JV. Isocyanater - risikovurdering og forebyggende tiltak : møte mellom de nordiske tilsynsmyndigheter i København 27.april 2000. 2000;
21. Okumus E. Dubbelt så många isocyanatanmätningar. *Arbetarskydd* 1999;(8):6.
22. Karjalainen A, Kurppa K, Virtanen S, Keskinen H, Nordman H. Incidence of occupational asthma by occupation and industry in Finland. *American Journal of Industrial Medicine* 2000;37(5):451-8.
23. Reijula K, Patterson R. Occupational allergies in Finland in 1981-91. *Allergy Proceedings* 1994;15(3):163-8.
24. Madan I. ABC of work related disorders : occupational asthma and other respiratory diseases. *BMJ* 1996;313:291-4.
25. Sallie BA, Ross DJ, Meredith SK, McDonald JC. SWORD '93 : surveillance of work-related and occupational respiratory disease in the UK. *Occupational Medicine* 1994;44(4):177-82.
26. Jost M, Rügger M, Hofmann M. Isocyanatbedingte Atemwegserkrankungen in der Schweiz [Isocyanate-induced respiratory tract diseases in Switzerland]. *Schweizerische Medizinische Wochenschrift = Journal Suisse De Medecine* 1990 Sep 15;120(37):1339-47.
27. Sartorelli E, Innocenti A. Asma bronchiale professionale: un problema emergente. Occupational bronchial asthma: an emerging problem). *ANNALI ITALIANI DI MEDICINA INTERNA* 1989 Apr;4(2):111-21.
28. Walls C, Crane J, Gillies J, Wilsher M, Wong C. Occupational asthma and other nonasbestos occupational respiratory diseases notified between 1993 and 1996. *NEW ZEALAND MEDICAL JOURNAL* 1997;110(1047):246-9.
29. Bernstein JA. Overview of diisocyanate occupational asthma. *Toxicology* 1996;111(1-3):181-9.
30. Hnizdo E, Esterhuizen TM, Rees D, Lalloo UG. Occupational asthma as identified by the surveillance of work-related and occupational respiratory diseases programme in South Africa. *Clinical and Experimental Allergy* 2001;31(1):32-9.
31. Falk R. The high prevalence of airway allergy - implications for work life [a popular summary]. *Work life 2000 : workshop*, Brussels 2000. Stockholm: 2000;
32. Skarping G, Dalene M, Lind P, Karlsson D, Adamsson M, and Spanne M. Rapport Isocyanater. Forthcoming

33. HTP-arvot 2000. Tampere: Sosiaali-ja terveystoiministeriö, Kemien työsuojeluneuvottelukunta. 2000; Työsuojelusäädöksiä; 3. 952-00-0821-7.
34. Grænseværdier for stoffer og materialer. København: Arbejdstilsynet. 2000; AT-vejledning; C.0.1.
35. Hygieniska gränsvärden och åtgärder mot luftföroreningar : Arbetarskyddsstyrelsens föreskrifter om hygieniska gränsvärden och åtgärder mot luftföroreningar samt allmänna råd om tillämpningen av föreskrifterna. Solna: Arbetarskyddsstyrelsen. 2000; Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling; AFS 2000:3. 91-7930-357-9.
36. Administrative normer for forurensning i arbejdsatmosfære 1996. 10.utg. Oslo: Direktoratet for Arbejdstilsynet. 1996; Veiledning / Arbejdstilsynet; 326.
37. Arbejdstilsynet. At-Vejledning C.0.2 . 2001.
38. Bekendtgørelse af listen over farlige stoffer. Bd.1. København: 2000; Bekendtgørelse nr.733 af 31.juli 2000.
39. Antonsson A-B, Ancker K, Cerne O. Isocyanates from the dismantling of car windows. Isocyanate 2000 : 1. international symposium on isocyanates in occupational environment. Stockholm: 2000;
40. Antonsson A-BAKaVT. Isocyanater från heta arbeten i skadesreparationsverkstäder. Stockholm: IVL Svenska Miljöinstitutet AB; 2000. IVL rapport; 1389.
41. Antonsson A-BAKaVT. Isocyanates from the body work on vehicles. Isocyanate 2000 : 1. international symposium on isocyanates in occupational environment. 2000;
42. Plastindustrien:"Lille plastlexicon"
http://www.plastindustrien.dk/public_html/06videnom/0640plexi.htm
43. Levin J-O, et al. Utredning av yrkesmässig exponering för isocyanater : policydokument från Svensk Yrkes- och Miljöhygienisk Förening (SYMF) om kunskapsläget beträffande mätmetoder för isocyanater. Svensk Yrkes- och Miljöhygienisk Förening: 1998 SYMF-dokument).
44. Kirk Christiansen S. Sygeplejersker venter på gips-uddannelse. Arbejds miljø 2001;17(8):17.
45. Dalene M, Karlsson D, Marand Å, Skarping G. Workplace studies and occurrence in the Nordic countries. Isocyanate 2000 : 1. international symposium on isocyanates in occupational environment. Stockholm: 2000;
46. 1998 End-Use Market Survey on the Polyurethane Industry in the US and Canada. 1999.
- 47 Svenska Metallindustriarbetareförbundet: " En sammanfattning av isocyanatproblematiken", 1999