

Tittel: Kartlegging av kuldemedier i kuldemontørers arbeidsmiljø

Forfattere: Dag G Ellingsen, Merete Gjølstad, Syvert Thorud, Oscar Espeland, Harald Evenseth, Karl-Christian Nordby, Yngvar Thomassen, Nils Petter Skaugset

Prosjektansvarlig: Dag G Ellingsen

Dato: 221199

ISSN: 0801-7794

Serie: 1105/99

Sammendrag:

Statens arbeidsmiljøinstitutt har i samarbeid med Yrkes -og miljømedisinsk avdeling ved Telemark Sentralsjukehus, Norske Kuldemaskinister og Kuldemontørers Forening og Kuldeentreprenørenes landsforening gjennomført en kartlegging av kuldemontørers eksponering for kuldemedier og nedbrytningsprodukter. Kartleggingen ble gjort ved regulært servicearbeid som innbefattet åpning av innendørs plasserte kjøleanlegg, og ved termisk arbeid i arbeidsatmosfære forurenset med kuldemedier.

Eksponeringen til kuldemontørene ble målt i 12 arbeidssituasjoner med HKFK 22 (difluor-klorometan) tilstede i kjøleanlegget, 8 situasjoner med HFK 134a (tetrafluoretan) og 10 situasjoner med R 404A (blanding av 52% tri-, 4% tetra- og 44% pentafluoretan). I tillegg ble målt mulige nedbrytningsprodukter som gassformig fluorid (HF) og klorid (HCl), fosgen og andre potensielle nedbrytningsprodukter etter termisk arbeid.

Av 30 utførte målinger ble 16 foretatt ved oljeskift på én eller flere kompressorer, mens 12 målinger omfattet montering og/eller utskifting av komponenter. Ved 6 målinger ble det foretatt både oljeskift og utskifting/montering av komponenter. I 5 tilfeller ble målingene foretatt ved utskifting av kompressor mens 4 målinger ble tatt ved omlegging/flytting av anlegg.

Varigheten av eksponeringen i arbeidssituasjonene som ble målt varierte fra 6 til 390 minutter. Konsentrasjonene målt over tidsrommet for eksponering varierte betydelig, fra 0.3 ppm HFK143a (enkeltkomponent i R404A) til 614 ppm HKFK 22. Gjennomgående var konsentrasjonene moderate. I geometrisk gjennomsnitt ble det målt 66.6 ppm HKFK 22, mens det målte gjennomsnittet for de andre kuldemediene var lavere.

Eksponeringen var typisk preget av kortvarige perioder med tildels høye konsentrasjoner. Ved 25% av de målte kortvarige periodene var konsentrasjonen av HKFK 22 høyere enn 2915 ppm. Ved å legge Arbeidstilsynets overskridelsesfaktor til grunn slik de fremkommer i de administrative normer, ble denne overskredet i 5 av de 12 situasjonene hvor HKFK 22 ble målt. Konsentrasjonene i kortvarige perioder hvor HFK 134a og R 404A ble målt var lavere enn for HKFK 22. De fleste kortvarige periodene hadde en varighet under 10 minutter ved denne typen arbeid. De kortvarige periodene med høye konsentrasjoner av kuldemedier i arbeidsluften var relatert til endel typiske arbeidsrutiner, f.eks. tapping av brukt olje fra kompressor og ved vakuumering.

Kuldemontørene i denne undersøkelsen anga å sveise/lotde i luft forurenset med kuldemedier forholdsvis sjeldent, i gjennomsnitt 3.4 ganger siste måned eller 0.9 ganger siste uke. Arbeidet var også vanligvis av kort varighet (gjennomsnitt 11.5 min/gang). Det ble ikke påvist fosgen under termisk arbeid med HKFK 22 tilstede. Det ble påvist gassformig fluorider ved 9 av 15 arbeidssituasjoner med termisk arbeid, både i luft forurenset med HKFK 22, HFK 134a og R 404A. Gassformig klorid ble påvist ved 3 av 5 arbeidssituasjoner med termisk arbeid i luft forurenset med HKFK 22. I gjennomsnitt ble det påvist 0.40 mg/m³ (minimum 0.03; maksimum 1.59) fluorider i de 9 arbeidssituasjonene, mens tilsvarende var 5.0 mg/m³ for klorid (minimum 0.7; maksimum 11.5).

Stikkord: kuldemedier, kuldemontører, eksponering, termisk arbeid

INNHALDSFORTEGNELSE

1.	INNLEDNING	s.4
2.	BAKGRUNN	s.5
2.1	Kjøleprosessen	s.5
2.2	Kjølekompressoroljer	s.5
2.3	Historisk utvikling	s.6
2.4	Kjølebransjen og kjemisk arbeidsmiljø	s.7
3.	UNDERSØKELSENS MÅLSETNING	s.7
4.	DESIGN	s.8
4.1	Populasjon	s.8
4.2	Overordnet design	s.8
5.	METODER	s.9
5.1	Bestemmelse av kuldemedier i luft ved hjelp av direktevisende fotoakustisk spektroskopi	s.9
5.2	Bestemmelse av kuldemedier i luft ved hjelp av adsorbenttrør	s.10
5.3	Bestemmelse av flyktige organiske forbindelser ved hjelp av adsorbenttrør og automatisk termodesorpsjon-gasskromatografi-massespektrometri.	s.11
5.4	Bestemmelse av fosgen i luft ved hjelp av fargeindikatorrør.	s.12
5.5	Bestemmelse av gassformig fluorid (HF) og klorid (HCl).	s.12
5.6	Bestemmelse av trifluoreddiksyre (TFA) i urin med ionekromatografi	s.12
6.	RESULTATER	s.13
7.	VURDERING	s.19
8.	REFERANSER	s.24
9.	VEDLEGG	s.26

1. INNLEDNING

På slutten av 1995 ble Statens arbeidsmiljøinstitutt (Stami) kontaktet av Norske Kulde-maskinister og Kuldemontørers Forening (NKKF) vedrørende mulige helseskader hos kuldemontører forårsaket av eksponeringer i deres arbeidsmiljø. Bakgrunnen for henvendelsen var beretninger fra mange kuldemontører om subjektive helseplager, spesielt fra lunger, nervesystem, hud og muskulatur, som de satte i mulig forbindelse med eksponering for kulde-medier. NKKF ønsket at Stami skulle igangsette undersøkelser rundt kuldemontørers arbeidsmiljø. Stami inviterte til et møte som fant sted 21. mars 1996 i Stami's lokaler. Tilstede var representanter for Kuldeentreprenørenes landsforening (KELF), NKKF og Stami.

Det ble på møtet gitt en orientering fra bransjen. KELF representerte dengang 120 medlemsbedrifter med tilsammen 650 ansatte og omlag 70% av bransjens omsetning. Det syntes klart at dokumentasjon om mulige arbeidsrelaterte helseskader blant kuldemontører var begrenset. På samme tid kom det også rapporter fra Sverige om mulige helseskader relatert til bruken av de nyere ikke-klorerte kuldemediene. Disse rapportene refererte i hovedsak til hud-, lunge- og leddplager hos kuldemontører.

På møtet ble det enighet om at Stami skulle innhente eksisterende kunnskap om kuldemontørenes arbeidsmiljø. Generelt viste det seg at kunnskapen om den kjemiske eksponeringen for kuldemontører var mangelfull. Vi fant ingen tidligere undersøkelser fra Norge som dokumenterer eksponeringsnivå ved regulært servicearbeid, som er det dominerende innen bransjen. Heller ikke eksponering for kuldemedier ved mer spesielle typer arbeid, eksempelvis reparasjoner på fiskebåter eller akuttsituasjoner ved store lekkasjer i stasjonære anlegg, var dokumentert. Også internasjonalt har yrkeseksponering for kuldemedier vært lite undersøkt, slik at det etterhvert ble klart at man først systematisk skulle studere eksponeringsforholdene til kuldemontører nærmere. Denne rapporten oppsummerer de erfaringene som ble gjort, og beskriver deler av det kjemiske arbeidsmiljøet til kuldemontører som utfører regulært servicearbeide på innendørs kjøleanlegg.

Stami fikk tilsagn om økonomisk støtte til prosjektet fra Stiftelsen ReturGass (SRG) i første halvår 1997, og undersøkelsen kunne ikke blitt gjennomført uten dette. Deretter startet detaljplanleggingen. Det ble tidlig klart at kuldemontørenes arbeidsmiljø ikke er enkelt å undersøke, fordi mange av de brukte måle metodene i prosjektet har vært lite tilgjengelige. Således tok planleggingen av undersøkelsen noe lenger tid enn forutsatt. Det var også nødvendig å søke faglige samarbeidspartnere, og et samarbeid med Yrkes- og miljømedisinsk avdeling ved Telemark Sentralsjukehus ble innledet. Feltundersøkelsene startet i januar 1999.

Vi takker firmaene Electrolux Professional AS (Oslo, Sarpsborg og Tyristrand), Buskerud Kulde (Hokksund), Norild (Askim), Eidsvaag & Co (Fredrikstad), Bernt J. Nilssen AS (Skien), Telefrost AS (Skien) og Kuldeteknikk AS (Oslo), som velvillig stilte seg til disposisjon for prosjektet. Videre takker vi deres ansatte som tålmodig stilte opp til målingene. Firmaer som ikke nevnes, men som hadde kjøleanleggene i sine lokaler, takkes for at vi fikk foreta målinger der. SRG takkes for deres økonomiske støtte til undersøkelsene. Videre har samarbeidet med NKKF, KELF og SRG vært godt, noe de takkes for.

2. BAKGRUNN

Kjøling forekommer innenfor en rekke områder i samfunnet, bl.a. for nedkjøling av matvarer, klimaregulering, komfortkjøling og kjøling i industrielle prosesser. Ved kjøling i prosess-industrien og av ishaller brukes oftest ammoniakk som kuldemedium. Klorerte og fluorerte hydrokarboner brukes derimot i mindre anlegg, slik som kjøleskap, frysedisker, fryserom, stasjonær luftkondisjonering, mobil luftkondisjonering og lignende installasjoner. Denne undersøkelsen fokuserer på de klorerte og fluorerte hydrokarboner brukt i disse mindre kjøle-anleggene, mens ammoniakk ikke har vært gjenstand for undersøkelsen.

2.1. Kjøleprosessen

De fleste kjøleanlegg består av fire hovedkomponenter: a) Fordamper; b) Kompressor; c) Kondensator; d) Strupeventil. I tillegg strømmer et kuldemedium rundt i anlegget.

Kuldemediet kommer som væske inn i fordamperen. Fordi trykket her er lavt, vil varmen som tilføres fra romluften føre til at kuldemediet i fordamperen begynner å koke. I kompressoren komprimeres dampen som ble dannet i fordamperen. Dampen kommer således inn i kompressoren under lavt trykk, og sendes ut med et høyere trykk. Dampen, som nå har et høyere trykk, vil så ledes inn i kondensatoren. Fordi temperaturen på dampen er høyere enn lufttemperaturen på utsiden av kondensatoren, nedkjøles dampen. Når dampen er tilstrekkelig nedkjølt, vil den gå over i væskefasen igjen, dvs. at den kondenserer.

Målet med kuldeprosessen er at den væsken en nå får dannet i kondensatoren skal kunne sendes tilbake til fordamperen. Problemet er at man i kondensatoren har høyt trykk på grunn av kompressoren, mens man i fordamperen ønsker lavt trykk. For å løse dette setter man inn en strupeventil i røret mellom kondensatoren og fordamperen. Strupeventilen er en ventil med liten åpning slik at bare litt væske kan strømme gjennom og over til fordamperen. Fordi ventilen «holder igjen» for den væsken som kommer fra kondensatoren, vil trykket etter ventilen være lavere enn foran ventilen.

2.2. Kjølekompressoroljer

Det benyttes ulike kjølekompressoroljer avhengig av kuldemedium og kompressortype. Oljene kan inndeles i 3 hovedtyper: a) mineraloljer; b) syntetiske oljer; c) polyol-esteroljer. Enkelte oljer er halvsyntetiske, og ofte en blanding av en mineralolje og en syntetisk olje (f.eks. alkylbenzen).

Dagens mineraloljer er høyraffinerte, naftenbaserte mineraloljer som brukes mest i forbindelse med HKFK 22, samt eldre kuldemedier som KFK 12.

De syntetiske oljene kan inndeles i ulike grupper basert på deres kjemiske sammensetning. Følgende typer er mest vanlige: alkylbenzen-baserte og polyalfaolefin-baserte. Syntetiske oljer brukes mye i forbindelse med HKFK 22, men også ved bruk av andre klorholdige kuldemedier.

Polyol-esteroljer anvendes i forbindelse med nyere klorfrie fluorholdige kuldemedier som HFK 134a og R 404A. Informasjon om den kjemiske sammensetningen av polyol-esteroljene

er sparsom, fordi produktene ikke anses som merkepliktige. Dette medfører at produktdatabladene inneholder begrenset informasjon om oljenes kjemiske sammensetning. Opplysninger fra leverandørene viser at flere av de eksisterende polyol-esteroljene er basert på pentaerytritol/dipentaerytritol-estere av C₅-C₉ karboksylsyrer. I tillegg inneholder produktene mindre mengder ulike additiver, som vi ikke har informasjon om, for å bedre bruksegenskapene.

2.3. Historisk utvikling

Utviklingen i bruk av kuldemedier styres bl.a. av hensyn til det ytre miljø og energiøkonomiske betraktninger. Hensynet til det ytre miljø har til nå vært bestemt av stoffenes ozonskadelig potensiale. Kuldemediene antas også å ha et potensiale for å bidra til global oppvarming. Dette kan bli viktig for valg av fremtidens kuldemedier. Det er innført restriksjoner på bruk av endel klorerte forbindelser. Dette kan medføre at nye kuldemedier, der potensielle helseeffekter på mennesker er dårligere dokumentert, introduseres i arbeidslivet.

Klorfluorkarboner kom på markedet som kuldemedier rundt 1930. I prinsippet dreier dette seg om metan og etanderivater. I første generasjons klorfluorkarboner var alle hydrogenatomer i molekylene erstattet med fluor- og kloratomer i varierende antall, dvs. fullstendig halogenerte klorfluorkarboner (KFK, f.eks. KFK 11; fluortriklorometan og KFK 12; difluordiklorometan). På grunn av disse forbindelsenes effekt på ozonlaget i atmosfæren, er de idag forbudt importert til Norge. Dette er regulert i den såkalte Montreal-protokollen. Eldre kuldemontører vil for en stor del ha vært eksponert for disse forbindelsene tidligere. Vi har idag bare begrensede muligheter til å vurdere hvor høye konsentrasjoner av disse forbindelsene kuldemontører historisk har vært eksponert for. De mest brukte kuldemediene idag av den halogenerte typen er de delvis (partiell) halogenerte klorfluorkarbonene (HKFK). Basert på metan eller etan, inneholder disse både fluor og kloratomer, men også hydrogenatomer. En typisk representant for HKFK er difluorklorometan (HKFK 22), som har blitt gjenstand for undersøkelser i prosjektet. Denne forbindelsen hadde det høyeste importvolumet til kjøleformål til Norge i 1996 og 1997 (tabell 1). HKFK er planlagt utfaset i henhold til Montreal-protokollen, og blir kanskje erstattet med 3. generasjons kuldemedier, hvor fluor, men ikke klor, inngår (HFK). HFK kom på markedet til kjøleformål rundt 1990. En slik forbindelse (HFK134a; 1,1,1,2-tetrafluoretan) har vært gjenstand for undersøkelse i prosjektet. Videre har vi undersøkt R 404A, som er et blandingsprodukt av tre forskjellige HFK (44% HFK 125, pentafluoretan; 52% HFK 143a, 1,1,1-trifluoretan; 4% HFK 134a, 1,1,1,2-tetrafluoretan). Importtallene for de vanligst brukte hydrokarboner til kjøling vises i tabell 1.

Tabell 1 De mest brukte klorfluorkarboner og fluorkarboner (i tonn) som kuldemedier i Norge*. Kilde: Statens Forurensningstilsyn.

Kjølemedium	Kjemisk navn	Kjemisk formel	import	
			1996	1997
KFK 12	Difluordiklorometan	CF ₂ Cl ₂	0	0
KFK 115	Pentafluorkloretan	CF ₃ CF ₂ Cl	0	0
HKFK 22	Difluorklorometan	CHF ₂ Cl	670	770
HKFK 124	Klortetrafluoretan	CHF ₂ CF ₂ Cl	7	9
HFK 125	Pentafluoretan	CHF ₂ CF ₃	37.6	\
HFK 134a	1,1,1,2-tetrafluoretan	CH ₂ FCF ₃	49.5	> sum 171
HFK 143a	1,1,1-trifluoretan	CH ₃ CF ₃	25.5	/

*I tillegg til oppgitte mengder kommer en liten mengde diverse mindre brukte fluorkarboner (HFK 32, HFK 152ab, HFK 23, HKFK 141b, HKFK 142b m.fl.)

2.4. Kjølebransjen og kjemisk arbeidsmiljø

Omlag 2500 kuldemontører er utdannet i Norge siden 1953, men en del av disse har ikke vært eller er ikke lenger i arbeid som innebærer risiko for eksponering. Det finnes også mange personer uten kjøleteknisk utdanning som arbeider med tilsyn og drift av kjøleanlegg. Det er derfor vanskelig å vite nøyaktig hvor mange kuldemontører som arbeider i Norge i dag.

Norsk kjølebransje består i hovedsak av et stort antall mindre bedrifter. Disse kan være spesialiserte i forhold til de arbeidsoppgavene de utfører, noe som kan resultere i store individuelle forskjeller i kjemisk arbeidsmiljø mellom kuldemontører. De importerte mengder kuldemedier (tabell 1) gjenspeiler forskjellene i stoffene som brukes. Andre kjemiske forbindelser som kan være en risiko for effekter på menneskers helse er nedbrytningsprodukter av kuldemedier dannet under drift eller ved termisk arbeid (bl.a. lodding, sveising), oljer som brukes på anleggene, eller støv/gass frigjort ved lodding med sølv/kobberlegeringer. Flussmidler brukes lite ved termisk arbeid.

Andelen HFK antas å øke i fremtiden pga. restriksjoner på bruk av HKFK i nye anlegg. HKFK 22 brukes mest til påfylling i gamle anlegg som erstatning ved lekkasjer. HFK 134a brukes mest i kjøleanlegg og til luftkondisjonering. HFK 125 og HFK 143a inngår hovedsakelig i kuldeblandinger, bl.a. i R 404A. Disse brukes til kjøling og dypfrysing samt til luftkondisjonering i bygg og transportmidler. Det finnes fremdeles mange gamle anlegg der hovedsakelig KFK 12, KFK 11 og R 502 (blandingsprodukt av difluorklorometan (HKFK 22) og klorpentafluoretan (KFK 115)) er i bruk. Dessuten finnes enkelte anlegg til ultradypfrysing som drives med bromerte fluorkarboner.

I kjøleanlegg brukes smøremidler (oljer) som kan utgjøre et potensielt hudproblem ved kontakt. Mens klorerte fluorkarboner brukes på kompressoranlegg som smøres med mineraloljer eller syntetiske oljer, er de nyere fluorkarboner uten klor avhengige av polyol-esteroljer. Disse kan spaltes til de respektive karboksylsyrer ved kontakt med vann. Mange kuldemontører mener at esteroljer gir mer hudproblemer enn mineraloljer som brukes i eldre anlegg med klorerte kuldemedier.

Kartlegging av eksponering for KFK 12 og R 502 har tidligere vært gjort i Sverige (Andersson og Johansson, 1984). De fant luftkonsentrasjoner i nivået 3000-15000 ppm. Det er betydelig høyere enn nåværende administrative norm for KFK 12 i Norge (500 ppm, 8 timer), og også betydelig høyere enn korttidsverdien på 625 ppm som ikke skal overskrides. HKFK 22, som ble undersøkt i dette prosjektet, har en administrativ norm på 500 ppm (1996) med korttidsverdi som ikke må overskrides på 625 ppm. De andre kuldemediene som ble kartlagt har ingen administrativ norm idag. Blant annet har servicepersonell som reparerer og har tilsyn med kjøle- og frysedisker i dagligvarehandelen vært ansett som en potensielt utsatt gruppe kuldemontører.

3. UNDERSØKELSENS MÅLSETNING

Undersøkelsens målsetning var å kartlegge eksponering for kuldemedier og nedbrytningsprodukter. Kartleggingen ble gjort ved regulært servicearbeid som innbefatter åpning av

anlegg og ved termisk arbeid i arbeidsatmosfære forurenset med kuldemedier. Følgende aktiviteter inngikk:

- a) Undersøke eksponeringsnivåer for HKFK 22 (difluorklormetan), HFK 134a (tetrafluor-etan) og R 404A (blanding av 52% tri-, 4% tetra- og 44% pentafluoretan) i arbeidsatmosfæren ved service og reparasjoner som medførte åpning av tidligere fylte anlegg i innendørs plasserte kjøleinstallasjoner.
- b) Undersøke mulige nedbrytningsprodukter som gassformig fluorid (HF) og klorid (HCl) samt fosgen i arbeidsatmosfæren.
- c) Undersøke andre potensielle nedbrytningsprodukter i arbeidsatmosfæren.
- d) Måle trifluoreddiksyre (TFA) i urinen til kuldemontører eksponert for HFK.
- e) Registrere subjektive symptomer hos kuldemontører som deltok i eksponeringskartleggingen.

4. DESIGN

4.1. Populasjon

Kuldemontører fra bedrifter i Oslo- og Grenlands-området ble invitert til å delta i undersøkelsene. Prosjektet ble forelagt de ansatte i de involverte bedriftene før oppstart. Alle deltagerne underskrev et informert samtykke om at de deltok frivillig.

4.2. Overordnet design

Undersøkelsen tok sikte på å måle konsentrasjonen av HKFK 22, HFK 134a og R 404A i arbeidsatmosfæren ved 30 ulike arbeidsoperasjoner med åpning av fylte anlegg og service på anlegg. Femten av disse arbeidsoperasjonene innbefattet varmebehandling.

Av de 30 utførte målingene ble 16 foretatt ved oljeskift på én eller flere kompressorer (1 - 5 stk.), mens 12 målinger omfattet montering og/eller utskifting av deler som f.eks. tørrefiltre, sugefiltre og vibrasjonsdempere. Ved 6 av disse målingene ble det foretatt både oljeskift og utskifting/montering av deler. I 5 tilfeller ble målingene foretatt ved utskifting av kompressor (ett av disse omfattet også utskifting av filter), mens 4 målinger ble tatt ved omlegging/flytting av deler av anlegg.

Femten av de 30 målingene ble foretatt under arbeid i egne kompressorrom o.l. tilknyttet kjøle/fryseskap/disker i matvareforretninger. Én måling ble gjort inne på en bensinstasjon (reparasjon av fryseskap), én er tatt inne i et kjølerom (helseinstitusjon) og i ett tilfelle var kompressoren til kjøledisk i en kantine plassert midt inne i et parkeringshus. Én måling ble foretatt i et slakteri (ombygging) og 4 ble utført i industribedrifter. I tre tilfeller ble det gjort målinger på helt nye anlegg hvor kompressorene var plassert i «vanlige» oppholdsrom med god tilgjengelighet. Dessuten ble 4 målinger utført under arbeid på egne verksteder (3 forskjellig) hvor arbeidsforholdene virket bedre enn flere steder «ute i felten».

Arbeidsoppgaver innen service/reparasjoner med åpning av kjøleanlegg fylt med HKFK 22, HFK 134a eller R 404A ble kartlagt. Anlegg som var avtappet og deretter eventuelt vakuumbet var også aktuelle, fordi fluorkarbonrester kan finnes løst i kompressoroljen i anlegget

(Harry Ulriksen, personlig meddelelse). Halvparten av arbeidsoperasjonene som ble kartlagt med yrkeshygieniske målinger innbefattet termisk arbeid i arbeidsatmosfære potensielt forenset med kuldemedier.

4.2.1. Måling av uendret kuldemedium

HKFK 22 (12 arbeidsoperasjoner), HFK 134a (8 arbeidsoperasjoner) og R 404A (10 arbeidsoperasjoner) ble målt under servicearbeid på luftkjølingsanlegg (kjølerom/fryserom/luftkondisjonering)

4.2.2. Måling av nedbrytningsprodukter ved termisk arbeid.

Gassformig fluorid (HF), klorid (HCl) og fosgen (COCl_2) dannet ved termisk arbeid med HKFK 22 i luften ble målt (5 arbeidssituasjoner). Gassformig fluorid (HF) dannet ved termisk arbeid med HFK 404A eller HFK 134a i luften ble målt (10 arbeidssituasjoner, 5 på hvert kuldemedium). Andre nedbrytningsprodukter av HKFK 22/HFK 134a/R 404A ble målt i 9 arbeidssituasjoner ved termisk arbeid.

4.2.3. Biologisk monitorering

Urinprøver ble samlet inn fra 3 ulike dager etter eksponering for måling av trifluoreddiksyre (TFA) utskilt i urin. Første urinprøve ble tatt samme kvelden luftmålingene fant sted, den 2. prøven neste morgen og 3. prøve morgenen deretter.

4.2.4 Spørreskjema

Symptomer ble registrert gjennom spørreskjema (Q16 (Ørebro skjemaet) og tilleggs-spørsmål vedrørende bl.a. ledd-, muskel- og hudsymptomer som kuldemontøren selv fylte ut. Skjemaene ble returnert i lukket konvolutt til Stami. Med spørreskjema ble videre kartlagt arbeidsoppgaver og faktorer som antas å kunne påvirke resultatet av aktuelle målinger. Disse ble administrert av personene som utførte arbeidsmiljømålingene.

5. METODER

5.1. Bestemmelse av kuldemedier i luft ved hjelp av direktevisende fotoakustisk spektroskopi

Det ble benyttet en direktevisende Brüel & Kjær 1302 fotoakustisk IR gassanalysator til eksponeringsmålinger av kuldemedier ved denne undersøkelsen.

Instrumentet fungerer ved at luften som skal analyseres blir sugd inn i et målekammer hvor den bestråles med IR-lys. Lyset sendes først gjennom en chopper som roterer 120 omdreining/sek. Dette gjør at lyset pulserer, dvs. «tennes og slukkes» 240 ganger pr. sekund. Lysstrålene ledes videre gjennom et filter, og deretter inn i målekammeret. Kammeret er 7.5 cm^3 med 2 mikrofoner montert i veggen. På grunn av resonans vil IR-lyset som belyser gassen forårsake en temperaturøkning og derved en trykkøkning. Pulseringen av lyset fører til en trykkvariasjon med frekvens 240 Hz, og amplitude som varierer med gasskonsentrasjonen. Dermed oppstår et lydsignal som kan måles med mikrofonene. Gassanalysatoren kan måle inntil 5 ulike komponenter i samme gassblanding og korrigere for eventuell interferens mellom de ulike komponentene (krysskompensasjon). I våre undersøkelser var instrumentet

kalibrert for måling av HKFK 22, HFK 134a, HFK 125 og HFK 143a. Krysskompensasjon ble kun benyttet ved måling av R 404A (blanding av HFK 134a, HFK 125 og HFK 143a). Hver måling tok fra 30 til 110 sek. avhengig av hvor komplisert beregningsmatrisen var, og hvor lang prøvetakingslange som ble brukt.

Instrumentet ble kalibrert ved bruk av industrielle kuldemedier som først ble overført fra gassylindere til gasstette poser med volum 1 liter (SKC serie 232). Selve kalibreringen ble utført i en såkalt «lukket sløyfe» ved at en glassflaske med kjent volum (5.71 liter) ble koplet til instrumentets inn- og utganger. Gjennom et septum i korken ble flasken tilført en kjent mengde kuldemedium (tilsvarende en konsentrasjon på 1745 ppm i sløyfen) ved hjelp av en gasstett sprøyte. En magnetrører sørget for homogen gassblanding. De ulike kuldemediene ble kalibrert hver for seg, og det ble foretatt full krysskompensasjon mellom alle gassene. Det medfører at instrumentet registrerer alle interferenser fra den enkelte gass på de andre filterne som er montert. Dermed er instrumentet i stand til å korrigere for slik interferens under målingen. Instrumentet måler spenningssignalet som den tilførte gassen forårsaker på det aktuelle filteret, samt interferenssignalet som den forårsaker på de andre filterne. Kalibreringen aksepteres når instrumentet har registrert 4-6 avlesninger hvor variasjonen er mindre enn +/-0.5%. Det ble benyttet følgende filteroppstilling under målingene:

Kuldemedium	Filterposisjon	Filter nr	Bølgelengde (μm)
HKFK 22	A	UA0973	9.1
HFK134a	A	UA0973	9.1
HFK125	B	UA0972	8.8
HFK143a	C	UA0969	8.0

Målingene ble gjennomført ved at prøvetakingsslangen ble holdt så nær kjølemontørens pustesone som praktisk mulig under arbeidet. Det ble benyttet 10 m eller 20 m prøvetakingslange. Målingene ble gjort hele perioden for de aktuelle arbeidsoperasjonene.

5.2. Bestemmelse av kuldemedier i luft ved hjelp av adsorbenttrør

De klor- og fluorholdige kuldemediene ble samlet opp på adsorbenttrør av glass fylt med Carboxen 1000, 400 mg i hoveddelen og 200 mg i kontroll delen (leverandør Supelco). Carboxen 1000 er en karbonbasert molekylær sieve som er spesielt beregnet på oppsamling av meget flyktige organiske forbindelser. Prøvene ble tatt ved hjelp av batteridrevne pumper (type Cassella SP 2, SKC serie 224 eller SKC Pocket Pump) med en prøvetakingshastighet på ca. 50 ml/min. Bærbare prøver ble tatt i montørens innåndingssone over den perioden arbeidet foregikk, dvs. parallelt med målinger med den fotoakustiske IR-analysatoren. Prøvene ble oppbevart i fryser ved -20°C frem til analysen.

Carboxen-prøvene ble desorbent med 3.0 ml karbondisulfid i 2 timer og analysert på en gaskromatograf utstyrt med kapillærkolonne og flammeionisasjonsdetektor (GC-FID). Standardkurve for de respektive kuldemedier ble laget ved at ueksponerte Carboxen-rør ble påsatt kjente mengder kuldemedier i gassform ved hjelp av gasstett sprøyte. Standardrørene ble, etter 1-2 timer, desorbent og analysert på samme måte som prøvene. I tillegg ble det i alle serier kjørt en kjent standard av etanol som kontroll. Prøvene ble analysert på en kapillar PLOT-kolonne som er velegnet for separasjon av kuldemedier.

Analysebetingelser:

Gasskromatograf: HP 5890 Series 2 med HP 7673A prøveveksler
Kolonne: CP Poraplot Q-HT (l = 30 m, id = 0.32 mm, df = 10 µm)
(Chrompack cat. no. 7557)
Temperaturprogram: 35 °C i 5 min., 10 °C/min. til 200 °C, 200 °C i 10 min.
Kolonnestrykk: 16 psi
Kolonneflow: 1.6 ml/min.
Injektor: Splitless
Injektortemperatur: 250 °C
Detektor: Flammeionisasjon (FID)
Detektortemperatur: 250 °C
Data/integratorsyst.: HP 3396 Series II Integrator/PE Turbochrom ver. 4.1.2

Under de gitte betingelser har kuldemedier følgende retensjonstider: HFK 143a (6.63 min.); HFK 125 (7.32 min.); HFK 134a (8.87 min.); HKFK 22 (9.30 min.); Etanol (13.63 min.).

5.3. Bestemmelse av flyktige organiske forbindelser ved hjelp av adsorbentrør og automatisk termodesorpsjon-gasskromatografi-massespektrometri.

Potensielle flyktige/semiflyktige organiske forbindelser (VOC/SVOC) fra nedbrytning av kuldemedier og/eller kompressorolje ble samlet opp på Perkin Elmer ATD-rør pakket med Tenax TA seriekoplet med et "back-up" rør pakket med Carbosieve eller Spherocarb for svært flyktige VOC. Tenax TA- og Spherocarbrørene var pakket ved laboratoriet ved YMA, mens Carbosieverørene var av typen «ultra-clean» forkondisjonert fra Hewlett Packard. Prøvene ble tatt med batteridrevne pumper (type Casella SP 2, SKC serie 224 eller Ametek) med prøvetakingshastighet ca. 50 ml/min. Prøvetakingen ble utført så nær kuldemontøren som mulig i perioder med termisk arbeid. Etter prøvetaking ble rørene forseglet med Swagelok end-caps med teflonferruler og oppbevart i kjøleskap (+4 °C) til analyse. Metoden gjør det mulig å fange opp VOC/SVOC over et stort flyktighetsområde.

ATD-rørene ble analysert ved hjelp av termodesorpsjon og gasskromatograf med massespektrometrisk detektor, (ATD-GC/MS). Metoden gjør det mulig å separere og identifisere forbindelser som damper av eller blir dannet ved nedbrytning og/eller kjemiske reaksjoner under termisk arbeid. De identifiserte forbindelsene kan deretter bestemmes semikvantitativt som toluenekvivalenter. Svært tungtflyktige stoffer som eventuelt fanges opp under prøvetakingen, vil ikke kunne bestemmes med denne metoden.

Analysebetingelser:

Gasskromatograf/massespektrometer: Fisons MD800
Termodesorpsjonsenhet: Perkin Elmer ATD-400

ATD-betingelser:

Desorpsjonstemperatur: 250 °C
Desorpsjonstid: 5 min.
Desorpsjons-flow: 40 ml/min.
Outsplit: 70 ml/min.
Kjølefelletemperatur, lav: -30 °C
Kjølefelletemperatur, høy: 275 °C
Valve temperatur: 200 °C

Line temperatur:	200 °C
Bæregasstrykk:	11 psi
GC-betingelser:	
Kolonne:	SGE BPX 5 (l = 25 m, id = 0.22 mm, df = 0.25 µm)
Kolonneløp:	ca. 0.6 ml/min.
Temperaturprogram:	
1. Tenax TA:	35 °C i 5 min., 2 °C/min. til 80 °C, 80 °C i 2 min., 20 °C/min. til 300 °C, 300 °C i 5 min.
2. Carbosieve/Spherocarb:	35 °C i 5 min., 2 °C/min. til 40 °C, 40 °C i 2 min
MS-betingelser:	Fullscan m/z 40 - 350

5.4. Bestemmelse av fosgen i luft ved hjelp av fargeindikatorrør.

Fosgen i luft ble bestemt med fargeindikatorrør for fosgen (Dräger 8101521 Phosgen 0.02/a). Indikatorrørene har en deteksjonsgrense på 0.02 ppm (20 pumpeslag). Metoden er basert på at fosgen reagerer med et aromatisk amin under dannelse av reaksjonsprodukt som gir fargeomslag fra hvit til rød.

5.5. Bestemmelse av gassformig fluorid (HF) og klorid (HCl).

Gassformig fluorid og klorid ble samlet opp ved bruk av 37 mm cellulosefiltre impregnert med 10% KOH-løsning. Analysene ble utført av SINTEF Kjemi, Uorganisk prosesskjemi og analysert i Trondheim.

Fluorid ble bestemt med ioneselektiv F⁻-elektrode på SINTALYZER etter SINTEF's internprosedyre KS 66-23-A-500.7.

Klorid ble bestemt med en Dionex DX 500 ionekromatograf utstyrt med en AS9 HC kolonne, etter SINTEF's internprosedyre KS 66-23-L-009.

De rapporterte verdiene er gjennomsnittsverdier av to parallelle uttak av hvert filterekstrakt. Kravet til spredningen på disse parallelle prøvene ved analysen var $\leq \pm 5\%$.

Den rapporterte deteksjonsgrensen for fluoridbestemmelsen er 2 µg F⁻/filter. For klorid er ikke deteksjonsgrensen oppgitt.

5.6. Bestemmelse av trifluoreddiksyre (TFA) i urin med ionekromatografi

Urinprøvene (i NUNC-rør) ble frosset ned til -20°C umiddelbart etter ankomst STAMI. Etter opptining ble det tatt ut 200 µl urin og tilsatt 400 µl av 50 µg Br/ml-internstandardløsning samt 1400 µl ionebyttet vann (> 17.8 MΩ). Prøvene ble sentrifugert gjennom 0.22 µm Durapore membranfilter (Millipore Ultrafree-CL GVPP Low Binding Durapore 0.22 µm, Cat.no. UFC40GV00) før prøvene ble overført til prøveveksler. Vandige kalibreringsløsninger ble laget med samme konsentrasjon av internstandard (10 µg Br/ml).

Analysebetingelser:

Ionekromatograf: Dionex DX-500 HPLC-IC med Dionex GP40 gradientpumpe og

