



Työterveyslaitos

Ihonsuojauksen ja turvallisten työ- tapojen merkitys MDI-uretaanityössä

LOPPURAPORTTI

Tietoa työstä

**Maj-Len Henriks-
Eckerman
Erja Mäkelä
Katriina Puttonen
Juha Laitinen
Aki Vuokko**

**Katri Suuronen
Tarmo Mannelin
Tapani Tuomi
Riitta Sauni**



Työterveyslaitos

Ihonsuojauksen ja turvallisten työtapojen merkitys MDI -uretaanityössä

LOPPURAPORTTI TSR HANKE 110160

Maj-Len Henriks-Eckerman, Erja Mäkelä, Katriina Puttonen,
Juha Laitinen, Aki Vuokko, Katri Suuronen, Tarmo Mannelin,
Tapani Tuomi ja Riitta Sauni

Työterveyslaitos

Helsinki 2012



Työterveyslaitos

Kemian laboratorio

Topeliuksenkatu 41 a A

00250 Helsinki

www.ttl.fi

Toimitus: Maj-Len Henriks-Eckerman, Katriina Puttonen, Erja Mäkelä ja Juha Laitinen

Valokuvat: Maj-Len Henriks-Eckerman, Erja Mäkelä ja Tarmo Mannelin

Piirros: Erja Mäkelä

Kansi: Mainostoimisto Albert Hall Finland Oy Ltd

© 2012 Työterveyslaitos ja kirjoittajat

Julkaisu on toteutettu Työsuojelurahaston tuella, projektinumero 110160.

Tämän teoksen osittainenkin kopiointi on tekijänoikeuslain (404/61, siihen myöhemmin tehtyine muutoksineen) mukaisesti kielletty ilman asianmukaista lupaa.

ISBN 978-952-261-269-4 (nid.)

ISBN 978-952-261-270-0 (PDF)

Juvenes Print –Tampereen Yliopistopaino Oy, Tampere 2012.



ESIPUHE

Tämä tutkimus tehtiin 1.9.2010 – 31.12.2012 välisenä aikana Työterveyslaitoksen Turun ja Helsingin yksiköissä, ja tutkimuksessa mukana olleissa yrityksissä, jotka edustivat veneoollisuutta, rakennusala ja rakennusteollisuutta. Näissä yrityksissä käytetään uretaanityössä metyleenidifenyylidi-isosyanaattia (MDI), jolle altistuminen ihokosketuksessa ja hengitysteitse on mahdollista. Hanketta rahoittivat Työsuojelurahasto (TSR) ja International Isocyanates Institute (kansainvälinen isosyanaatti-instituutti, III), joita kiitämme saamastamme tuesta. Kiitämme myös 12 osallistuvan yrityksen työntekijöitä heidän osallistumisesta tutkimukseemme ja työnantajan edustajia myötämielisestä suhtautumisesta hankkeeseen sekä suojaimia lahjoittaneita yrityksiä, Skydda Suomi Oy, JokaMuovi Oy, Ejendals Suomi Oy ja Scott Safety.

Tietoisuus siitä, että altistuminen isosyanaateille voi aiheuttaa vakavia hengitystie-sairauksia, pitäisi olla riittävällä tasolla nykyisin. Silti viimeisen 10 vuoden aikana on todettu keskimäärin kolme MDI:n aiheuttamaa ammattiasmatapausta vuodessa. Yksi syy on voinut olla lähestymistapa, jossa vain hengitystiealtistumisen on uskottu aiheuttavan työntekijöille astmaa. Sen takia tämän hankkeen nimi oli suunnittelu- ja toteutumisvaiheessa "Iho, uusi altistumisreitti isosyanaattiasman synnyssä".

Tutkimuksen tavoitteena oli löytää tehokkaat suojautumiskeinot, hyvät työtavat ja tekniset torjuntaratkaisut, joilla voitaisiin vähentää ihon kautta tapahtuvaa altistumista MDI-isosyanaateille ja samalla vähentää astmariskiä ja muita terveyshaittoja. Hankkeen toteuttamisvaiheessa selvisi, että ihoaltistuminen oli vähäistä mittauksien mukaan, eikä MDI:n imeytymistä iholta elimistöön voitu kunnolla osoittaa biomonitoroinnin avulla, joten ei ollut tarvetta noudattaa alkuperäistä suunnitelmaa ja tehdä interventiotutkimusta. Sen takia tutkimuksen painopiste siirrettiin linjassa TSR:n rahoituspäästökseen mukaan suojakäsineiden ja suojavaatteiden suojatehokkuuden tutkimiseen ja arviointiin tarkoituksena löytää kustannustehokkaita suojautumiskäytäntöjä yhdistettyinä turvallisiin työtapoihin. Yleisesti käytössä olevia suojainmateriaaleja, erityisesti käsinemateriaaleja, testattiin kahdella eri läpäisytestimenetelmällä. Permeaatiotesti viritettiin todentamaan hyvin pientä MDI:n läpäisyä. Penetraatiotesti kehitettiin ja sen toimivuutta MDI:lle testattiin III:n rahallisella tuella.

Tutkimuksessa arvioitiin 27 työtilannetta huomioiden työntekijä, työkohte, työmenetelmä, työskentelytapa, suojaimet, työvaatteet ja altistuminen. Aikaansaatuja suosituksia voidaan soveltaa hyvin monenlaisissa MDI-uretaanityökohteissa.

Tutkimuksen tuloksena on saatu kaksi toimivaa toisiaan täydentävää läpäisytestimenetelmää, joilla voidaan selvittää tavallisten työvälineiden ja suojavaatteiden läpäisyajoja, eri muodossa olevalle MDI-raaka-aineelle. Tutkimuksella pyritään vaikuttamaan henkilösuojainten kansainväliseen standardointityöhön, jotta suojavaate- ja käsinestandardit muutettaisiin huomioimaan erikseen hyvin pieninä pitoisuuksina haitalliset aineet ja aineet, jotka kovettuvat kiinteiksi aineiksi testien aikana. Vaikuttamisen keinoina ovat julkaisujen tekeminen, standardointikokouksiin osallistuminen ja perusteltujen lausuntojen tekeminen standardeista äänestettäessä. Standardoinnin myötä suomalaiset MDI-työpaikat saivat suojainmyyjiltä ja -valmistajilta tietoja kustannustehokkaiden suojavaa-



tetusten käyttöajasta, käytötavasta ja vaihtotiheydestä, joilla ne voivat parantaa työturvallisuutta ja vähentää herkistymisriskiä uretaanityössä.

Tutkimukseen osallistui lisäksi Työterveyslaitoksesta Kristiina Aalto-Korte, jolle esitämme parhaat kiitoksemme.

Tutkimuksen johtoryhmään kuuluivat tutkimushankkeen vastuuhenkilöiden lisäksi Markus Ainasoja, Rakennusliitto ry, Juha Helmijoki, Pintaurakoitsijat ry, Timo Österberg, AVI (Lounais-Suomen aluehallinto), Jani Mäkinen, Terhitec Oy, Ilkka Tahvanainen, TSR ja Työterveyslaitoksesta Helena Mäkinen ja Eva Helaskoski.

Helsingissä joulukuussa 2012

Tekijät



TIIVISTELMÄ

Kaikista kaupallisesti myytävistä isosyanaateista metyleenidifenyylidi-isosyanaattia (MDI) käytetään määrällisesti eniten Suomessa. Vuonna 2010 tuotiin maahan 1200 tonnia aromaattisia di-isosyanaatteja, joista suurin osa oli oligomeerimuodossa olevaa MDI:ta (PMDI). PMDI:ta käytetään hyvien teknisten ominaisuuksien takia raaka-aineina rakennus- ja kuljetusalalla, teollisuudessa, lääkintäalalla, veneteollisuudessa, autokorjauksissa ja lähinnä liimauksessa, pinnoituksessa ja vaahdotuksessa. Altistuminen MDI:lle voi aiheuttaa yliherkkyyssairauksia, kuten astmaa ja allergista kosketusihottumaa. Työperäisiä astmoja ja ihottumia todetaan Suomessa edelleen molempia keskimäärin kolme tapausta vuodessa. Todellinen määrä voi olla suurempi johtuen alidiagnosoinnista. Ihottuma- ja varsinkin astmadiagnoosin saaminen pienissä yrityksissä tarkoittaa käytännössä sitä, että työntekijän on vaihdettava ammattia, vaikka vakuutusyhtiöt korvaavat ammatitautitapauksista aiheutuvia kustannuksia, niistä seuraa silti kustannuksia sekä työnantajalle, työntekijälle että yhteiskunnalle.

Ihon tehokas suojaaminen on välttämätöntä, jos halutaan vähentää allergisen kosketusihottuman riskiä. On yleistä, että ohjeissa ehdotetaan suojakäsineiden materiaaleiksi jäykkiä ja melko kalliita materiaaleja, joiden käyttöä työpaikoilla kartetaan. Suojainten standardoidut testimenetelmät soveltuvat huonosti osoittamaan herkistävien ja muiden erityistä vaaraa aiheuttavien aineiden kemikaaliläpäisevyyttä. Tässä tutkimuksessa selvitettiin mahdollisuus ja tarve mitata MDI:n läpäisyä huomattavasti standardien mukaisia testimenetelmiä pienemmissä pitoisuuksissa.

Tutkimuksen tavoitteena oli löytää tehokkaat ihon suojautumiskeinot, turvalliset työtavat ja hyvät tekniset torjuntaratkaisut, millä voidaan vähentää ihon kautta tapahtuvaa altistumista MDI isosyanaateille, ja samalla vähentää riskiä sairastua allergiseen ihottumaan ja astmaan.

Tutkimus koostui kolmesta osakokonaisuudesta: olemassa olevan ihon altistumistilanteen kartoituksesta, ihoaltistumisen merkittävyyden selvittämisestä ja suojavaatteiden sekä -käsineiden kemikaaliläpäisevyyden laboratoriotestauksesta. Ensimmäisessä osassa käytiin 12 yrityksessä rakennus- ja veneteollisuudessa, missä MDI:ta käytettiin liimauksessa, pinnoituksessa, vaahdotuksessa ja valussa. Näillä käynneillä kartoitettiin käytetyt työmenetelmät, käytössä olevat suojaimet, vaatetus ja niiden kunto. Iholle joutunut MDI määritettiin otetuista teippinäytteistä, lähinnä kädestä, sormenpäistä käsivarresta tai ranteesta. 24 työntekijää osallistui tähän ihon altistumisselvitykseen. Ihoaltistavuuden osuutta kokonaisaltistumisessa mitattiin niiden neljän yrityksen työntekijöiltä, joiden iholta oli löytynyt eniten MDI:tä. Työntekijät käyttivät hengityksensuojaimia sulkemaan hengitystiealtistumista pois, jotta virtsanäytteiden tulokset edustaisivat ihon kautta tapahtuvaa altistumista. Tässä altistumisselvityksessä toistettiin myös ihoaltistumismittaukset. MDI:n pitoisuudet ilmassa mitattiin ja työntekijöiden virtsanäytteistä analysoitiin MDI-metaboliitti, metyleenidianiiliini (MDA). Kolmannessa tutkimusosassa testattiin yleisesti käytössä olevia suojain- ja työvaatemateriaaleja, erityisesti käsinemateriaaleja, kahdella eri läpäisytestimenetelmällä. Suojainmateriaalit olivat puuvilla-polyesterityövaatekangas, hihansuoja, kerta-käyttöiset vinyyli- ja nitrilikäsineet, nahka-, PVC-, nitrilikumi-, neopreeni- ja luonnonku-



mikäsiineet sekä talvikäsiineet. Permeaatiotesti viritettiin todentamaan hyvin pientä MDI:n läpäisyä. Penetraatiotesti kehitettiin ja sen toimivuutta MDI-polyliseoksille testattiin.

Työpaikkahavannoilla kiinnitettiin huomiota altistaviin työvaiheisiin. Roiskeriski on suuri, jos sekoitetaan kovete ja hartsiosa liian pienissä astioissa. Kertakäyttöisten työvälineiden käyttö vähentää altistumisriskiä. Työkohteissa 27 työntekijästä 11 käytti kemikaalin-suojakäsineitä. Neljässä työtilanteessa työntekijä ei käyttänyt käsineitä ollenkaan. Iholta mitatut MDI-pitoisuudet olivat keskimäärin tasolla 0,1-2 $\mu\text{g}/10\text{ cm}^2$. Suurimmat virtsasta mitatut MDA-pitoisuudet, jotka olivat altistumattomien nykyisellä viiterajalla 0,2 $\mu\text{mol MDA} / \text{m ol}$ kreatiniiniä, mitattiin työntekijöiltä, jotka eivät käyttäneet hengityksen-suojaimia. Hengityssuojaimia käyttävien työntekijöiden keskimääräiset MDA-pitoisuudet puolestaan olivat suurempia kuin heidän MDA-pitoisuudet vapaalta palatessa. Suurimmat MDI-pitoisuudet, 0,3 – 0,9 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$, hengitysvyöhykkeellä mitattiin kun liimattiin isoja pinta-aloja (yli 3 m^2).

Yksikään standardoidulla permeaatiomenetelmällä testatuista suojaimista ei ylittänyt nykyisin Euroopassa käytössä olevaa suojauskykyä osoittava läpäisy nopeuden rajaa, 1,0 $\mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$. Raja on liian korkea kemikaalille, joka voi herkistää hyvin pienissä määrissä. Herkistymisen kannalta oikeampi läpäisyraja olisi kumulatiivinen massa, 1,0 $\mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$. Sitä käyttäen saatiin testattujen käsinemateriaalien läpäisyajoiksi 0,5 – 8 tuntia tai enemmän MDI-kovettimella. 20 minuutin testiajankohdalla kaikkien käsineiden läpäisy oli alle 1,0 $\mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$. Kehitetyllä penetraatiotestimenetelmällä saatiin myös läpäisytuloksia huokoisille kangas- ja nahkamateriaaleille, joita ei voitu testata permeaatiomenetelmällä. T-paita- ja työvaatemateriaalit läpäisevät 20 minuutissa noin 150 $\mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$, mikä on herkistymisriskin kannalta huomattava määrä. Tutkimuksen tuloksena on saatu kaksi toimivaa läpäisytestimenetelmää, sekä permeaatio- että penetraatiomenetelmä, jotka täydentävät toisiaan ja joilla voidaan selvittää erilaisten työkäsiineiden ja suojavaatteiden läpäisyajoja eri muodossa olevalle MDI-raaka-aineelle.

Käytetty teippimenetelmä ihon altistumisen mittaamiseksi on työläs ja hankala käyttää kenttäoloissa ja soveltuu parhaiten tutkimusmenetelmäksi. Suojakäsineet valitaan jatkossa ensisijaisesti kehitetyillä läpäisytesteillä saatujen tulosten perusteella. Teippitulokset voivat antaa viitteitä siitä, onko käsineen käyttötavoissa parantamisen varaa vähentämään ihon altistumista, esim. riisumistekniikassa. Tutkituista suojaimista saatiin näillä menetelmillä uutta tietoa siitä, mitä suojainta voidaan työssä turvallisesti käyttää ja kuinka kauan tiettyssä työtehtävässä. Suojautuminen voi parantua kun työpaikat alkavat vaatia työtehtäväkohtaisia läpäisy tietoja suojainmyyjiltä.



SAMMANDRAG

Metylendifenyl diisocyanat (MDI) är den isocyanat som används mest av alla kommersiellt tillgängliga isocyanater i Finland. År 2010 importerades 1200 ton aromatiska isocyanater. Av dessa utgjordes största delen av PMDI (den oligomera formen av MDI). MDI-uretaner används p.g.a. av goda tekniska egenskaper hos slutprodukten som råmaterial inom bygg- och transportbranschen och främst vid limning, ytbeläggning och skumning. Exponering för MDI kan orsaka överkänslighetssjukdomar, såsom astma och allergiskt kontakteksem. I medeltal tre fall av både yrkesrelaterad astma och eksem per år konstateras fortfarande i Finland. Det verkliga antalet kan vara högre beroende på underdiagnostisering. Att få diagnosen allergiskt eksem och speciellt astma kan i ett litet företag i praktiken betyda att arbetstagaren måste byta yrke. Fast försäkringsbolagen ersätter kostnader förorsakade av yrkessjukdom, innebär det ändå kostnader för arbetsgivaren, arbetstagaren och för samhället.

Det är viktigt att effektivt skydda huden, om man vill minska risken för att utveckla allergiskt kontakteksem. Det är vanligt att man rekommenderar skyddshandskar som är både styva och dyra och som inte används på arbetsplatserna för att de är obekväma. De standardiserade testmetoderna lämpar sej dåligt för att testa genomträngning av sensibiliserande och andra speciellt hälsofarliga kemikalier. I den här studien utreddes förutsättningar för att mäta genomträngning av MDI i betydligt lägre halter än vad de standardiserade testmetoderna klarar av.

Målsättningen med studien var att få ny kunskap om kostnadseffektiv personlig skyddsutrustning, säkra arbetssätt och goda tekniska lösningar, som kan användas för att minska risken för yrkesrelaterade hudsjukdomar och astma vid arbete med MDI-uretaner.

Studien är uppbyggd av tre delstudier: 1) kartläggning av existerande hudexponering. 2) utredning av hudexponeringens betydelse i totalexponeringen och 3) laborietester av skyddskläder och skyddshandskar. Under första fasen besökte forskarna 12 olika företag inom byggbranschen och båtindustrin, där MDI används vid limning, ytbeläggning, skumning och gjutning. Använda arbetsmetoder, personlig skyddsutrustning och dess skick kartlades. Hudexponeringen för MDI mättes med s.k. tape-stripping metodik. Prov togs från fingerspetsar, handflata, handled. 24 arbetare deltog i den här utredningen av hudexponering. I den andra delstudien undersöktes hudens andel av totalexponeringen för MDI hos fem arbetare, vilkas hudexponering var hög enligt tejp-resultaten. Arbetarna använde andningsskydd för att minimera exponering via andningsvägarna. Därmed representerade MDI-metaboliten MDA (metylendianilin) som mättes i urinproven främst hudexponering. Hudexponeringsmätningen med tejp upprepades och MDI-halten i andningszonen mättes. I det tredje skedet testades olika skyddsmaterial; speciellt skyddshandskar, som var i allmän användning på arbetsplatserna, med två olika metoder för bestämning av genomträngning av MDI. Skyddsmaterialen var bomull-polyestertyg, arm-skydd, nitril- och vinylhandskar för engångsbruk, neoprenhandskar, handskar av naturgummi och vinterhandskar. Permeations testet optimerades för att kunna identifiera mycket låga halter av MDI-permeation. Ett test för penetrations mätning utvecklades och testades med en blandning av MDI och polyolharts.



Arbetskedan innehållande hög exponeringsrisk för MDI på hud uppmärksammades. Omblandning av harts och härdare i för små kärl ger stor risk för stänk. Användning av engångsarbetsredskap minskar exponeringsrisken. Av 27 arbetare använde bara 11 handskar som klassificerats som kemikalieskyddshandskar. Vid fyra arbetstillfällen med MDI användes inga skyddshandskar alls. MDI-halterna på huden uppmättes i medeltal till 0,1-2 $\mu\text{g}/10\text{ cm}^2$. De högsta MDA halterna i urin låg vid referensgränsen för icke-exponerade, 0,2 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ kreatinin, och uppmättes hos arbetare som inte använde andningsskydd. Vid användning av andningsskydd noterades något högre halter i arbetet jämfört med på fritiden. De högst uppmätta MDI-halterna i andningszonen (0,3 – 0,9 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ förekom vid limning av stora ytor (över 3 m^2) och vid skumsprutning (5 – 8 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$).

Inget av de testade handskmaterialen överskred den nuvarande skyddsgränsen för permeation, 1,0 $\mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$, då testen gjordes med standardiserad metod. Gränsen är för hög för kemikalier som kan sensibilisera vid låga halter. En riktigare permeationsgräns skulle vara kumulativ massa, 1,0 $\mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$. Genom att tillämpa denna gräns blev genomträngningstiderna för de testade handskmaterialen 0,5 – 8 timmar. Alla testresultat för handskar som erhöles med både permeations och penetrations testet låg klart under 1,0 $\mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$ för 20 min. test tid. Med det nyutvecklade penetrationstestet erhöles också resultat för porösa tyg och lädermaterial, som inte kunde testas med permeations metoden. Ett viktigt resultat av studien är två fungerande testmetoder, en för permeation och en för penetration, som kompletterar varandra och som kan användas för att testa skyddsegenskaperna hos olika material för MDI råvaror i olika former och blandningar.

Tejpmetoden som användes för att mäta hudexponering är arbetsam och besvärlig att använda i fältförhållanden. Den lämpar sej bäst för forskningsuppdrag. Skyddshandskar väljs på basen av laborietestresultat för permeation och/eller penetration. Tejpresultat kan ge en vink om att skyddshandskarna inte används korrekt. Testningen av skyddsmaterial gav ny information om vilka skyddsmaterial som kan användas och hur länge det är säkert att använda dem i speciella arbetsuppgifter. Man kan förvänta sej en minskad hudexponering, då arbetsplatserna börja fråga efter detaljerad information för effektivt hudskydd i specifika arbetsuppgifter av försäljare av skyddsutrustning.



MDI-RAAKA-AINEIDEN KEMIALLINEN KOOSTUMUS, KÄYTTÖ JA KOVETTUMISREAKTIOT

Kaikista kaupallisesti myytävistä isosyanaateista metyleenidifenyylidi-isosyanaattia (MDI) eli metyleenibis(fenyylisoyanaatti) eli difenyylimetaanidi-isosyanaattia käytetään määrällisesti eniten Suomessa. Vuonna 2010 tuotiin maahan 1200 tonnia aromaattisia di-isosyanaatteja, joista suurin osa oli oligomeerimuodossa olevaa MDI:ia (PMDI). PMDI:ja käytetään raaka-aineina liimauksessa, pinnoituksessa (viemäriputkistot, lattiat ym. rakennuspinnat), sekä letkujen, keernojen, kellukkeiden ja kengänpohjien valmistuksessa. Tärkeitä käyttökohteita ovat myös saumausvaahdot, vaahtomuovien ja erityisesti kovien PUR-eristeiden valmistus. PUR-tuotteet ovat kemiallisesti hyvin kestäviä ja sen takia sopivat erinomaisesti vaativiin käyttökohteisiin. Uretaaneilla saadaan lopputuotteille sellaisia hyviä teknisiä ominaisuuksia, jotka ovat vaikeasti saatavilla muilla raaka-aineilla.

PMDI voi sisältää vaihtelevia määriä MDI-monomeereja (20–70%) riippuen käyttötarkoituksesta. Monomeerimolekyylissa on kaksi reaktiivista isosyanaattiryhmää (NCO) ja oligomeerimolekyyleissa on vähintään kolme NCO-ryhmää. Oligomeeri tarkoittaa, että monomeerimuodossa olevat MDI-molekyylit ovat siinä osittain yhdistyneet suuremmiksi molekyyleiksi, esimerkiksi trimeereiksi ja tetrameereiksi. Raaka-aine PMDI muuttuu valmiiksi liimaksi, pinnoitteeksi tai muuksi polyuretaani- eli PUR-tuotteeksi kovettumisreaktion kautta. Kovettumisreaktio alkaa kun lisätään vettä tai hydroksyyliiryhmiä sisältävää hartsia (tai massaa, kuten työpaikoilla sanotaan) koveteosaan. Yksikomponenttiset PMDI-raaka-aineet kovettuvat siten, että veden lisäys muuttaa osan NCO-ryhmistä amiiniryhmiksi, jotka pystyvät muodostamaan ureasidoksia jäljellä oleviin NCO-ryhmiin. Kaksikomponenttisissä systeemeissä hartsi on polyolipohjainen. Koveteosa sisältää vain PMDI:ta, ja sen osuus kaksikomponenttisestä seoksesta on 10–30 %. Liuottimia käytetään yleisesti työvälineiden pesussa. Joskus lisätään etyyliasettaatti tai muita liuottimia ohentamaan seosta helpommin levitettäväksi pinnoituksessa.

Kovettuminen alkaa heti sekoituksen jälkeen, kun polyolin hydroksyyliiryhmät alkavat muodostaa uretaanisidoksia NCO-ryhmien kanssa. Kovettumisreaktio on eksoterminen, eli vapauttaa lämpöä ja kovettuminen alkaa jo huoneen lämmössä. Muottinvalussa kovetuslämpötila voi olla korkeampi, jolloin kovettuminen nopeutuu. Kovettumisaikaa voidaan myös nopeuttaa lisäämällä pieniä määriä tina- tai typpiyhdisteitä hartsiin.

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	3
2	TUTKIMUKSEN TAVOITTEET JA TOTEUTUS	6
2.1	Tavoitteet	6
2.2	Toteutus	6
3	AI NEI STO JA MENETELMÄT	7
3.1	Työmenetelmät ja suojaintiedot	7
3.2	Näytteenotto työpaikalla ja näytteiden analyysi	7
3.2.1	Teippimenetelmä	7
3.2.2	Ilmanäytteet	8
3.2.3	Biomonitorointi	8
3.3	Ihon suojarusteiden läpäisytestit laboratorio-oloissa	9
3.3.1	Testatut vaatteet ja käsiaineet	9
3.3.2	Permeaatiotesti	9
3.3.3	Penetraatiotesti	11
3.4	Oiretietojen keräys	12
4	TULOKSET	13
4.1	Työmenetelmät ja suojaintiedot	13
4.1.1	Manuaalinen annostelu ja sekoitus	13
4.1.2	Automaattinen annostelu ja sekoitus	14
4.1.3	Liiman levitys	14
4.1.4	Pinnoitus ja putkitus	15
4.1.5	Vaahdotus, valu ja ikkunoiden tiivistys	16
4.1.6	Työvälineiden pesu	17
4.1.7	Käytössä olleet henkilönsuojaimet ja vaatteet	17
4.2	Ihon altistuminen	20
4.3	Ihoaltistumisen osuus kokonaisaltistumisesta	21
4.4	Työ- ja suojavaatteiden sekä käsiaineiden kemikaaliläpäisy	24
4.4.1	Permeaatio	24
4.4.2	Penetraatio	27

4.5	Kyselyn oirekuvaukset	29
5	TULOSTEN TARKASTELU.....	31
5.1	Havaitut ongelmat työmenetelmissä ja suojautumisessa.....	31
5.2	Ihoaltistuminen.....	32
5.3	Ihoaltistumisen osuus kokonaisaltistumisesta.....	33
5.4	Suojamateriaalien läpäisevyystestit	34
6	JOHTOPÄÄTÖKSET	37
7	SUOSITUKSET	39
7.1	Biomonitorointi	39
7.2	Käsien pesu ja ihon kunto.....	39
7.3	Suosituksia suojainmateriaalien valintaan.....	39
7.4	Käsineiden käyttö, likaisten käsineiden käsittely, työpaikan siisteys ja työvaatteiden puhtaus	41
7.5	Turvajalkineet, hengityksensuojaimet ja silmiensuojaimet.....	42
7.6	Hyviksi havaitut työtavat ja työmenetelmät	43
7.7	Suosituksia ikkunoiden tiivistykseen	44
7.8	Tapaturmat ja niihin varautuminen	44
7.9	Käsineet ja vaatteet tutkituissa työkohteissa.....	45
8	Lähteet	46

Liite 1. Oiretietojen keräyslomake

Liite 2. Suojakäsineiden tyypit ja käyttö työpaikoilla

Liite 3. Muut suojaimet ja suojavaatteet

Liite 4. Käsineiden ja työvaatteiden suojaavuus tutkimuksen työkohteissa

1 JOHDANTO

Isosyanaatteja käytetään yleisesti raaka-aineina rakennus- ja kuljetusalalla, teollisuudessa, lääkintäalalla ja autokorjaamoissa. Kaikista Suomessa käytetyistä kemikaaleista isosyanaatit aiheuttavat edelleen eniten astmoja. Työterveyslaitoksen viime vuosien ammattitautiselvitysten mukaan isosyanaattiasntumisen aiheuttajat ovat pääasiassa HDI- ja MDI-isosyanaatit. Samojen taustatietojen mukaan suurin riski sairastua MDI:n aiheuttamaan astmaan on nykyisin aloilla ja työtehtävissä, missä siirretään tai annostellaan käsin suuria määriä eri vaahdotus- tai valuprosesseissa tarvittavia raaka-aineita. MDI on myös yleinen liiman raaka-aine, joka levitetään käsin tai koneellisesti.

MDI:n aiheuttamia astmoja on vuosina 2002–2011 ollut keskimäärin kolme tapausta vuodessa. Todellinen määrä voi olla 2- tai 3-kertainen. Alidiagnostiikkaa esiintyy todennäköisesti useista eri syistä: mm. isosyanaattialtistuminen jää tunnistamatta, oireita ei osata kytkeä työhön, oireileva henkilö siirtyy muuhun työhön hakeutumatta tutkimuksiin. Diagnostisilla menetelmillä on myös puutteita. Astman lisäksi isosyanaatit aiheuttavat allergista kosketusihottumaa, jota tutkitaan ihon lappu(epikutaani)kokein. MDI/MDA:n aiheuttamia kosketusallergioita on todettu Työterveyslaitoksella 2008–2011 yhteensä 13 potilaalla (ka. 3/vuosi), joista kaikilla ei tosin ole todennettu työperäistä altistumista. Työperäisiä kosketusallergioita on todettu mm. maalareilla ja pinnoittajilla, mattomiehellä, mekaanikolla, asentajalla ja maalitehtaan täyttäjällä. Isosyanaattikosketusallergia saattaa olla alidiagnostoitua johtuen mm. siitä, että monissa ihotestiyksiköissä on varsin suppeat testisarjat eikä omia aineita pääsääntöisesti testata. Ihottuma- ja varsinkin astmadiagnoosin saaminen ja pienessä yrityksessä työskenteleminen tarkoittaa käytännössä sitä, että työntekijän on vaihdettava ammattia. Vaikka vakuutusyhtiöt korvaavat ammattitautitapauksista aiheutuvia kustannuksia, niistä seuraa kustannuksia sekä työnantajalle, työntekijälle että yhteiskunnalle. Työperäisten astmojen aiheuttamat kustannukset on arvioitu Iso-Britanniassa v. 2006 (Health and Safety Executive, HSE). Arvion mukaan yhden miespuolisen työntekijän ammattiasntuman kustannukset ovat 120 000 – 171 000 puntaa (148 000 - 211 000 €) koko elämän aikana. Työperäisten ihottumien kustannukset ovat jonkin verran pienempiä.

Isosyanaattitöissä mitatut ilman MDI-pitoisuudet ovat olleet yleensä hyvin pieniä, mutta silti on diagnosoitu edelleen hengitysteiden yliherkkyyssairauksia tasaisesti muutama tapaus vuodessa. Yksi teoria on, että ihonkin kautta tapahtuva altistuminen voi aiheuttaa hengitysteiden yliherkkyyttä. Tukea tähän teoriaan on saatu eläinkoetuloksista. Eräässä tutkimuksessa marsuja altistettiin isosyanaateille lisäämällä MDI:ia maissiöljyssä ensimmäisessä ryhmässä iholle, toisessa ryhmässä injektoimalla ihon läpi ja kolmannessa nenän kautta (Rattray ym. 1994). Kolme viikkoa primäärialtistuksen jälkeen marsuille tehtiin hengitystiealtistuskoe antamalla marsujen hengittää korkeita ilman MDI-pitoisuuksia. Hengitysteiden yliherkkyyden mittarina käytettiin hengityselimistön toiminnallisia muutoksia. Hieman yllättäen hengitysteitse alunperin altistetut marsut eivät osoittaneet yliherkkyyssairauksia, mutta ihoaltistetut osoittivat. Tuoreemmassa tutkimuksessa rottia altistettiin kaupalliselle MDI:lle lisäämällä sitä eri matriiseissa eläinten kyljen iholle (Pauluhn

2008). Hengitystieprovokaatio tehtiin normaalisti altistamalla koe-eläimet suurille ilman MDI-pitoisuuksille. Allergisen tulehduksen mittarina käytettiin keuhkokuuhteen sisältämiä sytokiineja ja interleukiineja. Tulosten mukaan koe-eläimille saatiin aikaan astman kaltaisia reaktioita altistamalla ihoa, ja todettiin, että käytetty eläinmalli sopii ainakin osittain MDI:n aiheuttaman astman tutkimiseen.

Eläinkokeissa on myös osoitettu, että di-isosyanaattien metaboliittien pitoisuus virtsassa kasvaa, kun ihon altistumista lisätään (Yeh ym. 2008). MDI-työntekijöillä, jotka olivat usein ihokosketuksessa MDI:n kanssa, todettiin enemmän astmankaltaisia oireita kuin työntekijöillä, jotka olivat harvoin ihokosketuksessa nestemäisen MDI:n kanssa, vaikka he olivat samassa altistumislukassa (Petsonk ym. 2000).

Ihon altistumista voidaan tutkia monilla eri menetelmillä. Fentin tutkijaryhmä on ottanut UV-kovetuville akrylaateille kehitetyn teippimenetelmän käyttöön mittaamaan ihoaltistumista isosyanaattitöissä, ja osoittanut, että teippimenetelmän saanto iholta on 100 % koskien sekä HDI-monomeeria että HDI-trimeerejä. Samalla menetelmällä on saatu selville, että niiden maalarien iholta, jotka käyttävät suojarusteita löytyy kymmenen kertaa vähemmän isosyanaatteja, kuin niiltä, jotka maalaavat suojaamatta ihoa (Fent ym. 2009). Teippimenetelmällä on myös tutkittu valimotyöntekijöiden ihoaltistumista MDI:lle (Liljelind ym. 2010). Menetelmän saanto oli yli 70 % ja teippimenetelmä todettiin käyttökelpoiseksi arvioimaan ihoaltistumista MDI:lle. Valimotyöntekijöiden osalta Liljelind ym. veti johtopäätöksen, että ihon osuus altistumisessa isosyanaateille oli selvästi pienempi kuin hengitysteiden osuus.

Ihon tehokas suojaaminen on välttämätöntä, jos halutaan vähentää riskiä kehittää allergista kosketusihottumaa. Tietoja siitä, miten suojakäsineet ja kemikaalinsuojavaatteet läpäisevät PMDI:ta ja sen eri liuotinseoksia on olemassa, mutta julkaisu on huonosti tunnettu (API 2002). Yleisesti mm. käyttöturvallisuustiedotteiden laadinnassa käytössä olevan julkaisun mukaan MDI:lta suojaavia materiaaleja ovat vain butyylikumi, viton, SilverShield ja osa Tychem-materiaaleista (Forsberg ym. 2007). Hyviin käytännön ohjeisiin esimerkiksi suojavaatteiden osalta nämä läpäisytestitiedot eivät ole päätyneet. On tavantomaista, että MDI:tä koskevissa turvallisuusohjeissa on lause: "käytettävä suojavaatteita". Vaatteiden materiaaleja ja etenkin tyyppejä ei yksilöidä ohjeissa. Käsineiden materiaaleiksi ohjeissa ehdotetaan jäykkää ja melko kalliita materiaaleja, joiden käyttöä työpaikoilla kartetaan. Suojaintutkimukset ovat yleensä materiaalitestien raportteja, vaikka käytännössä tarvittaisiin tietoa suojainten soveltuvuudesta erilaisiin työskentelyolosuhteisiin. Altistuminen on erilaista eri tehtävissä sekä pitoisuuksien että eri kehon osien kannalta, minkä lisäksi suojaimeen kohdistuva mekaaninen rasitus on erilaista ja sorminäppäryyden tarve vaihtelee tehtävittäin. Työpaikkojen kannalta olisi myös oleellista saada tietoa, onko kokonaissuojautumisen kannalta edullinen, kertakäyttöinen ja huonosti suojaava käsine parempi kuin kallis, useaan kertaan käytettävä ja hyvin suojaava käsine.

Hartsiosaan sekoitetun MDI:n kykyä läpäistä suojaimia ei ole aiemmin tutkittu sillä toistaiseksi läpäisytesteissä ei ole ollut kertakäyttöisiä testausvälineitä. Lisäksi suojainten standardoidut testimenetelmät (EN-374-3:2004, ASTM F739-12, EN ISO 6529:2002) soveltu-

vat huonosti osoittamaan sellaisten aineiden kemikaaliläpäisevyyttä, jotka ovat haitallisia erittäin pieninä pitoisuuksina.

Tämän tutkimuksen avulla haettiin uutta tietoa ihosuojauksen ja turvallisten työtapojen merkityksestä MDI-uretaanityössä. Samalla arvioitiin ihoaltistumisreitin merkitystä kokonaisaltistumisessa MDI:lle. Turvallisten suojainmateriaalien testaamiseksi kehitettiin menetelmiä, joilla MDI:n suojavaatteiden läpäisyä kyettiin mittaamaan standardien mukaisia testimenetelmiä pienemmissä pitoisuuksissa.

2 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET JA TOTEUTUS

2.1 Tavoitteet

1. Kartoittaa ihon altistumis- ja suojautumistilanne MDI-uretaanityöpaikoilla
2. Arvioida ihoaltistumisen merkittävyyttä MDI-uretaanityössä
3. Löytää tehokkaat ihon suojauskeinot, turvalliset työtavat ja hyvät tekniset torjuntaratkaisut ihon MDI- altistumisen vähentämiseksi.
4. Kehittää menetelmiä suojavaatteiden- ja suojakäsineiden MDI-läpäisevyyden mittaamiseksi

2.2 Toteutus

Tutkimus koostui seuraavista osakokonaisuuksista:

1. Altistumistilanteen kartoitus (12 yritystä): Esikäyntien yhteydessä kartoitimme käytetyt työmenetelmät, käytössä olevat suojaimet ja niiden kunnon. Otimme MDI-näytteitä iholta, lähinnä kädestä, somenpäistä ja paljaalta käsivarren tai ranteen pinnalta selvittääksemme ihon altistumista. Seuraamalla työntekoa ja kirjallisuudesta tiesimme, että nämä ihoalueet altistuvat eniten (Liljelind ym. 2010). Työntekijöiltä tiedusteltiin tietoja työhön liittyvistä oireista lomakkeen avulla, jonka he palauttivat postitse täytettyään sen kotona.
2. Ihoaltistumisosuuden selvittäminen (4 yritystä, 5 työntekijää): Tähän selvitykseen valittiin yritykset, joiden työntekijöiden iholta löytyi suurimmat MDI-pitoisuudet aikaisemmalla käynnillä, ja joiden työntekoa mittauksista johtuneet ylimääräiset järjestelyt eivät häirinneet mainittavasti. Mittasimme MDI:n pitoisuudet yleisilmasta ja hengitysvyöhykkeen ilmasta. Toistimme ihon altistumismittaukset ja työntekijöiltä saatiin virtsanäytteitä MDI-metaboliitin määrittämiseksi. Neljä työntekijää käytti normaalista käytännöstä poiketen hengityksensuojainta minimoimaan hengitystiealtistumista, jotta virtsanäytteiden tulokset edustaisivat pääasiassa ihon kautta elimistöön kulkeutunutta MDI-altistumista.
3. Suojamateriaalien läpäisytestit: Yleisesti käytössä olevat suojainmateriaalit, sekä käsine- että vaatamateriaalit, testattiin permeaatio- ja penetraatiomenetelmällä. Permeaatiotesti viritettiin todentamaan hyvin pientä MDI-monomeerin läpäisyä. Penetraatiotesti kehitettiin ja sen toimivuutta testattiin käyttämällä sekä yksikomponenttista PMDI:tä että nopeasti kovettuvaa MDI-polyoli-seosta ja neste-kromatografista analyysia massaspektrometrillä ja UV-detektioinnilla.

3 AINEISTO JA MENETELMÄT

3.1 Työmenetelmät ja suojaintiedot

Tutkimuskohteet valittiin suunnitelman mukaan veneteollisuudesta ja rakennusalalta. Sen lisäksi oli mukana yksi yritys, joka edusti rakennusteollisuutta. Tyypillisesti pari työntekijä vuoroa kohden teki isosyanaattitöitä joka yrityksessä.

Veneteollisuudesta löytyi viisi yritystä, missä käytettiin MDI-isosyanaattia päivittäin tai kausittain, ja jotka olivat kiinnostuneita osallistumaan tutkimuksen ensimmäiseen vaiheeseen. Yritysten koko vaihteli kahdesta pariin sataan työntekijään. MDI-raaka-ainetta käytettiin sekä liimaukseen että valuun ja vaahdotukseen.

Rakennusalan yrityksissä (7 kpl) tehtiin erilaisia pinnoitustöitä (2 kpl), rakennettiin kevytseinämiä liimaamalla (1 kpl), eristettiin kaukolämpöputkia (2 kpl) ja asennettiin ikkunoita (2 kpl). MDI-raaka-ainetta levitettiin joko lastalla tai telalla (liimaus ja pinnoitus) tai ruis-kuttamalla (pinnoitus ja eristysvaahdotus).

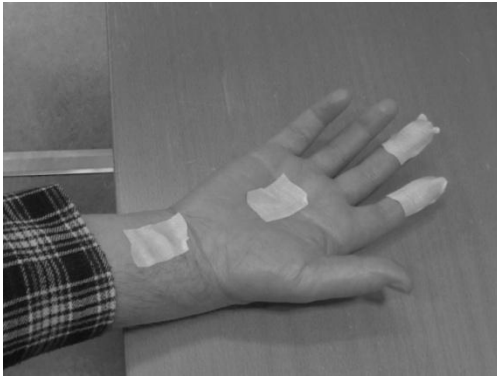
Työpaikoilla kerättiin tiedot työmenetelmistä, kemikaaleista, kemikaalien käyttömääristä, työvaatteista ja niiden pesu- ja vaihtokäytännöistä sekä suojaimista ja niiden vaihtokäytännöistä. Tiedot kerättiin työntekijöitä haastatteleamalla ja täyttämällä tietojenkeräyslomake. Haastateltuja työntekijöitä oli 24, mutta kolme heistä teki työtä kahdella huomattavasti toisistaan poikkeavalla menetelmällä, joten työkohdekohtaisia haastatteluja oli 27. Käytössä olleiden hengityksensuojainten toimivuus pyrittiin varmistamaan työpaikoilla. Kaikista hengityksensuojaimista tarkistettiin tyyppi, vaatimustenmukaisuus ja ulkoinen kunto. Paineilmalaitteiden tehdyt huoltotoimenpiteet tarkistettiin työnjohtoa haastatteleamalla. Puhaltimella varustetuista suodatinsuojaimista tarkistettiin mittaamalla puhaltimen ilmavirrat tähän tarkoitettuun mittarilla työvuoron lopussa sekä suodatinten vaihtokäytännöt. Puoli- ja kokonaamareista tarkistettiin suodatinten vaihtokäytännöt haastatteleamalla.

3.2 Näytteenotto työpaikalla ja näytteiden analyysi

3.2.1 Teippimenetelmä

Isosyanaattipitoisuuksien määrittämiseksi iholta kerättiin näytteitä teippimenetelmällä (Liljelind ym. 2010) työntekijöiden käsistä.

Näytteet kerättiin välittömästi isosyanaattien käsittelyä sisältäneen työvaiheen jälkeen. Teippipala (2.5 cm x 4 cm, Fixomull, ref no 02110-01, BSN Medical, Hamburg, Saksa) liimattiin asetonilla puhdistettujen pinsettien avulla iholle, annettiin olla vähintään minuutin ajan ennen poistoa, siirrettiin 5 ml asetonitriiliä ja 1-(2-metyylifenyyli)piperatsiinia (2MP, 1 mg/ml) sisältävään reagenssipulloon.



Kuva 1. Teippien sijoittelu

Teippaus toistettiin kolme kertaa samasta kohdasta, jotta kaikki iholle päätynyt aine saatiin kerättyä talteen, jokainen teippi analysoitiin erikseen. Näytteet otettiin useasta eri kohdasta; etusormen päästä, keskisormen päästä, kämmenestä, ranteesta/käsivarresta (kuva 1).

Näytteet uutettiin staattisesti ja analysoitiin MDI:n 2,4- ja 4,4-isomeerit, sekä 4,4-metyleenidianiliini (MDA) sisäisen standardin menetelmällä. Teipille kerätyt isosyanaatit analysoitiin ureajohdannaisina nestekromatografisesti sekä UV- että massaselektiivisellä detektorilla. Analyysit tehtiin Työterveyslaitoksen Turun laboratorioissa LC-MS/MS-laitteistolla (Thermo TSQ Quantum Access).

Analyysimenetelmän määrittäjäraja MDI:lle oli 5 ng/näyte ja MDA:lle 10 ng/näyte. Saanto teipeistä pitoisuudella 100 ng/teippi oli 4,4-MDI:lle ka. 93 %, 4,2-MDI:lle 109 % ja MDA:lle 97 %.

3.2.2 Ilmanäytteet

Ilmanäytteitä kerättiin isosyanaattien käsittelyä sisältävän työvaiheen ajan; työntekijöiden hengitysvyöhykkeeltä hengityksensuojaimen sisältä ja ulkopuolelta sekä kiinteistä mittauspisteistä. Näytteet kerättiin aktiivisesti pumpun avulla tilavuusvirralla 2 l/min. 2MP:llä kyllästetyille lasikuitusuodattimille.

Näytteet uutettiin 2 ml:lla asetoniiriä ultraäänessä, suodatettiin ruiskusuodatuksella ja analysoitiin ureajohdannaisina sisäisen standardin menetelmällä LC-MS/MS-laitteistolla. Analyysin määrittäjäraja on 2-3 ng NCO/näyte.

3.2.3 Biomonitorointi

Virtsanäytteitä kerättiin ennen altistavaa työvuoroa, heti isosyanaattityön jälkeen, saman päivän iltana ja seuraavana aamuna. Näytteenottoa jatkettiin työvuoroista riippuen useamman päivän ajan ja viikonlopun yli.

Näytteet stabiloitiin välittömästi näytteenoton jälkeen sitruunahapolla ja säilytettiin pakka- ssa. MDA määritettiin virtsasta happaman hydrolyysin jälkeen asetyloimalla heptafluori-

voihappoanhydridillä (Rosenberg ym. 2002). Johdannaiset analysoitiin kaasukromatografisesti MS-detektorilla negatiivisella kemiallisella ionisaatiolla (CI). MDA:n määritysraja vaihtelee virtsan kreatiniinipitoisuuden mukaan. Se on luokkaa 0,04-0,1 $\mu\text{mol} / \text{mol}$ kreatiniiniä.

3.3 Ihon suojarusteiden läpäisytestit laboratorio-oloissa

3.3.1 Testatut vaatteet ja käsineet

Testatut materiaalit olivat mahdollisimman tarkoin työpaikoilla käytössä olleita vaate- ja käsinemateriaaleja. Kaikista työpaikkakäynneillä löydetyistä materiaaleista etsittiin mahdollisimman erilaiset materiaalit testeihin (taulukko 1). Permeaatiotestiin soveltuivat materiaalit, jotka eivät vuotaneet vettä. Penetraatiotestejä tehtiin lähinnä materiaaleille, joiden läpi MDI pystyi penetroitumaan. Lisäksi uudesta penetraatiotestistä tarvittiin tuloksia niiden vertaamiseksi vakiintuneen permeaatiotestin tuloksiin.

Penetraatio tarkoittaa läpi tunkeutumista huokosten tai reikien kautta. Permeaatio tarkoittaa kemikaaliläpäisyä diffundoitumalla eli läpäisyä molekyyllitasolla.

3.3.2 Permeaatiotesti

Kemikaaliläpäisevyydestestissä käytettiin EN 6529:2001 mukaista testikennoa (kuva 2). Testissä kahden lasiosan väliin laitettiin tutkittavaa materiaalia koepala vaateen tai käsi-
neen ulkopinta ylöspäin. Kemikaalille altistetun pinnan ala oli $5,2 \text{ cm}^2$. Tulokset laskettiin yhtä neliösenttimetriä kohti. Koepalan sisäpintaa vasten johdettiin keräysaine, joka oli 1,0 %:n etikkahappoliuos puhdistetussa vedessä. Keräysaineen määrä oli 33 ml ja sitä kierrätettiin pumpulla kennon läpi nopeudella 32 ml/min. Keräysaineesta otettiin 1 ml:n näytettä ennen testikemikaalin (5 ml) laittamista kennoon ja seuraavina ajankohtina mitattuna testikemikaalin laittamisesta kennoon: 5, 15, 30, 45, 75, 105, 135, 165, 210, 270, 330, 390, 450, 475 ja 485 min. Testi lopetettiin joko 485 min testauksen jälkeen tai, jos kemikaaliläpäisevyys loppui aiemmin tai jos läpäisy nopeus tasaantui kesken testin. Joka näytteenoton jälkeen 1 ml uutta keräysainetta palautettiin kennoon. Jokainen testi tehtiin määrittämällä kolmen koepalan MDI-läpäisevyys.

Testikemikaali oli Suprasec 2330, Huntsman, joka sisälsi 9,4 % 2,4-MDI:tä ja 64 % 4,4'-MDI:tä.

Keräysainenäytteistä 4,4'-MDI määritettiin 4,4'-metyleenidianiliinina (MDA) nestekromatografisesti UV-detektorilla aallonpituudella 244 nm. Etikkahappoliuokseen lisätty MDI muuttui välittömästi MDA:ksi ja pitoisuus oli 20 tunnin päästä lisäyksestä pysynyt ennallaan. Testikennoista otetuista keräysainenäytteistä määritettiin MDA 20 tunnin kuluessa näytteenoton jälkeen.

Taulukko 1. Testatut vaatteet ja käsineet

Materiaalin numero	Vaate- ja käsinemateriaalit	Testattu permeaatio / penetraatio	
1*	Hihansuojus, pölytiivis vaate, L Brador, Ocersleeves DC 20 White	X	X
2	Luonnonkumikäsine, Würth	X	X
3	Luonnonkumi-neopreenikäsine Bicolour 87-900, Ansell	X	
7	Nitriilikumikäsineet, North NitriKnit, Honeywell	X	
10	Kertakäyttöiset vinylykäsineet, Famon Famoflex	X	X
11	Talvikäsineet Guide 49W, Skydda	X	X
13*	Nitriilikumipäällysteinen neuloskäsine, KP Grip, Art 615, Etola	X	
18	Kertakäyttöinen nitriilikumikäsine Worksafe nimex premium, ktp-tools	X	X
20	PVC-rukkaset, JokaOiler, JokaMuovi	X	
23	Nahkakäsineet Greypack Wurth		X
24*	Työvaatekangas		X
25*	T-paitakangas		X

* Aivan työpaikalla tavattua materiaalia ei ollut saatavilla testeihin.

Keräysaineen tilavuudesta (V), keräysainenäytteiden tilavuudesta (v), koepalan altistetun pinnan alasta (A), näytteenottoajankohdista (t) ja MDI-pitoisuuksista keräysaineessa laskettiin läpäisy nopeus ja kumulatiivinen massa.

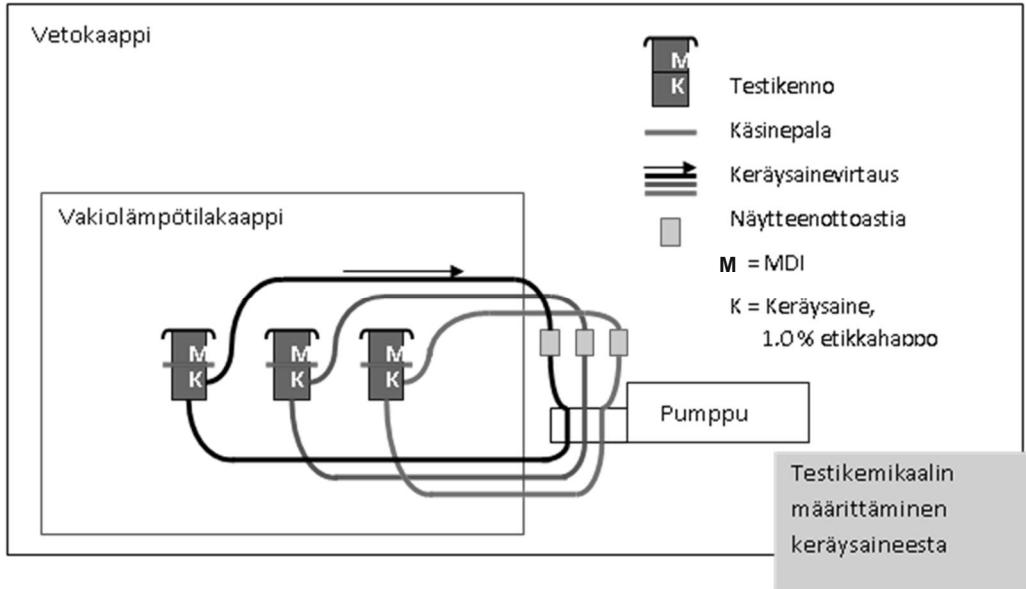
Läpäisy nopeus kahden näytteenottoajankohdan välisessä keskikohdassa:

$$P_{(i+(i-1))/2} = (C_i - C_{i-1} \times ((V - v) / V)) \times V / ((t_i - t_{i-1}) \times A)$$

'i' merkitsee kaavassa näytteenottoa ja 'i-1' edellistä näytteenottoa.

Kumulatiivinen massa laskettiin kertomalla keräysaineen MDI-pitoisuus keräysaineen määrällä ja jakamalla koepalan altistetulla pinta-alalla. Laskussa huomioitiin myös pois otettujen keräysainenäytteiden MDI:n massa lisäämällä ne tulokseen.

Tässä tutkimuksessa permeoituvan läpäisyn kriteerinä käytettiin läpäisyajan mittana aikaa, joka kuluu testin alusta kumulatiivisen massan $1,0 \mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$ ylittymiseen. Kolmesta rinnakkaisesta näytteestä tuloksena annetaan lyhyin läpäisy aika suojainten turvallisuuden varmistamiseksi.



Kuva 2. Permeaatiotestimenettely. Keräysaine huuhteli käsinepalan alapintaa jatkuvasti. Näytteenottoastiasta otettiin näytteitä 8 tunnin ajan.

3.3.3 Penetraatiotesti

Tippa testiainetta ($50 \mu\text{l}$) lisättiin tutkittavalle materiaalille, jonka alapuolella oli Fixomull-teippipala ($3,3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$) kevyesti kiinni keräämään läpäisseet aineet määrittystä varten. Testattava suojainmateriaalin koepala oli pyöreä, halkaisijaltaan 8 cm . Asetelma suojattiin muovikalvoilla (dokumenttitasku) ja päälle laitettiin kevyt paino (n. 11 kg/m^2) varmistamaan kontakti ja simuloimaan työkalun painoa kädessä tai vaatteiden painumista ihoa vasten. Testiajat eli penetraatioajat olivat 5 min ja 20 min . Kolme rinnakkaistestiä jokaisesta yhdistelmästä tehtiin ja keskiarvot raportoitiin. Heti koeajan mentyä umpeen, teippi irrotettiin ja upotettiin 2MP-reagenssia sisältävään liuokseen. Muodostunut ureajohdos analysoitiin nestekromatografisesti sekä UV- että massadetektorilla (kolmoiskvadropoli). Määrittäykset tehtiin Työterveyslaitoksen Turun laboratoriossa LC-MS/MS-laitteistolla (Thermo TSQ Quantum Access). Toteamisraja on noin 5 ng . Läpi mennyt määrä MDI:ta on laskettu lisätyn tipan leviämispinta-alan mukaan. Pinta-alojen halkaisijat mitattiin viivoittimella testiajan mentyä umpeen.

Testiaineet:

- 1) hitaasti kovettuva PMDI, Suprasec 2234, joka sisälsi 3,7 % 2,4-MDI ja 2,3,5,4,4'-MDI monomeereja.
- 2) nopeasti kovettuva formulaatio (Suprasec 2330 ja polyoli-hartsiosa sekä tina-pohjainen kiihdyttäjä)

3.4 Oiretietojen keräys

Tutkimukseen osallistuneet työntekijät saivat täytettäväksi kyselylomakkeen (liite 1.), jolla tiedusteltiin hengitystie- ja ihottumaoireita sekä oireiden liittymistä työhön. Kyselyn tarkoituksena oli tunnistaa ne työntekijät, jotka tulee ohjata oireiden takia jatkotutkimuksiin. Standardoiduilla kysymyksillä tiedusteltiin mm. tyypillisiä astmaoireita, onko lääkäri todennut astmaa ja onko käytössä astmalääkitys. Ihottumaoireiden osalta tiedusteltiin onko ihottumaa esiintynyt käsissä, ranteissa tai kyynärvarsissa, myös kuinka usein ja milloin viimeksi ihottumaa on ollut. Lisäksi tiedusteltiin hengitystie- ja ihottumaoireiden liittymistä työhön.

4 TULOKSET

4.1 Työmenetelmät ja suojaintiedot

Tutkimuksessa tarkasteltiin neljää veneiden polyuretaanivaahdotustyötä, neljää veneiden liimaustyötä, neljää rakennustyön vaahdotustyötä sekä neljää rakennustyön pinnoitus- tai liimaustyötä. Kahdessa työkohteessa työtä demonstroitiin tutkijoille tavallista pienemmässä mittakaavassa, muissa kohteissa tehtiin työtä normaalisti.

Työmenetelmissä oli useita eri vaiheita ja tutkijoiden havainnot ovat kuvattuja tarkemmin seuraavassa tekstissä:

- manuaalinen annostelu ja sekoitus
- automaattinen annostelu ja sekoitus
- liiman levitys
- pinnoitus ja putkitus
- vaahdotus, valu ja ikkunoiden tiivistys
- työkalujen pesu

4.1.1 Manuaalinen annostelu ja sekoitus

Viidessä työkohteessa polyuretaanivaahdon komponentit sekoitettiin moottorisekoittimella ämpäriässä, johon ne laskettiin kemikaalisäiliöiden hanoista. Sopiva määrä saatiin joko automaattisen annostelijan avulla tai komponentit punnittiin. Ämpäri oli tuettuna työntekijän jalkojen väliin ja moottorisekoitinta pidettiin käsin. Yhdessä työkohteessa sekoitusämpäriällä oli vanerinen teline. Ämpäriin täyttöaste oli tyypillisesti noin 70 – 80 % ja roiskimista oli välillä tapahtunut vaatteiden jäljistä päätellen. Sekoitinvarsien pituus vaihteli kuvassa 3 esiintyvistä aina sekoittimiin, joita työntekijä pystyi käyttämään selkä suorana.

Moottoroidussa sekoituksessa käytettiin neljässä työkohteessa kemikaalinsuojakäsineitä, yhdessä kohteessa mekaanisilta vaaroilta suojaavia käsineitä ja yhdessä vähäisiä vaaroja vastaan tarkoitettuja suojakäsineitä. Kaikki kemikaalien annostelijat käyttivät turvajalkineita. Yhdessä työkohteessa kengät ylettyivät nilkkaan asti, muutoin käytössä oli puolikenkiä. Kukaan ei käyttänyt kemikaaleilta suojaamaan tarkoitettuja jalkineita tai jalkasuojia.

Parissa työkohteessa käytettiin valmiiksi mitattuja määriä raaka-aineita, omassa pakkauksessa (pullo tai astia) toimitettua kovetetta ja massaa (kuva 4). Yhdessä työpaikassa sekoitus tehtiin ravistelemalla kovetepulloa, sen jälkeen kun toisessa pullossa oleva hartiosa oli kaadettu siihen. Ravistusvaiheessa oikea käsine tahriintui helposti. Käsineet olivat mekaanisia vaaroja vastaan tarkoitettuja talvikäsineitä. Toisessa työkohteessa sekoitettiin lastalla (kuva 5) pieniä määriä (alle kilon) polyuretaanimassa kerrallaan. MDI-kovete kaadettiin hartsiastian ennen sekoitusta. Kädessä oli nitrilikumista valmistetut, kertakäyttöiset kemikaalinsuojakäsineet.

Kuvat 3-5: Esimerkkejä uretaanimassan eri sekoitustekniikoista



4.1.2 Automaattinen annostelu ja sekoitus

Kuudessa työkohteessa käytettiin automaattista polyuretaanikomponenttien annostelijaa ja sekoittajaa, johon kemikaalit tulivat oikeassa suhteessa kahdesta kuutiometrin kokoisesta tankista. Kahdessa työkohteesta annostelijat ja kemikaalitankit olivat autossa. Annostelijan ruiskun päässä oli kertakäyttöinen tai useaan kertaan käytettävä syöttöputki. Automaattiannostelua käytettiin myös levittämään pieniä määriä liimaa metallipinnoille. Kaikissa tarkastelluissa työkohteissa työntekijä tahraisi käsineensä syöttöputkea käsittelemällä tai tasaista ruiskutusjälkeä varmistettaessa esim. ruiskuttamalla polyuretaaniseosta pahviin.

Yhdellä työntekijöistä oli kemikaalinsuojakäsineet, kahdella mekaanisia vaaroja vastaan tarkoitetut käsineet. Vain vähäisiä vaaroja vastaan tarkoitetut käsineet oli kahdella työntekijällä ja yhden työntekijän käsineitä ei ollut luokiteltu mitenkään. Kolmet käsineistä oli kangaskäsineitä.

4.1.3 Liiman levitys

Monenlaisia liiman levitystekniikoita oli käytössä. Liimaa levitettiin erikokoisilla lastoilla, telaamalla, käyttämällä omaa kättä tai automaattiannostelijaa (kuvat 6-8).

Yhdessä työkohteesta polyuretaaniliima levitettiin kauhaisemalla ämpäristä liimaa käsiin ja levittämällä se kuperille, koverille ja suorille pysty-, vaaka- ja vinopinnoille. Käsissä oli

luonnonkumiset kemikaalinsuojakäsineet, joita käytettiin kertakäyttöisinä, kemikaaliin kosketuksessa noin 10 min. Siinä ajassa levitettiin noin 4 l.

Yhdessä työkohteista liima levitettiin enintään 7 m²:n vaakatasolle telalla, jonka päällä olevasta liima-astiasta liima valui telaan. Työntekijä nojasi liimattuun levyyn vasemman käden kämmenellä ja vartalollaan vasta liimattuun levyyn. Kädessä oli luonnonkumikäsineet vähäisiä vaaroja vastaan.

Pieniä määriä 1-komponenttipolyuretaaniliimaa levitettiin levyn reunaan lastalla. Kapea nauha liimattiin levyn reunaan, jolloin sormet olivat kosketuksessa liimaan. Kädessä oli vain vähäisiä vaaroja vastaan ja terveydenhuoltoon tarkoitetut ohuet kertakäyttöiset viinylikäsineet, jotka tahriintuivat tässä sominappäryyttä vaativassa työssä.

Pitkävartisilla lastoilla ja 3 metriä pitkänhammastetun levyliuskan avulla levitettiin suuria määriä, yli 40 kg/pinta-ala, pöydällä olevalle liimattavalle kohteelle. Työntekijöistä kolme käytti liimauksessa paksuja kemikaalinsuojakäsineiksi tarkoitettuja PVC-käsineitä ja yksi vain vähäisiltä vaaroilta suojaavia nahkakäsineitä. Vahvikkeiden laitossa kolme työntekijää käytti nahkakäsineitä ja yksi teki työn paljain käsin. Jälkimmäinen vuoro käytti edellisen vuoron PVC-rukkasia. Nahkakäsineet vaihdettiin niiden likaantuessa tai noin joka toinen päivä. Liiman levityksessä käsineiden tahraantuminen oli jatkuvaa.

Kuvat 6-8: liiman levitys eri tekniikoilla



4.1.4 Pinnoitus ja putkitus

Tutkimuksessa seurattiin myös ulkokaton pinnoitusta telalla, sokkelin eristystä automaattiruiskulla ja demonstraationa viemärien putkitusta.

Kaksi työntekijöistä pinnoitti seisten kattoa isoilla pitkävartisilla teloilla, Yksi työntekijöistä telasi pienellä lyhytvartisella telalla polvillaan hankalia rakenteita. Kukin työntekijä veti tai nosti polyuretaanimassaämpäriä työn edetessä pitkin hallin kattoa vasemmalla kädellä ämpärin reunasta tai kahvasta kiinni ottaen. Polyuretaanipinnoitusliuos oli notkeaa ja helposti pirskottelevaa.

Sokkelin eristyksessä yksi työntekijöistä ruiskutti, toinen siirteli ruiskun letkua pari metriä ruiskuttajan takana ja kolmas veti noin 5 minuuttia ruiskutuksen jälkeen suojaiteppauksia

ja -muoveja irti. Ruiskuttajalla oli kädessään mekaanisia vaaroja vastaan tarkoitetut, rystysiin asti nitrilikumilla pinnoitetut tekstiilikäsineet. Ruiskuletkun siirtäjällä oli käsineet vähäisiä vaaroja vastaan, joiden kämmenpinta oli polyuretaania ja ulkopinta nylonkangasta. Suojauksien poistajalla ei ollut käsineitä lainkaan. Hänen kätensä tahriintuivat voimakkaasti kovettumassa olevalla pinnoitteella käsivarsiin asti.

Putkitusta varten sekoitettu polyuretaanimassa kaadettiin pumpun sammioon. Pinnoite ruiskutettiin ja harjattiin viemäriputken sisäpintaan. Työn jälkeen ruisku ja työvälineet pestiin asetonilla. Käsineinä käytettiin kertakäyttöisiä kemikaalinsuojakäsineiksi luokiteltuja nitrilikumikäsineitä, kahta päällekkäin. Työvälineitä pestessä käytettiin butyylikumikäsineitä.

4.1.5 Vaahdotus, valu ja ikkunoiden tiivistys

Kahdessa tutkittavana olevassa työkohteessa polyuretaanimassa kaadettiin astiasta muotin tai kaukolämpöputkiliitoksen kuorten sisään. Astia jäi valumaan muotin tai kuoren päälle tyhjäksi. Seoksesta muodostui kiinteä vaahto muotin sisällä. Ensimmäisen kohteen työntekijällä oli käytössä neopreeni- ja luonnonkumista valmistetut kemikaalinsuojakäsineet. Kaukolämpöputkityöntekijä käytti mekaanisia vaaroja vastaan tarkoitettuja talvikäsineitä (kuva 4). Kaukolämpöputkien liitosten eristystyö tehtiin alihankintana. Työntekijä johti vaahdotinputken autosta sivuoven kautta alas ojaan. Hän laittoi erikoisrakenteisen tulpan sekä suuttimen pään liitoskohdassa olevaan reikään, ja ruiskutti vaahdon. Turpoavan vaahdon vaikutuksesta tulppa sulki reiän. Muutaman jatkoksen eristämisen jälkeen työntekijä siirsi autoa eteenpäin. Jatkoksia voidaan tehdä noin 200 yhdessä päivässä. Työntekijällä oli käsineet vähäisiä vaaroja vastaan, joiden kämmenpinta oli polyuretaania ja ulkopinta nylonkangasta.

Kahdessa työkohteessa annosteluruiskulla sekoitetut polyuretaanivaahdon komponentit ruiskutettiin prässissä oleviin muotteihin. Tekniikkaa kutsutaan myös valuksi, jonka tuloksena syntyy nk. kakkuja. Käsineet tahriintuivat syöttöputkea irroitettaessa. Toisessa työkohteessa käytössä oli tukevat nitrilikumista valmistetut kemikaalinsuojakäsineet ja toisessa oli rystysiin asti nitrilikumilla pinnoitetut käsineet, jotka oli tarkoitettu mekaanisia vaaroja vastaan.

Yhdessä työkohteessa polyuretaanivaahtoa ruiskutettiin suoraan automaattiruiskulla veneiden kuorien pinnoille. Ruiskutuksen aikana toisella kädellä tuettiin aina tarvittaessa veneen laitarakenteisiin tulevia irtonaisia osia, kuten esimerkiksi sähköjohtojen putkituksia. Käsineinä käytettiin puuvillatekstiilistä valmistettuja käsineitä, joissa oli PVC-täpliä.

Tutkimuskohteina oli kaksi työpaikkaa, joissa vaihdettiin ikkunoita yksityisasunnossa. Ikkunoiden tiivistyksessä karmin ja seinän väliin vedettiin polyuretaanivaahdot ilmatiiviistä pullosta suuttimen avulla. Suuttimia käsiteltiin käsin työtä aloitettaessa, pulloa vaihdettaessa ja työn jälkeen (kuvat 9-10) Käsineitä ei käytetty missään työvaiheissa. Jos työssä jää purseita, työntekijä voi työntää ne karmin ja seinän rakoon käsin tai leikata ne pois (kuva 11).



Kuvat 9-11: Työvaiheita ikkunoiden tiivistämisessä

4.1.6 Työvälineiden pesu

Uretaaniliimat ja vaahdot kovettuvat melko nopeasti kiinteiksi. Näin ollen töissä suositetaan kertakäyttöisiä tai helposti uusittavia työvälineitä tai niiden komponentteja. Kovettuneen polyuretaanin liuottaminen on käytännön työssä mahdotonta.

Pesuaineina käytettiin etyyliasetaattia tai asetonia, kun puhdistustarvetta oli. Esimerkiksi useaan kertaan käytetyt levityslastat upotettiin asetonialtaaseen aina, kun ne eivät olleet käytössä. Moottorisekoittimien sekoittimet puhdistettiin upottamalla asetoniin. Työvälineeseen voi liittyä roiskevaara, jos sekoitinta pyöritetään.

Yhdessä työpaikassa kemikaalinsuojakäsineitä puhdistettiin asetonilla ja lastat noukittiin altaasta käsin. Käsineiden upottaminen liuottimeen ei ollut työpaikkojen vallitseva työtapana.

Ruiskujen syöttöputket olivat kertakäyttöisiä, mutta ruiskujen käsittelyyn liittyi yleensä aina mekaanista rassausta, jossa iho helposti kontaminoitui.

Astiat, joissa komponentit sekoitettiin ja sekoituslastat olivat kertakäyttöisiä.

4.1.7 Käytössä olleet henkilönsuojaimet ja vaatteet

Yhteensä arvioita kerättiin 27 työtilanteesta. 24 työntekijästä 3 työskenteli kahdessa erillisessä kohteessa. Työkohteissa käytössä olleita suojakäsineitä kuvataan liitteessä 2. Sekoitettulla polyuretaanimassalla tahriintuneita työvaatteita, turvakengät ja käsineitä on kuvassa 12-15.

Työkohteissa 27 työntekijästä 11 käytti kemikaalinsuojakäsineitä

- 7 työntekijää käytti suojakäsineitä, jotka oli tarkoitettu vain vähäisiä vaaroja vastaan
- 4 työntekijää käytti mekaanisia vaaroja vastaan tarkoitettuja suojakäsineitä
- Yksi käsineistä ei oltu luokiteltu suojaimiksi lainkaan
- 4 työntekijää ei käyttänyt käsineitä.

Kemikaalinsuojakäsineiden materiaalit olivat luonnonkumi, neopreeni-luonnonkumi, PVC ja nitrilikumi. Lisäksi yhdessä työkohteessa oli butyylikumikäsineet työvälaineiden liuotinpesuja varten. Kaikissa työkohteissa oli suora kosketuskontakti juuri sekoitettuun polyuretaaniin.

Kertakäyttökäsineitä käytettiin kertaalleen. Liiman levityksessä käsineellä, käsineen käyttöaika oli noin 10 min. Muutoin käsineitä käytettiin joko useita päiviä tai viikkoja tai käytössä oli muut kuin kemikaalinsuojakäsineet. Yhdessä työpaikassa PVC-rukkasia puhdistettiin kastamalla asetoniin; muutoin käsineitä ei pesty. Kemikaalinsuojakäsineistä ei havaittu, että niitä olisi säilytetty taskussa. Muita käsineitä säilytettiin usein vaatteiden taskuissa ja kun käsineet oli riisuttu, niistä otettiin kiinni päältäpäin kädellä ja puristettiin nyrkin sisään.

Kaksi työntekijöistä teippasi käsineensä pitkähihaisen haalarinsa hihoihin. Toisella heistä syynä oli lähinnä työpaikan lasikuitupöly. Toisella syynä oli, etteivät hihansuut osuisi pesuliuottimena käytettävään asetoniin ja että PVC-rukkaset olisi helpompi pukea ja riisua nahkakäsineiden päälle.



Kuvat 12-15: Polyuretaanimassaa käsineillä, työvaatteilla ja kengillä

Työ- ja suojavaatteiden tyytit sekä muut suojaimet on esitetty liitteessä 3.

Työ- ja suojavaatteet oli valmistettu puuvilla-polyesterisekoitteista tai puuvillasta. Työkohteissa 12 työntekijää työskenteli lyhytaihaisissa vaatteissa: t-paita ja työhousut tai hihat-tomat haalarit. Kuudella työntekijällä oli pitkähihainen työhaalari ja kolmella oli työtakki ja -housut. Kuudella oli pitkähihainen paita ja työhousut tai lyhytaihaiset haalarit. Työhousujen kanssa muutamalla oli käytössä liivi.

14 työntekijän työ- ja suojaivaatetuksen pesu- ja vaihtotiheys pystyttiin arvioimaan. Työhaalari vaihdettiin uuteen tai pestiin keskimäärin 2,3 viikon välein, kun keskiarvolas-kusta poistettiin poikkeamana yksi arvio, jonka mukaan työvaatteet pestiin 2 krt vuodes-sa. Muissa työkohteissa kahdeksan työntekijän arvion mukaan vaatteet vaihdettiin tai pestiin, kun ne olivat liian likaiset käytetyistä kertamuoveista, muusta liasta, ulkotöissä kurasta tai yhdessä kohteessa palaneet rei'ille. Yhdessä työkohteessa joskus pestiin vesi-pesussa palosuojattuja vaatteita, joiden käyttöohjeen mukaan vesipesu oli kielletty. Aina-kin kahdessa työkohteessa todettiin, että samoja vaatteita käytetään, kunnes ne ovat liian jäykkiä käytettäväksi kertamuovikerroksen paksuuden vuoksi. Seitsemän työntekijän työvaatteet pesetettiin pesulassa. Neljä työntekijöistä ilmoitti huolehtivansa työvaatteiden pesusta itse. Työvaatekertoja oli työntekijöillä keskimäärin 1,5 eli yksi tai kolme. Kolme vaatekertaa oli käytössä paikoissa, joissa vaatteet pesetettiin pesulassa. Uusien työvaat-teiden saannissa ei ollut ongelmia. Työ- ja suojavaatteiden keskimääräisen käyttöiän tai pesukertojen tiheyden arvioiminen oli työntekijöille hankalaa ja saatujen suullisten tietojen tulkitseminen hankalaa tutkijoille.

Liitteessä 3 esitettyjen suojausten lisäksi yksi liiman levittäjästä käytti toisessa kädessään hihansuojainta muutoin paljaassa käsivarressa (kuva 6). Hihansuojainta ei oltu luokiteltu kemikaalivaaraja vastaan suojaavaksi suojaimeksi.

Työtilanteista 20:ssä työntekijä ei käyttänyt hengityksensuojainta eli seitsemässä tilan-teessa työntekijällä oli hengityksensuojain. Yhden työntekijän kokonaamarin sisäänhengi-tysventtiilit olivat rikki, mutta suojainta itse asiassa käytettiin kasvojen suojaimeksi. Yksi työntekijöistä käytti puolinaamaria, jossa oli vain P3-suodattimet, mutta suojain tarvittiin hänenkin työssään lähinnä kasvojen suojaimeksi. Yhdellä työntekijöistä oli ruiskuttaessa A2P3-luokan puolinaamari, jonka suodatin vaihdettiin työntekijän mukaan pari kertaa kesässä. Työntekijä ei tiennyt, kuinka sisäänhengitysventtiili tarkastetaan. Kahdella työn-tekijällä käytössä oli puhaltimella varustetut suodatinsuojaimet, joiden tehokkuusluokka oli TH2A2P. Näistä toisen kasvo-osan tiiviste oli repaleinen ja toisen ka-svo-osan puhalti-men kiristin oli rikki ja teipattu. Kahdella työntekijöistä oli hyvässä kunnossa olevat pai-neilmaletkulaitteet, joiden tehokkuusluokka oli LDH2.

Suojalasiens käyttö oli harvinaista. Kahdella työntekijöistä oli käytössä sangalliset suojala-sit. Hengityksensuojaimista viisi suojaasi myös silmät.

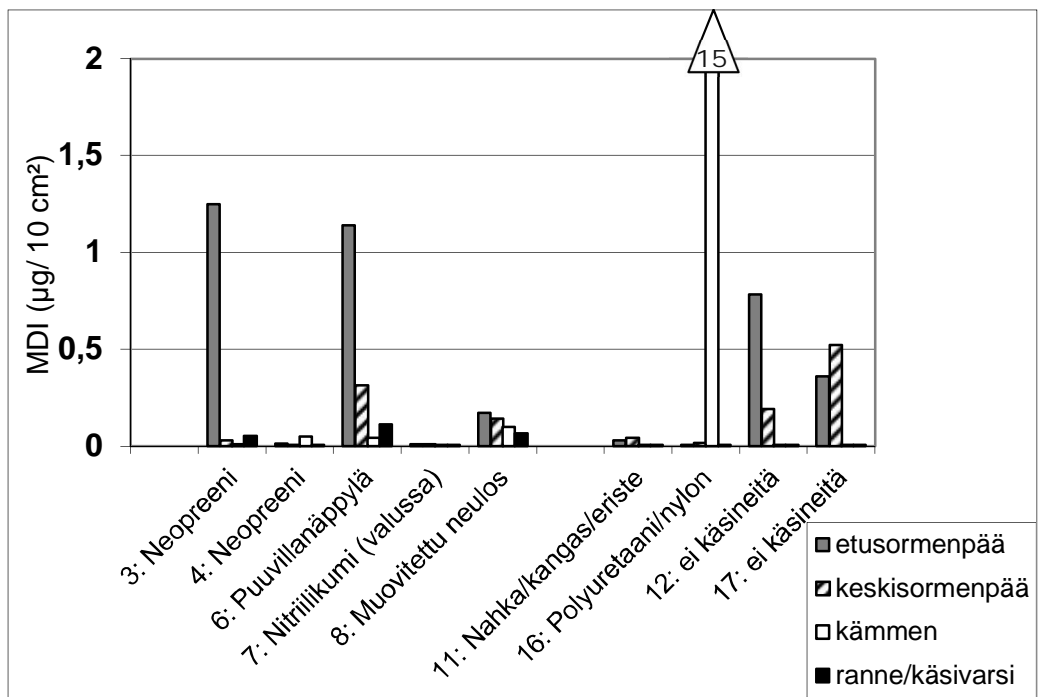
Työkohteissa 21 työntekijällä oli turvakengät. Kuudella oli lenkkitosut tai muut vapaa-ajanjalkineet. Kaikilla työntekijöillä oli olemassa työnantajan hankkimat turvakengät. Kah-della työpaikalla uudet turvakengät sai työnantajalta kaksi kertaa vuodessa, yhdellä aina tarvittaessa ja muilla työpaikoilla ainakin lähes vuosittain. Kaikilla työpaikoilla ei kuiten-

kaan systemaattisesti vaadittu aina turvakenkien käyttöä. Osalla työpaikoista jalkineet olivat huonokuntoisia ja polyuretaanikuoren peitossa.

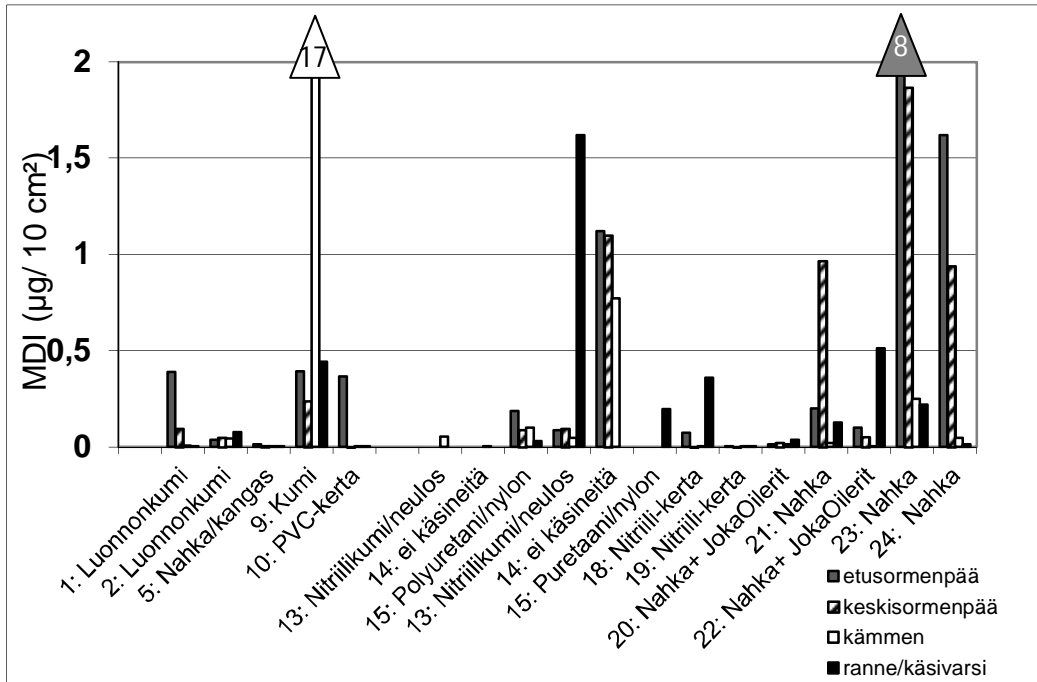
Viisi työntekijästä muisti saaneensa koulutusta viime vuosien aikana henkilönsuojaimista.

4.2 Ihon altistuminen

Ihon altistumismittausten MDI-teippitulokset on esitetty kuvissa 16 ja 17. Suurimmat MDI pitoisuudet mitattiin useimmiten etusormenpäässä (11/24). Vain kolmella työntekijällä suurin mitattu pitoisuus löytyi kämmenestä, mutta toisaalta kaksi niistä ylitti reilusti 10 µg/10cm². MDI:n keskiarvopitoisuus kämmenissä oli 1,3 µg/10cm². Tämä pitoisuus oli noin kaksi kertaa suurempi kuin etusormenpäistä määritetty pitoisuus (0,68 µg/10cm²). Viidellä työntekijällä oli eniten MDI:tä ranteessa tai käsivarrella, siinä kohdassa, missä on paljasta ihopintaa näkyvissä. Erityisesti altistuivat työntekijät, jotka eivät käyttäneet kemikaalinsuojakäsineitä. Heiltä mitatut pitoisuudet olivat ainakin yhdessä kohdassa yli 0,5 µg/10cm².



Kuva 16: Työntekijä ja hänen käyttämä käsinemateriaali vaahdotuksessa sekä iholta mitatut määrät MDI:tä. Määrä 15 µg oli vahinkotilanne.

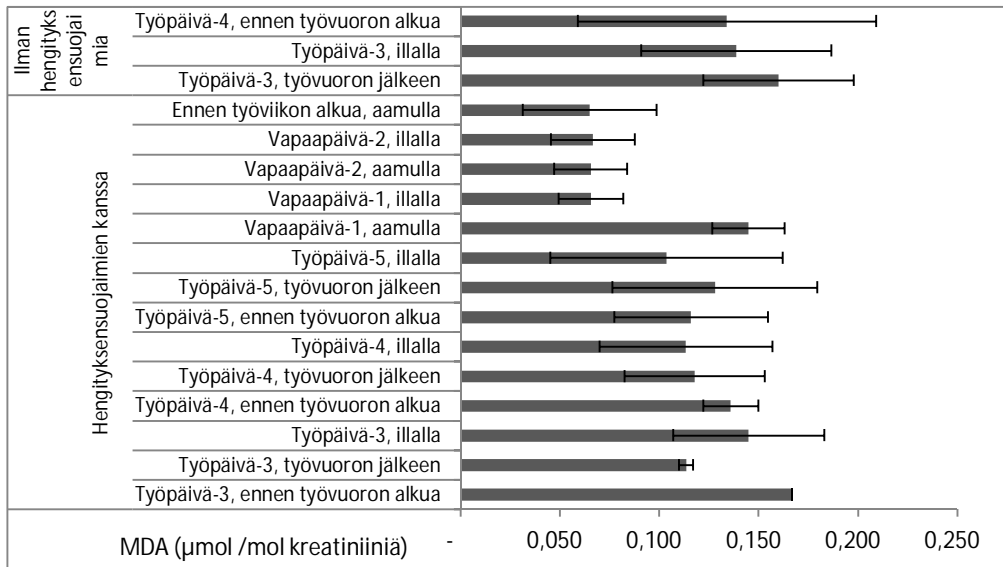


Kuva 17: Työntekijä ja hänen käyttämä käsinemateriaali liimauksessa ja pinnoituksessa sekä iholta mitatut määrät MDI:tä. JokaOilerit = PVC-rukkasia.

MDA tunnistettiin vain yhden työntekijän teippinäytteistä. Tämä työntekijä käytti yksikomponenttista PMDI:ta, levitti sitä ja käsitteli vastakovettunutta vaahtoa paljain käsin. MDA mitattiin molemmista sormenpäistä, 0,25 ja 0,4 µg/10 cm². Pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin MDI-pitoisuudet samoista kohdista.

4.3 Ihoaltistumisen osuus kokonaisaltistumisesta

Ihoaltistumisen osuutta kokonaisaltistumisesta selvitettiin biomonitoroinnilla mittamalla ensin työntekijöiden kokonaisaltistuminen heidän työskennellessä ilman hengityksen-suojaimia ja sitten suojainten kanssa. Lisäksi selvitettiin heidän MDA-eritys vapaa-ajalla. Hengityssuojaimien kanssa työskenneltäessä suljettiin mahdollinen hengitystiealtistumisreitti, jolloin työntekijöiden MDA-eritys osoitti ihoaltistumisen osuuden. Vastaavasti työskenneltäessä ilman hengityksensuojaimia virtsan MDA-eritys kuvasi työntekijöiden kokonaisaltistumista ihon ja hengitysteiden kautta. Näiden kahden erotuksena saatiin hengitystiealtistumisen osuus kokonaisaltistumisesta. Vapaa-aikana mitatut tasot puolestaan kertovat työntekijöiden altistumattoman ajanjakson eritystason.

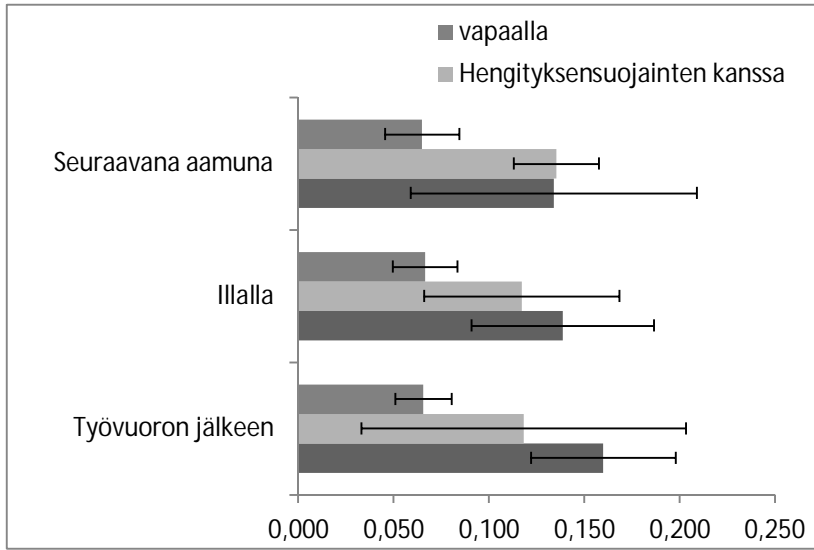


Kuva 18: MDA-erityksien keskiarvot ja keskihajonnat mitattuna viideltä työntekijältä työviikon aikana heidän työskennellessä ilman hengityssuojainta ja sen kanssa sekä vapaa-ajalla.

Kuvassa 18 on esitetty viiden työntekijän keskimääräiset virtsan MDA-eritykset vuorokauden eri aikoina ilman hengityksensuojainta ja suojaimen kanssa. Lisäksi kuvassa on esitetty keskimääräinen MDA-eritystaso vapaa-aikana. Kuvassa 19 on yhdistetty työntekijöiden keskimääräiset MDA-pitoisuudet vuorokauden eri ajankohtina heidän työskennellessä ilman suojaimia ja suojainten kanssa. Lisäksi kuvassa on heidän erityksensä vapaalla samoina ajankohtina.

Ihoaltistumisen osuuden selvittämisen yhteydessä mitattiin myös MDI-pitoisuudet ilmasta työntekijän hengitysvyöhykkeeltä ja yhdellä hengityksensuojaimen sisältä. Suurimmat MDI-pitoisuudet mitattiin vaahdotuksen yhteydessä, 5-8 µg NCO/m³. Liimattaessa isoja pinta-aloja (yli 3 m²) MDI-pitoisuudet hengitysvyöhykkeellä olivat 0,3 – 0,9 µg NCO/m³ ja pienten pintojen liimauksessa 0,03 µg NCO/m³.

Taulukossa 2 on esitetty ilman MDI-pitoisuudet työntekijöiden hengitysvyöhykkeellä hengityksensuojaimen ulkopuolella. Lisäksi taulukossa on esitetty MDI-pitoisuudet iholla käytettäessä erilaisia käsinemateriaaleja. Iholta mitatut MDI pitoisuudet olivat joka työntekijän kohdalta selvästi pienempiä uusintamittauksessa verrattuna ensimmäisen mittauskierroksen tuloksiin. Lukuun ottamatta työntekijää nro 24, joka ei ollut mukana aikaisemmin, maksimimäärä mitattu MDI oli alle 0,2 µg /10 cm².



Kuva 19: Vapaa-ajan ja hengityksensuojaimen vaikutus viiden työntekijän virtsan MDA:n keskiarvopitoisuuksiin ($\mu\text{mol/mol}$ kreatiniiniä)

Taulukko 2: Ilman MDI-pitoisuudet isosyanaattiryhminä (NCO) työntekijöiden hengitysvyöhykkeellä sekä MDI-pitoisuudet iholla.

Henk. nro	MDI hengitysvyöhykkeellä, hengityksen-suojain käytössä ($\mu\text{g NCO} / \text{m}^3$)	Käytetyt käsiineet	MDI iholla aikaisemmalla käynnillä ($\mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$), maksimimäärä	MDI iholla kokeen aikana, työvuoron jälkeen ($\mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$), maksimi määrä
1	0,026	Kemikaalinsuojakäsineeksi luokiteltu luonnonkumikäsine	0,4 (etusormen pää)	0,04
6	7,52 (0,17*) 4,74 (0,16*)	Puuvillanäppyläkäsine	1,1 (etusormen pää)	0,01
22	0,39 0,84	Nahkakäsineet ja PVC-rukkaset	0,51 (ranne)	0,08 0,01 (sormenpäät)
24	0,29 0,73	Nahkakäsineet	-	0,1 (etusormenpää) 1,6 (etusormenpää)
9	0,42 0,74	Vähäisiä vaaroja vastaan tarkoitettu luonnonkumikäsine	17 (kämmen)	0,16 (etusormenpää) 0,13 (kämmen)

* hengityksensuojaimen sisältä

4.4 Työ- ja suojavaatteiden sekä käsineiden kemikaaliläpäisy

4.4.1 Permeaatio

Nykyisen kemikaalinsuojakäsineiden standardin EN 374-3 mukaan tai kemikaalinsuojavaatteiden standardin EN ISO 6529:n ja amerikkalaisen suojainmateriaalien standardin ASTM F739 mukaan läpäisy nopeus ei kohonnut niin suureksi, että standardien mukaiset läpäisyajat olisi voitu määrittää. Kaikki mitatut läpäisy nopeudet olivat alle $0,06 \mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ (kuva 20). Amerikkalaisen solunsalpaajilta suojaavien käsineiden standardin mukaan neljälle tuotteelle voidaan läpäisy aika määrittää, sillä siinä läpäisyajan määrittämisaikana käytetään läpäisy nopeuden $0,01 \mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ ylittymistä.

Tulokset laskettiin myös kumulatiivisena massana neliösenttimetriä kohti ajan suhteen (kuva 21). Suurennettu kuva 22 osoittaa havaitun läpäisyn alkamisajankohdan.

Tässä tutkimuksessa permeoituvan läpäisyn kriteerinä käytettiin läpäisyajan mittana aikaa, joka kuluu testin alusta kumulatiivisen massan $1,0 \mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$ ylittymiseen. Kolmesta rinnakkaisesta näytteestä tuloksena annetaan lyhyin läpäisy aika suojainten turvallisuuden varmistamiseksi. Tulokset ovat taulukossa 3. Materiaalien karakterisoinniseksi materiaalien paksuudet ja neliömassat on ilmoitettu samassa taulukossa.

Nahkakäsineet vuotivat keräysainetta testikennossa niin paljon, että niitä ei voitu testata. Polyuretaani- ja kangaskäsineet ovat myös niin huokoisia eli kemikaaleja ja keräysainetta läpäiseviä, että niiden kemikaalipermeaatiota ei voida testata.

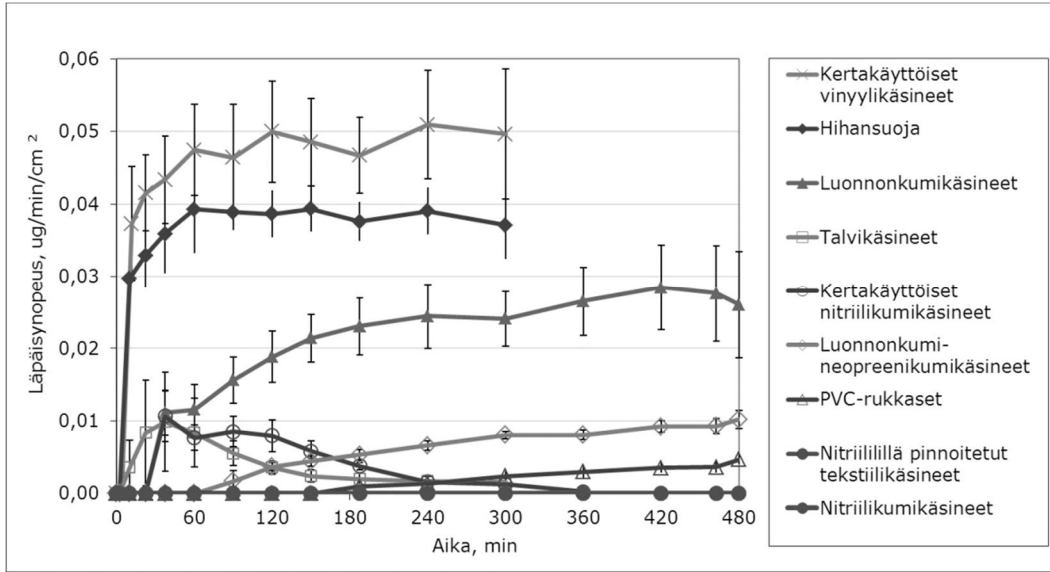
Läpäisymittaukset yleensä lopetetaan ajankohtana, jolloin havaitaan, että läpäisy ei muutu. Kertakäyttöisten vinyylikäsineiden ja hihansuojien läpäisy tasaantui noin tunnin testiajan jälkeen, jääden noin nopeuksiin $0,05$ ja $0,04 \mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$. Läpäisyajat mitattuna kumulatiivisena massana olivat 34 ja 33 minuuttia. Kertakäyttövinyylikäsineissä ja hihansuojissa ei havaittu testikemikaalin aiheuttamia muutoksia.

Luonnonkumikäsineiden ja luonnonkumi-neopreenikumikäsineiden läpäisy nopeuden kasvu väheni huomattavasti noin kahden testitunnin jälkeen. Suurin havaittu luonnonkumikäsineiden läpäisy nopeus oli noin $0,03 \mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ ja luonnonkumi-neopreenikumikäsineiden noin $0,02 \mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$. Luonnonkumikäsineiden läpäisy aika oli 95 minuuttia ja neopreenikumikäsineiden läpäisy aika yli 266 minuuttia. Luonnonkumikäsineiden läpäisy havaittiin ensimmäisen kerran 45 minuutin keräysainenäytteessä ja luonnonkumi-neopreenikumikäsineiden läpäisy 105 minuutin näytteessä. Käsineet hieman turposivat kosketuksessa testikemikaaliin testin aikana.

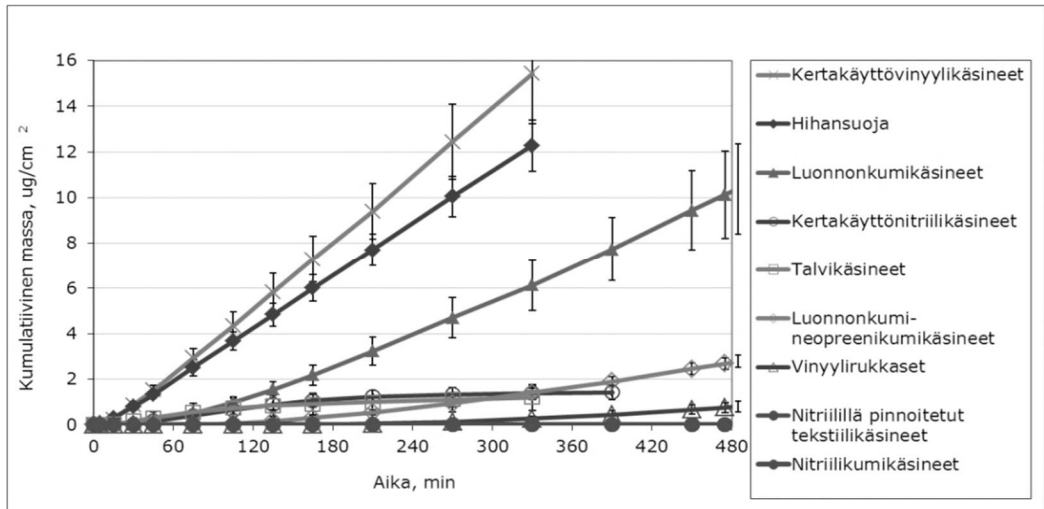
Kertakäyttöiset nitrilikumikäsineet ja talvikäsineet kovettuivat voimakkaasti testikemikaalin vaikutuksesta. Tämä näkyy myös läpäisy nopeuden ja kumulatiivisen massan tuloksissa. Läpäisy kasvaa ensin noin nopeuteen $0,01 \mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$, mutta alkaa hidastua noin 40 testiminuutin jälkeen ja lopulta lähes loppuu. Kuuden tunnin testin jälkeen talvikäsineiden läpäisy nopeus on noin $0,002 \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ ja kertakäyttöisten nitrilikumikäsineiden läpäisy ei enää havaita. Kertakäyttöiset nitrilikumikäsineet myös turposivat voimakkaasti. Kertakäyttöisten nitrilikumikäsineiden läpäisy aika oli 121 min ja talvikäsineiden 103 min.

Paksut PVC-rukkaset kovettuivat testissä. Läpäisy alkoi noin 2,5 tuntia testin alun jälkeen ja läpäisy nopeus oli noin $0,005 \mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ testin lopussa. Testi tehtiin kolmena rinnakkaisena määrittämisnä ja yksi käsine pala läpäisi MDI:ia $1,0 \mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$, kun testin alusta oli kulunut 8 tuntia eli 480 minuuttia, mikä oli testin tulos.

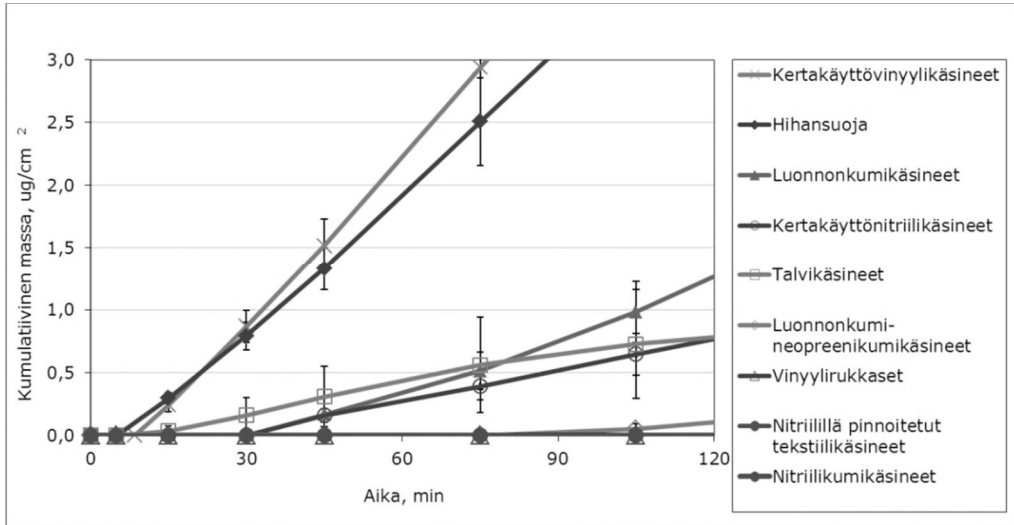
Nitrilikumista valmistettujen kemikaalinsuojakäsineiden ja nitrilikumipinnoitettujen tekstiilikäsineiden materiaalit olivat ainoita, joiden läpäisyä ei havaittu testissä lainkaan. Kuitenkin myös nämä materiaalit turposivat ja kovettuivat.



Kuva 20. Työ- ja suojavaatteiden ja käsieneiden MDI:n kemikaaliläpäisevyys mitattuna permeaatiotestillä ja ilmaistuna läpäisy nopeutena $\mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ ajan suhteen. Läpäisy nopeudet ovat kolmen tuloksen keskiarvo. Kuvassa on myös kolmen tuloksen keskihajonnat.



Kuva 21: Työ- ja suojavaatteiden ja käsieneiden MDI:n kemikaaliläpäisevyys mitattuna permeaatiotestillä ja ilmaistuna kumulatiivisena massana ajan suhteen.



Kuva 22: Suurennos edellisestä kuvasta. Työ- ja suojavaatteiden ja käsineiden MDI:n kemikaaliläpäisevyys mitattuna permeaatiotestillä ja ilmaistuna kumulatiivisena massana ajan suhteen.

4.4.2 Penetraatio

Tutkituista käsinemateriaaleista ainoastaan nahkakäsine ja luonnonkumikäsine läpäisivät mitattavia määriä MDI:ta ja erityisesti testiajan ollessa 20 min. Luonnonkumikäsineen 20 min. testissä kolmen rinnakkaismäärityksen hajonta oli suuri suhteellisen standardipoikkeaman ollessa reilusti yli 100 %. Nahkakäsineen 5 min. testauksessa hajonta oli n. 90 %. Myös pölytiivis hihansuojus läpäisi pieniä määriä MDI:tä, 0,003 – 0,006 µg/cm², mutta vasta pidemmässä testiajassa, 20 min testissä.

Kahden tutkitun vaatet materiaalin (tiivis työvaate ja T-paita) läpäisy oli tasolla 500 µg/cm², kun yksikomponentti PMDI oli testiaineena. MDI-polyoli-seoksella läpäisy oli pienempi, 134-321 µg/cm². Kolmen määrityksen keskiarvotulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 3: Testatut materiaalit, MDI-permeaation läpäisyajat, materiaalipaksuudet ja neliömassat. Läpäisy aika määritettiin testin alusta ajankohtaan, joilloin läpäisy $1 \mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$ ylittyi. Kolmesta rinnakkaisesta läpäisyajasta on ilmoitettu lyhyin. Lisäksi MDI:n permeaatio ja penetraatio 20 minutissa. Permeaatiotestit tehtiin MDI-kovettimella ja penetraatiotesti kovettimen ja hartsin seoksella.

Testatut materiaalit	Paksuus	Neliömassa	Läpäisy aika	Permeaatio (20 min)	Penetraatio (20 min)
	mm	g/m ²	min	μg/cm ²	μg/cm ²
Työvaatekangas	-	-	-	-	185
T-paitakangas	-	-	-	-	134
Nahkakäsine	-	-	-	-	< 0,002
Kertakäyttöinen vinyylikä- sine	0,07	93	34	0,5	< 0,002
Hihasuoja	0,22	58	33	0,5	0,003
Luonnonkumikä- sine	0,53	433	95	*	0,12
Kertakäyttöinen nitriliku- mikäsine	0,10	103	121	*	< 0,001
Talvikäsine	0,84*	544	103	0,08	< 0,001
Neopreeni- luonnonkumikä- sine	0,78	746	266	*	-
PVC-rukkanen	1,66*	1432	480	*	-
Nitrilillä pinnoitettu neule- käsine	0,80*	507	> 480	*	-
Nitrilikumikä- sineet	0,96*	578	> 480	*	-

* ei havaittu läpäisyä

- ei tutkittu

Taulukko 4: Vaatteiden ja käsineiden MDI:n kemikaaliläpäisevyys mitattuna penetraatiotestillä kahdella eri testijalla sekä hitaasti kovettuvilla 1-komp PMDI:lla että nopeasti kovettuvilla MDI-raaka-aineseoksella. Läpäisevyys on ilmaistu yksikössä $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Nro	Materiaali*	Testi-seos	MDI läpäisevyys ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
			5 min	20 min
1	Hihasuojus, pölytiivis vaate	1. hitaasti kovettava 1-komp. PMDI 2. nopeasti kovettava MDI-polyoli seos	< 0,001 < 0,001	0,0064 0,0029
2	Luonnonkumi-käsine	1. hitaasti kovettava 1-komp. PMDI 2. nopeasti kovettava MDI-polyoli seos	< 0,002 0,007	0,044 0,12
10	Kertakäyttöinen vinyyliekäsine	1. hitaasti kovettava 1-komp. PMDI 2. nopeasti kovettava MDI-polyoli seos	< 0,002 < 0,002	< 0,002 < 0,002
11	Talvikäsineet	1. hitaasti kovettava 1-komp. PMDI 2. nopeasti kovettava MDI-polyoli seos	< 0,001 < 0,001	< 0,001 < 0,001
18	Kertakäyttöinen nitrilikumiekäsine	1. hitaasti kovettava 1-komp. PMDI 2. nopeasti kovettava MDI-polyoli seos	< 0,001 < 0,001	< 0,001 < 0,001
23	Nahkakäsine	1. hitaasti kovettava 1-komp. PMDI 2. nopeasti kovettava MDI-polyoli seos	0,0039 < 0,002	0,011 < 0,002
24	Työvaatekangas	1. hitaasti kovettava 1-komp. PMDI 2. nopeasti kovettava MDI-polyoli seos	577 286	512 185
25	T-paitakangas	1. hitaasti kovettava 1-komp. PMDI 2. nopeasti kovettava MDI-polyoli seos	471 176	477 134

*Materiaalit on tarkemmin kuvattu taulukossa 1

4.5 Kyselyn oirekuvaukset

Oirekyselylomakkeen sai yhteensä 24 työntekijää, joista 14 (58%) palautti lomakkeen postitse. Vastanneista seitsemän (7) ei ilmoittanut hengitystie- eikä ihottumaoireita. Vastanneista kolme (3) ilmoitti lääkärin todenneen heillä astman ja yhdellä (1) astmatutkimukset olivat kesken. Heistä yksi oli ollut ammattiastmaepäilyn vuoksi tutkimuksissa. Lisäksi kolme (3) työntekijää (ei-astmaa sairastavista) ilmoitti jonkinlaisia hengitystieoireita. Yhteensä kolme (3) työntekijää ilmoitti ihottumaoireita. Taulukossa 5 on yhteenveto ilmoitetuista oireista.

Osa työntekijöistä, jotka ilmoittivat kyselylomakkeessa hengitystie- tai ihottumaoireita sai tutkimuslääkärin arvion ja puhelimitse toteutetun tarkennetun haastattelun perusteella ohjauksen hakeutua jatkotutkimuksiin.

Taulukko 5: Yhteenveto ilmoitetuista oireista

	astma diagnosoitu	hengitystieoireita töissä	hengitystieoireita vapaa-aikana	ihottumaoireita työhön liittyen	Ihottumaoireita muulloin
Oireiset työntekijät (n=7)					
1	+ *	+	+	-	+
2	+	-	+	-	-
3	+	-	+	-	-
4	- **	+	+	-	-
5	-	+	+	-	+
6	-	+	+	-	+
7	-	+	-	-	-
Oireettomat työntekijät (n=7)					
8-14	-	-	-	-	-

* epäilty ammattiastmaa

** astmatutkimukset kesken

5 TULOSTEN TARKASTELU

5.1 Havaitut ongelmat työmenetelmissä ja suojaautumisessa

Yleinen havainto tutkimuksen työkohteissa oli, että vaara kemikaalin imeytymisestä vaateen läpi oli jäänyt huomiotta työntekijöiltä ja -antajilta. Jos vaara oli havaittu, ei ollut ryhdytty toimenpiteisiin sen vähentämiseksi, kuten roiskimisvaaran minimoiminen sekoitusvaiheessa. Työpaikoilla ei ollut reagoitu, vaikka roiskimisen jäljet selvästi näkyivät vaatteissa. Tosin kaikissa työkohteissa ei tutkijaryhmä havainnut erityistä vaaraa kemikaalin roiskumisesta vaatteille. Näin oli ikkunoiden tiivistämisessä ja 1-komponenttiliiman levityksessä ohuen listan päälle. Roiskumisvaara muissa kohteissa vaihteli vähäisestä jatkuvasti esiintyvään vaaraan. Yleisesti roiskeiden tuottajaksi todettiin liian pieni sekoitusastia suhteessa raaka-ainemäärään.

Tietämättömyys eri käsineityyppien soveltuvuudesta erilaisiin MDI-töihin oli suuri. Neljässä työtilanteessa työntekijä käsitteli ihoa herkistävää kemikaalia paljain käsin ja 12 työntekijällä oli jotkin muut käsineet kuin kemikaalinsuojakäsineet. Edes vahinkotilanteisiin ei ollut kaikilla työpaikoilla varauduttu kemikaalinsuojakäsineiden hankinnalla. Tutkitut kemikaalinsuojakäsineet suojaavat MDI:lta 121 min – 8 h (taulukko 3, läpäisyajat).

Kun näkyvästi tahriintuneet kemikaalinsuojakäsineet eivät olleet käytössä, työntekijät eivät havainneet, että käytettyjä käsineitä ei saisi käsitellä ulkopinnalta käsin ja säilyttää taskussa.

Useissa työkohteissa oli havaittavissa, että työvaatteet kontaminoituvat sekoitetulla polyuretaanimassalla jatkuvasti (kuva 13). Yleensä kyse oli vähäisistä roiskeista, joita tuli usein. Penetraatiotestillä totesimme, että suojavaatteelle roiskuneesta MDI-kovettimesta voi tulla vaateen sisäpuolelle noin 7 %. Juuri sekoitetuista polyuretaaniroiskeista vaateen läpi voi tulla 4 %. Tämä on ihon herkistymisriskin kannalta liikaa (kappale 5.4). Suojaimien tarvetta korostaa, että noin 30 % työkohteista työskenneltiin lyhythihaisissa asuissa. Vain yhdessä työpaikassa oli käytössä käsivarsisuoja työntekijän enemmän altistuvassa kädessä. Missään ei oltu tietoisia siitä, että käyttämällä esiliinaa, työvaatteiden kangaspinta säästyisi hyvin roiskeilta.

Työvaatteiden pesua ja vaihtoa ei oltu työpaikoilla pohdittu siltä kannalta lainkaan, että työvaatteeseen imeytyy MDI:ia. Pesu voi poistaa MDI:ia vaatteelta. Polyuretaanimassa kovettuu muoviksi seuraavaan työpäivään mennessä. Altistuminen vaateen läpi voi olla merkittävää, eikä sitä voida vähentää kuin laittamalla vaate pesuun tai hävittämällä heti työvaateen likaannuttua näillä kemikaaleilla. Ennen muuta työvaateen likaantuminen MDI:lla ja polyuretaanimassalla tulisi estää parantamalla työmenetelmiä tai käyttämällä hihasuojaimia, esiliinoja tai kemikaalinsuojavaatteita.

Tietoa ja toimenpiteitä tarvitaan siis. Jotta isosyanaattien käsittely tulisi turvallisemmaksi suomalaisilla työpaikoilla, tarvitaan tutkimusten lisäksi toimenpiteitä viemään tietoa käytäntöön. Ruotsissa ja Tanskassa on isosyanaatteja käsittelevien työntekijöiden pakollista

käydä puolen tai päivän mittainen työturvallisuuskurssi, jolla käsitellään kertamuovikemikaalien (mm. polyuretaanit) aiheuttamia vaaroja ja riskejä sekä niiden torjuntaa. Tämä vaatisi Suomessa muutoksia lainsäädäntöön. Toisaalta ei ole tietoja siitä, miten pakollinen koulutus on vaikuttanut ammattitautitapausten määrään.

5.2 Ihoaltistuminen

Esikäyntien yhteydessä määritetyt MDI-pitoisuudet käsien iholta vaihtelivat suuresti (kuvat 16 ja 17). Suurin osa työntekijöistä suojasi käden ihoa hyvin erilaisilla käsineillä. Käytössä olleet käsinetyypit olivat hyvin erilaisia, puuvillanäppyläkäsineistä paksuihin PVC-rukkasiin (liite 2). Vain kolme teki jatkuvasti uretaanityötä paljain käsin. Heidän iholtaan löytyi odotetusti eniten MDI:ta, yli $0,5 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$ ainakin yhdessä ihon kohdassa joka työntekijällä. Muutamalla oli paljasta ihoa näkyvissä ranteissa tai käsivarsissa. Johtuuko iholta mitattu määrä siitä, että käsine oli läpäissyt MDI:ta työnteon aikana, vai oliko se tarttunut siihen käsineiden ja työkalujen käsittelyssä, on vaikea päätellä. Ainakin sormenpäissä mitatut pienet MDI-määrät ovat voineet tarttua ihoon käsineen riisumisvaiheessa tai kosketettaessa MDI-lla saastuneita pintoja ja työkaluja. Ihotulosten tarkastelussa on myös huomioitava, että tulokset ovat pistekoeluonteisia ja edustavat juuri näytteenotto-päivänä vallitsevaa tilannetta työnteossa ja käsineiden riisumisvaiheessa.

Valimotyöntekijöiden tutkimuksessa Ruotsissa samalla teippimenetelmällä mitatut MDI-pitoisuudet kädestä olivat pienempiä kuin tässä tutkimuksessa mitatut (Liljelind ym 2010). Kaikki tulokset olivat alle $0,6 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$. Parilta työntekijältä mitattiin suurimmat pitoisuudet kasvoilta ja nilkasta ($1-2,3 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$). Muilla altistuminen oli suurimmillaan käsien osalta. On siis hyvä muistaa, että suojaamattomat kasvit voivat altistua huomattavasti sekä roiskeille että likaantuneilla käsineillä vahingossa ihoa koskettaessa. Nilkkaan eivät välttämättä ole suojattuja. Testattu työvaatekangas läpäisi hyvin MDI:ta penetraatiotestissä (taulukko 4).

Teippitulosten luotettavuutta varmistettiin tekemällä kolme peräkkäistä teippausta samasta ihokohdasta. Näytteenottoon liittyi välillä iholta irtisaamisongelmia, lähinnä suurien määrien osalta, joten pienemmät ihon altistumistulokset ovat yleensä luotettavampia kuin suuret tulokset. Tulokset yli $1 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$ ovat todennäköisesti liian pieniä. Näytteenottotilaisuudessa teippipala liimautui usein kiinni ihoon ja kolmaskin teippi samasta kohdasta sisälsi suuria määriä MDI:ta. Pienten määrien osalta ($1 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$ tai alle) kolme peräkkäistä teippausta samasta ihokohdasta riitti saamaan kvantitatiivisen tuloksen. Menetelmä on työläs ja hankala käyttää rutiinipalvelussa ja sen takia soveltuu parhaiten tutkimuskäytäntöön.

Iholle joutuneen MDI:n aiheuttama terveysvaara on tärkeä voida arvioida ja luokitella, koska sen mukaan päätetään, edellyttävätkö mittaustulokset torjuntatoimenpiteitä vai ei. MDI on luokiteltu myös ihoa herkistäväksi aineeksi (vaaralause R43/H317) ja sen seuraukset määritellään haitalliseksi BS 18004 standardin mukaan. Jos altistus on satunnainen, riski on luokiteltu vähäiseksi eikä edellytä toimenpiteitä, ainoastaan seurantaa. Jos riski luokitellaan kohtalaiseksi tai merkittäväksi, se edellyttää aina torjuntatoimenpiteitä. Teippitulosten mukaan mitataan aina pieniä tai hyvin pieniä määriä MDI:tä käsineiden alla

olevalta käden iholta (kuvat 16 ja 17). Tällaiset määrät (alle $0,3 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$) ovat vaikeasti vältettävissä, vaikka olisi tehokkaasti suojaavat käsineet käytössä. Ne voivat päästä iholle käsineen riisumisvaiheessa tai sitten, että kosketaan satunnaisesti kontaminoituneita pintoja. Tämän riskiluokan yläraja (vastaa $0,03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) on yli 25 000-kertainen verrattuna siihen määrään, mikä on herkistänyt kaksi ruotsalaista koehenkilöä ihon läpäisytestissä (Hamada ym. 2011), eikä ole odotettavissa, että MDI:tä löytyisi kovin laajalta ihoalueelta, joten turvallisuuskerroin on riittävän iso jotta riski voidaan luokitella vähäiseksi.

Kun teippitulos ylittää rajan $0,3 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$, on hyvin vaikea päättää, onko riski kohtalainen vai merkittävä, koska teippimenetelmä ei ole kvantitatiivinen, kun mittaustulos ylittää $1 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$, ja tulos voi olla sattumanvarainen. Esimerkiksi ikkunoiden tiivistystöissä ihokontakti uretaanivaahtoon, sekä levityksessä että vastakovettuneeseen uretaaniin oli yleistä, koska suojakäsineitä ei käytetty. Tämä näkyi myös iholta otetuista teippinäytteistä. MDI:n määrä iholla oli ainakin yhdessä mittauskohdassa yli $0,5 \mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$. Vaikka riski voidaan luokitella kohtalaiseksi, silti suositus on, että ryhdytään käyttämään suojakäsineitä mahdollisimman pian eikä joskus tulevaisuudessa.

Roiskimistilanteissa riski pitää luokitella merkittäväksi, vaikka altistus olisi satunnainen, koska roisketilanteissa saa helposti suuria MDI-määriä iholle. Oletettakoon, että yhden roiskepisaran koko on noin $10 \mu\text{l}$. Sellaisessa nestepisarassa on 2-6 mg vapaita MDI-monomeereja. Jos roiskepisara peittää yhden cm^2 ihoa, pitoisuudeksi iholla saadaan $2-6 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Kun roiskepisaroita on monta, ihon herkistymisen mahdollisuus kasvaa, koska herkistävän MDI:n määrä yhdessä pisarassa on paljon suurempi kuin se määrä, mikä on herkistänyt Hamadan ym. ihon läpäisevyys tutkimuksessa (2011). Tämä koskee erityisesti tilanteita, missä MDI-koveteosa tai yksikomponentti PMDI voi roiskua iholle ennen sekoitusta hartsiosaan eli massaan. Nämä PMDI-roiskeet kovettuvat hyvin hitaasti iholla, mikä tarkoittaa, että adsorboituva MDI-määrä pysyy samana, kunnes roiskeet on pesty pois.

5.3 Ihoaltistumisen osuus kokonaisaltistumisesta

Mitatut keskimääräiset virtsan MDA-pitoisuudet eivät osoittaneet työviikon aikana kumuloitumista elimistöön ja lisäksi aikaisemmissa tutkimuksissa käytetty altistumattomien viiteraja $0,2 \mu\text{mol}/\text{mol}$ kreatiniiniä ylittyi vain muutamassa tapauksessa. Tämä viittaa siihen, että kokonaisaltistuminen MDI:lle oli vähäistä (kuva 18).

Keskimääräisistä eritytuloksista (kuva 19) nähdään pieni ero ilman hengityssuojaimia ja hengityssuojainten kanssa työskennelleillä. Lisäksi vapaa-aikana mitattujen ja hengityssuojainta käyttävien työntekijöiden eritysten välillä oli pieni ero. Mielenkiintoista oli huomata suojainta käyttävien ja ilman suojainta toimineiden työntekijöiden MDA-erityksen eron pienenevän seuraavan aamun näytteessä olemattomaksi tai kääntyvän jopa niin, että hengityksensuojainta käyttävällä on hieman suurempi keskimääräinen pitoisuus. Tämä voisi merkitä sitä, että hengitystiealtistumisen tuottama erityys on nähtävissä heti altistumisen jälkeen, mutta ihoaltistumisen tuottama erityspiikki tulee hieman myöhemmin vasta seuraavana aamuna. On yleisesti tiedettyä, että ihoaltistumisen aiheuttama muutos näkyy hitaammin kohonneena aineenvaihduntatuotteen erityksenä kuin hengitysteitse saadun altistumisen jälkeen (Laitinen ym. 2012).

Jos oletamme, että hengityksensuojain on pidättänyt lähes kaiken MDI:n niin silti työntekijöiden virtsasta löytyi MDA:ta, jonka pitoisuus oli korkeampi kuin vapaalla altistevapaassa ympäristössä mitattu MDA-eritys. Teoreettisesti ajateltuna näin ollen ihoaltistumisella näyttäisi olevan merkittävä osuus kokonaisaltistumisesta näin pi enillä MDI-kokonaisaltistumistasoilla. Johtopäätöksissä on kuitenkin syytä olla varovainen, koska mitattujen työntekijöiden määrä oli pieni ja mitatut altistumistasot olivat hyvin pieniä ja lähellä menetelmän määritysrajaa. Toisaalta tulokset viittaavat myös siihen, että altistumattomien viiteraja, 0,2 $\mu\text{mol MDA} / \text{mol kreatiniiniä}$, voi olla liian korkea. Viiterajan laskeminen edellyttää, että saadaan käyttöön tällä pitoisuustasolla luotettavasti toimiva määrittämenetelmä, missä häiriötekijät on minimoitu.

Samassa mittaustilanteessa iholta otettujen teippinäytteiden tulokset olivat myös hyvin pieniä, yhtä tulosta lukuun ottamatta alle 0,2 $\mu\text{g}/10 \text{ cm}^2$ (taulukko 2.), mikä myös tukee johtopäätöstä, että ihoaltistuminen oli niin vähäistä ettei sitä voinut näkyä virtsan tuloksissa. Ihon altistuminen oli selvästi vähentynyt verrattuna ensimmäisen ihon mittauskierroksen tuloksiin. Työntekijät olivat todennäköisesti parantaneet työtapoja, koska olivat tietoisia siitä, että uusintamittaus tehtiin sen takia, että heiltä oli todettu korkeimmat määrät iholla kaikista koehenkilöistä.

Parin muun tutkimuksen mukaan vain pieni osa iholle laitetusta isosta MDI-annoksesta imeytyy ihon läpi. Rottakokeessa vain n. 1 % MDI:stä imeytyi (Hoffman ym. 2010). Ihmiskokeessa eri analyysimenetelmällä määritettynä absorboitui enintään 30 % (Hamada ym. 2011). Näissä tutkimuksissa ei tehty virtsan MDA määrityksiä.

Tutkimushypoteesina oli että, jotta ihon kautta tapahtuva altistuminen voisi aiheuttaa hengitysteiden herkistymistä, iholle joutuneen MDI:n tulee imeytyä elimistöön ja erittyä virtsaan, mistä se on määritettävissä MDA:na. Hengitystiealtistuminen minimoitiin antamalla työntekijöille hengityksensuojaimia uretaanityönteon ajaksi. Valitettavasti samalla väheni MDI:lle vapaan ihon pinta-ala, kun kasvojen ihon kautta ei voitu altistua. Koska eettisistä syistä ei voi pyytää työntekijöitä tekemään MDI-työtä ilman ihonsuojausta, on käytännössä hyvin vaikea osoittaa yhteyden iholla olevan MDI-määrän ja virtsasta löytyvän MDA-määrän välillä. Hyvin herkkä menetelmä, jolla voi tehdä luotettavat MDA-määritykset myös alle nykyisen viiteraja-arvon, voisi edesauttaa sellaista selvitystä. Vahinkotilanteissa iholle voi joutua huomattavan suuri määrä isosyanaatteja, jolloin systemisesti välittyvät vaikutukset ovat mahdollisia.

5.4 Suojamateriaalien läpäisevyytestit

Ruotsissa tehdyssä ihon läpäisevyystudkimuksessa (Hamada ym. 2011) laitettiin MDI:ta vaseliinissa kahden henkilön 13-31 cm^2 iho-alueelle noin 800 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (vastaa 8 $\text{mg}/10 \text{ cm}^2$). Molemmat koehenkilöt herkistyivät ja saivat viivästyneen allergisen ihoreaktion testin yhteydessä. Tavallisessa epikutaanitestissä tutkitaan ihon herkistymistä MDI:lle käyttämällä noin 320 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ MDI:tä pienelle, n. 0,5 cm^2 ihoalueelle. Tällaisella pitoisuudella ja kokonaisannoksella pystytään yleensä tunnistamaan herkistyneet henkilöt pitäen samalla testiherkistymisriski mahdollisimman pienenä. Kaiken kaikkiaan ihon herkistymisriskiin vaikuttaa moni asia, kuten aineen määrä/pinta-ala sekä kokonaisannos (pitoi-

suus/pinta-ala x altistunut pinta-ala), kontaktiaika, toistuvuus, ihon kunto ja muut samanaikaiset ihoa ärsyttävät tekijät. Jos ruotsalaisessa tutkimuksessa todetun herkistävän pinta-alapitoisuuden turvallisuuskertoimeksi valitaan 800, saadaan laskennalliseksi turvallisuusrajaksi n. $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, mitä sovelletaan tämän tutkimuksen läpäisytestitulosten tulkinnaissa. Tällaista laskennallista turvarajaa voidaan käyttää esimerkiksi läpäisevyystestitulosten tulkinnaissa ja eri materiaalien vertailussa. Sillä ei kuitenkaan voida täysin poissulkea ihon herkistymisen mahdollisuutta. Permeaatiotesteissä on kuitenkin jonkinlaista rajaa käytettävä, sillä koska kemiallisilla menetelmillä on aina määritysraja, jolla mittaus pystytään luotettavasti tekemään.

Permeaatiotesti on tällä hetkellä vallitseva tapa mitata suojainmateriaalien suojauskykyä kemikaaleja vastaan (EN 374-3:2004). Mittatilaustyönä teetetty permeaatiotestivälineistö kuitenkin vaurioituisi käyttökelvottomaksi, jos niihin laitettaisiin kovettuvaa olevaa polyuretaanimassaa. Pelkän MDI-läpäisyn mittaaminen taas antaa väärän kuvan suojaimien suojaavuudesta, kun altisteena on sekoitettu polyuretaanimassa. Huokoisia materiaaleja ei voi testata permeaatiotestillä. Permeaatiotesti vaatii rinnalleen toisen testimenetelmän, jonka kehitimme tässä tutkimuksessa.

Sekä permeaatio- että penetraatiotesteillä saadut MDI tulokset 20 min läpäisyssä jäivät kaikille materiaaleille selvästi alle $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (taulukko 3). Nitriilikumikäsineellä ei havaittu läpäisyä kummallakaan menetelmällä. Permeaatiotestillä saatiin suurempia tuloksia kaikille materiaaleille paitsi luonnonkumikäsineelle, jonka penetraatiotulos oli keskimäärin $0,12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Permeaatiotestillä ei havaittu läpäisyä tälle materiaalille. Testikemikaalina oli penetraatiotestissä nopeasti kovettava MDI-kovetin ja polyolihartsin seos (MDI monomeerimäärä sekoitusvaiheessa 23 %) ja permeaatiotestissä vain sama kovetin, missä MDI monomeerimäärä oli kolminkertainen, eli 73 %. Penetraatiotestissä kemikaalimäärä, jonka teippi pystyy imemään sisäänsä, on huomattavasti pienempi kuin käyttämämme permeaatiotestin keräysaine: 33 ml 1-prosenttista etikkahappoa vedessä. Tätä taustaa varten menetelmien suuret tuloserot olivat odotettavissa. Penetraatiotestin imeytymistapahuma vastaa paremmin sitä mitä tapahtuu iholla. Kumikäsineen penetraatiotulosten hajonta oli suuri, ja yksi selitys tuloseroihin voi olla huokosten epätasainen esiintyminen kumimateriaalissa.

Menetelmävertailussa voi hyödyntää ainoastaan hihansuojauksen tulokset. Tässä tapauksessa permeaation antama tulos oli n. 200 kertaa suurempi kuin penetraation antama tulos. Testivertailu pitäisi toistaa materiaaleilla, joilla saadaan mitattavia tuloksia molemmilla menetelmillä, jotta voitaisiin vetää johtopäätöksiä siitä, ovatko menetelmillä saadut testitulokset vertailukelpoisia vai ei.

Permeaatiotesteissä läpäisy mitataan kolmen eri koepalan läpi eli kolmena rinnakkaisena. Testeissä on mahdollista, että 1-2 rinnakaistestissä ei läpäisy ylitä läpäisyn mittana käytettyä raja-arvoa, kun se 1-2 testissä ylittyy. Näin kävi tässä tutkimuksessa PVC-rukkasten permeaatiotestissä. Tällöin läpäisyajalle on mahdotonta määrittää läpäisyajan keskiarvoa ja hajontaa kolmelle rinnakkaisarvolle. Kun myös työntekijöiden turvallisuuden kannalta on järkevää valita tulokseksi lyhyin läpäisy aika kolmesta, päätettiin näin tehdä. Tämä menettely on voimassa myös nykyisessä eurooppalaisen standardin mukaisessa testimenetelmässä (EN 374-3:2004).

Euroopassa kemikaalinsuojakäsineiden läpäisyn mittana käytetään läpäisyaikaa (EN 374-3:2004), joka on aika testin alusta kemikaaliläpäisynopeuden $1,0 \mu\text{g} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ havaitsemiseen. Tarkastelemalla läpäisynopeuden profiileja tämän tutkimuksen läpäisynopeuksia esittävässä kuvassa 20, voidaan arvioida, että ääritilanteessa läpäisy voisi siis alkaa aivan testin alussa ja jatkua 8 tuntia lähes tuolla mainitulla nopeudella. Tämä johtaisi tilanteeseen, jossa käsineen läpi voisi tulla kemikaalia noin $400 \mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$, joka on puolet Ruotsissa tehdyn, herkistäneen iholäpäisevyydestin pitoisuudesta (Hamada ym. 2011). Ihotestit tehdään yleensä vain kerran tai kahdesti ja hyvin pienelle ihoalueelle. Työssä altistuminen voi olla jatkuvaa tai usein toistuvaa ja altistuvaa pinta-alaa ei ole aina rajoitettu. Nykyinen kemikaaliläpäisevyyden mittaamiseen sovelletun standardin läpäisyajan mittaukseen käytetty läpäisynopeus ei siis ole riittävän pieni. Herkistävien tai vakavia vaikutuksia aiheuttavien kemikaalien suojainläpäisevyyden mittaamiseksi tarvittaisiin oma standardinsa. Tämän kappaleen 5.4 alun mukaisesti päätimme valita läpäisevyyden $1,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ raja-arvoksi, jonka ylittymisestä permeaatiotestissä määritetään läpäisy aika.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työpaikkakäyntien havainnoilla selvisi, missä vaiheessa voi syntyä paljon MDI:lle altistavia roiskeita, ja miten niitä voitaisiin vähentää. Huomattava roiskeiden tuottaja on liian pieni sekoitusastia suhteessa raaka-ainemäärään. Lisäksi tulisi tunnistaa kovettumassa oleva polyuretaani altistumislähteenä esimerkiksi syöttöputkissa ja ikkunatiivisteissä.

Tietämättömyys eri käsinetyyppien ja työvaatteiden soveltuvuudesta erilaisiin MDI-töihin oli suuri. Huomattavan parannus tilanteeseen olisi, että työpaikalla tunnettaisiin kemikalleilta suojaavat suojaimet ja käytettäisiin niitä. Erityisesti suojautuminen voi parantua, kun tieto kehitettyjen testimenetelmien soveltuvuudesta testata hyvin erilaisten materiaalien pientä MDI-läpäisyä leviää ja työpaikat alkavat vaatia suojain- ja työtehtäväkohtaisia suosituksia suojainmyyjiltä.

Esikäynneillä mitattiin suurempia MDI-pitoisuuksia iholta kuin uusintamittauskäynnillä, vaikka mittaus- ja työolosuhteet pyrittiin pitämään samoina. Syynä oli todennäköisesti lisääntynyt tietoisuus altistumisesta ja MDI:n aiheuttamista vaaroista.

Viitteitä siihen, että iho olisi uusi altistumisreitti isosyanaatti-astman synnyssä, ei saatu käytetyllä tutkimusmenetelmällä, koska iholle joutunut MDI-määrä oli niin vähäinen, että sen ainevaihduntatuotteen erityis virtsaan oli enimmillään altistumattomien nykyisellä viiterajalla 0,2 μmol MDA /mol kreatiniiniä. Käytännössä on hyvin vaikea osoittaa yhteyden iholla olevan MDI-määrän ja virtsasta löytyvän MDA-määrän välillä. Hyvin herkkä menetelmä, jolla voi tehdä luotettavat MDA-määritykset virtsasta myös alle nykyisen viiteraja-arvon, voisi edesauttaa sellaista selvitystä. Ihoaltistumisen aiheuttama astmariski on vaikea tutkia ihmisaineistoissa, sillä se edellyttäisi koehenkilöiden altistamista tietoisesti isosyanaateille mikä olisi eettisesti erittäin kyseenalaista.

Käytetty teippimenetelmä ihon altistumisen mittaamiseksi on työläs ja hankala käyttää kenttäoloissa ja soveltuu parhaiten tutkimusmenetelmäksi. Suojakäsineet valitaan ensisijaisesti kehitetyillä läpäisytesteillä saatujen tulosten perusteella eikä teippitulosten perusteella. Teippitulokset voi antaa viitteitä siitä, onko käsineen käyttötavoissa parantamisen varaa vähentämään ihon altistumista, esim. riisumistekniikassa.

Tutkituista suojaimista saatiin uutta tietoa siitä, mitä suojainta voidaan työssä turvallisesti käyttää ja kuinka kauan tiettyssä työtehtävässä. Erilaisten käsineiden valintamahdollisuudet näyttävät moninaisilta verrattuna aikaisempaan tietoon, jonka mukaan oli tarjolla vain 2-3 turvallista ja kallista vaihtoehtoa. Huomio on kiinnitettävä riittävän pitkiin läpäisyaikoihin työtehtävän kannalta. Työvaatteiden läpi altistumisen mahdollisuus on suuri.

Tutkimuksen tuloksena on saatu kaksi toimivaa läpäisytestimenetelmää, sekä permeaatio- että penetraatiomenetelmä, jotka täydentävät toisiaan ja joilla voidaan selvittää tavallisten työvälineiden ja suojavaatteiden läpäisyajoja eri muodossa olevalle MDI-raaka-aineelle. Testitulosten perusteella voidaan antaa suosituksia suojavaatetusten käyttöajasta, käytötavasta ja vaihtoiheydestä MDI-uretaanityössä. Uusista menetelmistä penetraatiomenetelmällä voidaan testata suojainmateriaalien suojauskykyä entistä lähempänä todellisia käyttöolosuhteita ja testattavina suojainmateriaaleina voidaan käyttää myös

huokoisia materiaaleja. Yleisesti hyväksytty permeaatiomenetelmä on säädetty mittaamaan MDI-läpäisevyyttä ihoherkistymisen estämisen kannalta relevantilla tavalla.

Tutkimuksen pohjata pystytään antamaan useita altistumista vähentäviä suosituksia ja työhjeita, jotka on esitetty luvussa 7.

7 SUOSITUKSET

Tärkein suositus on, että tutkimustiedot on saatava sovellettua hyötykäyttöön työpaikoilla. Koulutus ja tiedotus ovat tärkeitä keinoja nostamaan tietoisuutta herkistymisvaaroista ja niiden torjunnasta, mutta ei välttämättä riittäviä saamaan aikaan pysyviä muutoksia työpaikoilla. Hyödyntämällä erityisesti kemikaalimyyjien ja suojainmyyjien tiedonvälittäjinä voisi saada aikaan muutoksia kohti turvallisempia työoloja MDI-työssä, koska vain heillä on suoria ja kattavia kontakteja kaikenkokoisiin työpaikkoihin.

7.1 Biomonitorointi

Tulokset viittaavat siihen, että MDI-ihoaltistumista kuvaava biomonitorointinäyte tulisi ottaa vasta seuraavana aamuna ja jos halutaan arvioida ensisijaisesti hengitystiealtistumista olisi biomonitorointinäyte otettava heti altistumisen jälkeen.

7.2 Käsien pesu ja ihon kunto

Polyuretaani on hyvin vaikea poistaa iholta. Siksi kaikissa työvaiheissa, joissa voi olla kosketus MDI:hin tai kovettumassa olevaan polyuretaanimassaan, on suojauksen oltava sellainen, että iho ei tahriinnu. Liuottimilla pesu on haitallista. Liuottimet, esimerkiksi asetoni ja etyyliasetatti kuivattavat ihoa, mikä aiheuttaa ärsytyskosketusihottuman vaaraa ja heikentää ihon luontaisia suojaominaisuuksia muita vaaroja vastaan. Käsienpesusuositukset, jotka perustuvat tehostettuun vesipesuun, soveltuvat poistamaan iholta puhtaan MDI-kovetteen ja muut nestemäiset roiskeet. Kovettunut uretaani vaatii käytännössä mekaanista poistoa, mikä vahingoittaa ihoa.

Tiiviiden, hautovien käsineiden käyttäjien ihon kunto joutuu koviin. Jos ihon kunto on huono jo ennen tiiviiden käsineiden käyttöönottoa, saattaa seurauksena olla ärsytyskosketusihottuma. Suosittelemme työterveyshuollon käyttämistä, kun ihon kunto vaatii huomiota ja myös mahdollisten iho-oireiden ennalta ehkäisyssä.

Ihon hoitoon kannattaa käyttää hajusteettomia perusvoiteita. On suositeltavaa, että työnantaja hankkii tällaisia tuotteita myös työpaikalle työntekijöiden käyttöön.

7.3 Suosituksia suojainmateriaalien valintaan

Arvioimme tässä tutkimuksessa suojainmateriaalien läpäisyajkojen mittaamista varten turvallisuusrajan, joka oli myös mittauksen luotettavuuden kannalta sopiva raja. Käsineitä voi siis käyttää enintään mitatun permeaatioläpäisyajan verran (taulukko 3). Käyttöajan alku on hetki, jolloin käsine ensimmäisen kerran koskettaa kemikaalia ja käyttöajan määrittäminen jatkuu keskeyttämättä käsineen käytöstä poistoon asti, vaikka käsine ei olisi koko

ajan käytössä. Pisin käyttöaika voisi olla 8 tuntia käsineille, joiden läpäisyä emme havainneet (läpäisy aika > 480 min). Suosituksen perusteena on, että kaikki testaamamme käsineet joko vähäisissä määrin läpäisivät MDI:ta tai kosketus siihen kovetti tai turvotti käsineitä. Työvuorojen välin aikana MDI:n imeytyminen suojakäsineeseen jatkuu käsi-
neen pinnalta, vaikka kemikaalikosketus loppuisi.

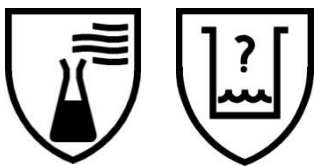
Koska työssä käsineeseen kohdistuu aina mekaanista räsitusta ja polyuretaanin levityslämpötilat ja lämpötila käsineen sisällä ovat korkeampia kuin permeaatiotestissä kannattaa valita käsine, jonka läpäisy aika on selvästi pidempi kuin käytettävä käyttöaika.

Kun työssä on polyuretaanikemikaalien lisäksi muita kemikaaleja, on käsineet valittava nopeimmin läpäisevän kemikaalin mukaan, sillä se myös nopeuttaa muiden läsnä olevien kemikaalien läpäisy nopeutta. Asetonin ja etyyliasetonin kemikaaliläpäisy tietoja on suojainmyyjillä tarjolla runsaasti. Näiltä poolisilta liuottimilta suojaavat hyvin butyylikäsineet sekä tietyt muovilaminaattirakenteiset käsineet MDI:lla testatuista käsinemateriaaleista löytyy tietoa kansainvälisen isosyanaatti-instituutin nettisivuilta (ensimmäinen kirjallisuusviite).

Lisäksi on valittava käsine, joka on mekaanisesti riittävän kestävä työhön. Kemikaalinsuojakäsine ei suojaa riittävästi, jos käsineeseen tulee heikkoja kohtia tai reikiä.

Juuri kovettunut, käsiteltävissä oleva, valmiin näköinen tuote tehdassalissa todennäköisesti kuitenkin vielä sisältää niin paljon vapaata MDI:ia, että suojautuminen vesitiiviillä käsineillä on välttämätöntä. Kemikaalinsuojakäsineet ovat aina vesitiiviitä. Valmiita polyuretaanituotteita pidetään yleensä kuluttajille turvallisina tuotteina.

Haitallisilta kemikaaleilta suojaaviksi käsineiksi saa Suomessa työpaikoilla valita ainoastaan riittävästi suojaavat, käyttäjälle ja työhön sopivat, Valtioneuvoston päätöksen 1406/1993 mukaiset käsineet (VnP 1407/1993). Tällaisissa käsineissä on jompikumpi näistä merkeistä:



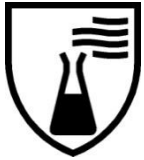
Kuva 23: Kemikaalinsuojakäsineiden piktogrammit

Kemikaalinsuojakäsineen käyttöönotto on vaikeaa, jos iho on hyvin kuiva. Tiiviin käsineen otto jatkuvaan käyttöön saattaa tällöin aiheuttaa ärsytyskosketushottuman vaaran. Käyttöönottoa tulisi edeltää työterveyshuollon ihonhoidon neuvonta ja tarvittaessa ihon kunnon tarkastus.

Sekoitettu polyuretaanimassa kovettuu useimmiten 15 min – parissa tunnissa, joten seuraavana päivänä työasussa enää tuskin on haitallista määrää MDI:ia. Toisin on, jos altistu-

taan pelkälle kovettimelle esimerkiksi aineita annosteltaessa ja ruiskujen hartsiosan tukkeutussa tai vahinkotilanteessa. Tällaisen roiskeen tultua työvaatteelle se pitäisi olla heti vaihdettavissa puhtaaseen. Polyuretaanimassan roiskumisen voi yleensä havaita helposti, mutta MDI saattaa imeytyä vaatteeseen niin, että sitä on vaikea havaita. 1 g MDI:a työvaatteella saattaa merkitä altistumista 70 mg:lle 10 cm² iholla. Tämä on 7000 kertaa liian paljon.

Ensisijassa tulee kehittää vähemmän altistumista aiheuttavia työmenetelmiä. Suojaimia lisättäessä on valittava riskinarvioinnin perusteella, ryhdytäänkö käyttämään koko vartalon suojaavia vaatteita, vai riittäisivätkö esiliinat ja hihansuojat puettuna tavallisen työvaatteen päälle. Monessa alan työpaikassa on varsin lämmin sisäilma, siksi kallistumme jälkimmäisten kannalle. Kemikaalinsuojavaatteiden valinnassa on myös huomioitava, että suojain suojaa juuri käytössä olevalta kemikaalilta. Suojainmyyjiltä voi tiedustella tyyppin 3 osittain vartalon peittäviä kemikaalinsuojavaatteita (esiliinat, hihansuojat ym.). Kemikaaleilta suojaavat suojavaatteet, sekä koko että osan vartaloa peittävät, merkitään tällä merkillä:



Kuva 24: Kemikaalinsuojavaatteiden piktogrammi

Työntekijän turvallisuudesta on ennen muuta huolehdittava turvallisilla työmenetelmin ja mahdollisimman turvallisilla kemikaaleilla. Ihon suojaamisessa kemikaaleilta kuitenkin on välttämätöntä käyttää kemikaalinsuojakäsineitä ja -vaatteita. Esiliinat, hihansuojat ja testaamamme kemikaalinsuojakäsineet ovat kohtuullisen edullisia suojautumisratkaisuja. Hinnaltaan edullisten tuotteiden käyttö mahdollistaa niiden vaihtamisen puhtaisiin usein, mikä todennäköisesti vähentää ihon altistumista likaantuneista suojaimista.

7.4 Käsineiden käyttö, likaisten käsineiden käsittely, työpaikan siisteys ja työvaatteiden puhtaus

Käsineiden riisumistekniikkaan kannattaa kiinnittää huomiota ja harjoitella sitä, niin että se on mahdollisimman vähän altistava. Samoin on huolehdittava siitä, ettei kukaan ilman käsineitä koske MDI-koveteosan saastuttamiin pintoihin ja työkaluihin. Etenkin töiden viimeistelyvaiheessa suojakäsineet usein riisutaan liian aikaisin.

Työntekijöitä on ohjeistettava, että isosyanaattityössä käytettyjä käsineitä tai työkaluja ei saa käsitellä paljain käsin. Isosyanaattipitoisuudet saattavat olla haitallisia, vaikka selvää roisketta ei näykään. Jos käsineitä käytetään useaan kertaan, on erityisesti huolehdittava,

että käsiin ulkopinnalla ei liata työpaikan pintoja eikä omia käsiä. Käytettyjä käsineitä ei saa säilyttää taskuissa eikä niitä saa puristaa nyrkin sisään. Niille on oltava määritelty säilytyspaikka.

Polyuretaanin kertyminen kummuiksi työpaikan lattialle voi aiheuttaa kompastumisen. Lattiat tulisi pitää esteettöminä kompastumisriskin välttämiseksi.

Etenkin kovetinta ja hartsia erikseen käsittelevien työntekijöiden työvaatteiden pesu- tai vaihtotiheyttä on suurennettava. Työntekijöille on annettava ohjeet työvaatteiden vaihdosta heti, kun työvaatteella havaitaan roiske tai vaate on likaantunut. Työvaatteita ei tule antaa kotiin pestäväksi, missä vaatteiden kautta saattaisi altistua koko työntekijän perhe. Työvaatteiden pesupalvelu toimii yleensä siten, että yksi haalari on käytössä, yksi pesussa ja yksi varalla. Vaatteiden vaihtoa viikoittain suositellaan. Tämä olisi nykytilannetta huomattavasti parempi vaihtoehto.

7.5 Turvajalkineet, hengityksensuojaimet ja silmiensuojaimet

Standardin EN 20345:2011 mukaisia turvajalkineita edellytetään käytettävän, tarvittaessa naulaanastumissuojauksella varustettuna. Merkinnät: tavallinen turvajalkine SB, S1 tai S2 ja naulaanastumissuojauksella varustettu S1+P tai S3. Tällaisten jalkineiden pohjan pito täyttää tietyt vaatimukset. Ne eivät kaikissa oloissa estä liukastumista, mutta ne vähentävät kuitenkin kaatumisriskiä. Kun kemikaaleja käsitellään ämpäreissä ja paineistetuilla ruiskuilla, on pystyssä pysyminen oleellista. Jalkineen tulisi olla umpinainen puoli- tai varsisenkä. Avonaisten jalkineiden ja sandaalien käyttöä ei suositella mahdollisten kemikaaliroiskeiden vuoksi.

Jotta turvajalkinetta käytettäisiin, sen tulee olla jalkaan sopiva. Käyntivaran tulee olla 5 - 10 mm. On muistettava, että varvassuojus ei veny käytössä kuten tavallisen kengän päällinen, joten jalan on heti istuttava kengässä sopivasti. Liika väljyys ei ole kuitenkaan hyväksi. Työntekijällä tulee olla mahdollisuus valita kenkensä useista vaihtoehdoista, jotta mahdollisimman sopiva vaihtoehto tulisi käyttöön.

Vioittunut, kulunut tai erittäin likaantunut jalkine tulee poistaa käytöstä.

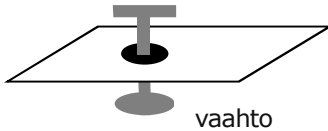
MDI on huonosti haihtuvaa. Sen voi levitä kuitenkin haitallisissa määrin ilmaan, kun käytetään suuria määriä raaka-aineita, ruiskutustekniikkaa, on huono ilmastointi tai levitetään liimaa laajoille pinnoille. Yleisilmastoinnin on oltava tehokas. Hengityksensuojainten tarpeenarvointi on tehtävä työkohteittain. Ruiskutukseen suositellaan aina ehdottomasti ensisijaisesti paineilmaletkulaitteita, sillä haitallista pitoisuutta MDI:ia ei voi aistia ilmasta, joten työntekijä ei pysty arvioimaan itse suojaintarvettaan tai suodatinten vaihtotarvetta. Jos MDI:ta tai polyuretaania ei kuumenneta, suodatinsuojaimen suodattimiksi käyvät A2P-suodattimet. Riittävän tehokas hengityksensuojaimen tyyppi on arvioitava ilman epäpuhtauspitoisuuksien perusteella. Suodattimien riittävän lyhyitä vaihtoajoja on erittäin vaikea arvioida. Asetoni saattaa tuoda MDI:n suodattimen läpi. Asetonia vastaan käytetään AXP-suodattimia, joiden käyttöaika on enintään työpäivä.

Silmiensuojaimia on käytettävä, jos on kemikaaliroiskevaara. MDI on silmiä ärsyttävää ja roiske tuottaa kipua.

7.6 Hyviksi havaitut työtavat ja työmenetelmät

Tulppa vaahdotuksessa

Kun vaahdotetaan umpinaiseen tilaan ja käytetään tulppaa sulkemaan vaahdotettu tila, korkin malli voi joissakin sovelluksissa olla sellainen, että se laitetaan paikalleen ennen polyuretaanin laittoa ja se tiivistyy reiän alapintaan vaahdon paineen vaikutuksesta. Näin toimien iho ei altistu korkkia kiinnitettäessä.



Kuva 25. Kaaviokuva tulpasta, joka sulkee aukon polyuretaanin laajetessa

Työohjeisiin varoitus vaaraa aiheuttavista virhetilanteista, esimerkiksi:

Polyuretaanimassapakkausten (ikkunan eristys) laittaminen loisteputken alle, uunin tai patterin lähelle tms. kuumaan paikkaan voi aiheuttaa pakkauksen räjähdyksenomaisen purkautumisen.

Auton ajo ruiskuputken teline autosta ulos -asemassa voi johtaa telineen törmäyksen rakenteisiin tai muihin liikennevälineisiin.

Annostelu ja sekoitus

Käyttämällä valmiiksi punnittuja kovete ja hartsimassa satseja altistumisriski pienenee annosteluvaiheessa. Pieniä määriä raaka-ainetta voidaan toimittaa käyttäjälle myös muovipulloissa, jolloin sekoittuminen tapahtuu suljetussa tilassa. Altistumisriski pienenee huomattavasti, jos pulloissa olisivat erikokoiset suuaukot, että hartsiosan pullon kaula mahtuu koveteosan pulloon sisään kunnolla. Muuten ainetta valuu helposti pullojen ulkopuolelle yhdistämisvaiheessa.

Roiskimista sekoitusvaiheessa vähennetään tehokkaimmin käyttämällä tarpeeksi isoa, kertakäyttöistä sekoitusastiaa. MDI-raaka-aineiden tilavuus astiassa saisi viedä kolmannesosan tai enintään puolet sekoitusastian tilavuudesta tai korkeudesta.

Jos sekoitus tehdään moottorisekoittimella, on tärkeää, että astia/ämpäri on tukevasti kiinni muualla kuin työntekijän jalkojen välissä, jotta astian kaatumisriski olisi mahdollisimman pieni. Astian korkeus valitaan ergonomisesti, ettei työntekijän tarvitse sekoittaa etukumarassa asennossa.

Levitystekniikat

Suosittelimme, että käytetään kertakäyttöisiä työkaluja aina kun on mahdollista, esim. ruiskutusautomaattien syöttöputket, sekoitusämpärit ja lastat. Näin vältetään pesun aiheuttamista kemikaalihaitoista.

Pieniä määriä liimoja voi levittää liimattavaan kohteeseen kädellä, jos käsissä on käsineet, jotka ehdottomasti suojaavat riittävästi liiman haitallisilta komponenteilta. Edellytys on, että käsineet käytetään kertakäyttöisinä, turvallinen riisuminen on hallinnassa ja käyttöaika on hyvin lyhyt, mutta aina lyhyempi kuin testituloksemme. Tämän levitystekniikan etu on, että levitykseen ei tarvitse muita työkaluja ja pesuvaiheen aiheuttamista kemikaalihaitoista säästytään.

Muut tekniikat

Liimaa tai vaahtoa levitettäessä altistutaan helposti turhaan isosyanaateille, jos samalla kiinnitetään tukikappaleita, sähköjohtojen putkituksia tai muita irtonaisia osia. Irtonaiset osat tulisi kiinnittää aina kun mahdollista jollain muulla tavoin ainakin alustavasti alustaan, päälle tuleva liima sitoisi irtonaisen osan lopullisesti pintaan. Kuumaliimapistooli oli erällä työpaikalla käytössä. Liimatessa luonnollisesti yleensä ensin levitetään liima pintaan ja sitten laitetaan liimattava esine päälle. Tässä tarkoitettiin tilannetta, jossa liiman levityksen kanssa samaan aikaan asetellaan irtonaisia kappaleita, jolloin kappaleita asettava käsi tahriintuu.

7.7 Suosituksia ikkunoiden tiivistykseen

Ikkunoiden tiivistyksessä ei ole tapana käyttää suojakäsineitä ja sen takia haluamme erikseen varoittaa siitä, että polyuretaanivaahtoa ei saisi koskettaa paljain käsin: ei pullon suutinta käsiteltäessä, eikä kovettumassa olevaa vaahtoa käsiteltäessä. Työssä tulisi olla kemikaalinsuojakäsineiksi hyväksytyt kertakäyttöiset nitrilikumikäsineet, joita käytettäisiin kertakäyttöisesti. Polyuretaanin käsittelyä tiivistyksen jälkeen tulisi tehdä niin vähän kuin mahdollista käyttämällä polyuretaanitiivistysmassaa vain riittävä määrä, jolloin ylimääräinen koskettaminen kovettumassa olevaan vaahtoon ja sen sisältämään MDI-jäämään jää pois.

7.8 Tapaturmat ja niihin varautuminen

Tapaturman sattuessa

- Jos kemikaalia roiskuu silmiin, huuhto silmähuuhteella tai puhtaalla vedellä vähintään 15 min. Hakeudu välittömästi lääkärin hoitoon.
- Iho on pestävä heti, jos kovetetta tai polyuretaanimassaa joutuu iholle.
- Jos kovetetta roiskuu työvaatteelle, se on vaihdettava ja iho on pestävä.
- Tapaturmat ilmoitetaan esimiehelle.

Kemikaalivahinkoon varautuminen

Odottamattomat tilanteet vaativat työkohteittaisen varautumisen. Esimerkiksi saataan tarvita työkohteeseen pakkaus tai kaappi, joka sisältää

- butyylikumikäsineitä
- nestetiiviitä, kertakäyttöisiä tyyppin 3 kemikaalinsuojapukuja, jotka suojaavat liuottimilta
- imeytysmateriaalia
- silmähuuhdetta 15 min huuhtelua varten ellei vesipisteessä ole silmähuuhtelulaite

Lisäksi teollisuushalleissa, joissa käsitellään kemikaaleja, tulee olla hätäsuihku.

Näistä butyylikumikäsineitä ja silmähuuhde tai silmähuuhtelulaite tarvitaan kaikissa kohteissa. Tutkimuksessa nousi esiin esimerkin omaisesti ikkunatiivistemassapullojen räjähdysdynen ominainen purkautuminen, jos sen laitto kuumaan paikkaan sekä automaattiruis-kun rikkoutuminen siten, että ruiskusta purkautui MDI:ia. Erityisesti varautuminen onnettomuuksiin on varmistettava ja ohjeistettava työntekijöille, jotka eivät työskentele vakituisesti samalla työpaikalla.

7.9 Käsineet ja vaatteet tutkituissa työkohteissa

Liitteessä 4 olemme arvioineet, käytetäänkö tutkimuksen työkohteissa oikeanlaista suojainta tai työvaatetta ja onko käyttöaika sopiva. Tutkimuksessa mukana olleet työpaikat pystyvät tunnistamaan omat suojaimensa ja huomaavat, onko suojainten käyttöaika sama tässä liitteessä ja käytännössä.

Rystysiin asti nitrilikumilla pinnoitettu tekstiilikäsine oli käytössä muutamissa tutkimuskohteissa. Se oli tyyppihyväksytty mekaanisilta vaaroilta suojaaviksi käsineiksi. Tällainen käsine on mukava käytössä. Kun käden selän pinnalla on vain tekstiilikerrokset, käsine hioo huomattavasti vähemmän kuin tiivis muovi- tai kumikerros. Käsine on lisäksi hinnaltaan edullinen. On tavallista, että työpaikoilla valitaan tällainen käsine kemikaalien käsittelyyn, vaikka lainsäädäntömme mukaan käsineiksi haitallisia kemikaaleja vastaan saa työnantaja hankkia ainoastaan kemikaaleilta suojaamaan tyyppihyväksytyjä käsineitä (VnP 1407/1993). Voimassa olevien standardien mukaan tällaista käsineityyppiä ei voida hyväksyä kemikaalinsuojakäsineeksi, sillä sen suojaava osuus on aivan liian lyhyt. Kuitenkin, tällainen käsine voisi olla erinomainen suojain työssä, missä roiskevaara on hyvin pieni. Näin on esimerkiksi ikkunoiden tiivistyksessä. Kädet on pestävä ja käsine on kuitenkin vaihdettava heti, jos nestemäistä MDI:ta pääsee käsineen selän pintaan yhtään. Luopamme tehdä työtä, että tämän tyyppinen käsine tulevaisuudessa olisi hyväksyttävissä rajallisesti kemikaalinsuojakäsineeksi.

8 LÄHTEET

Alliance for the Polyurethanes Industry (API), Technical Bulletin, PMDI User Guidelines for Protective Clothing Selection, vierailtu 19.11.2012,
<http://polyurethane.americanchemistry.com/Resources-and-Document-Library/3853.pdf>

ASTM F739 - 07 Standard Test Method for Permeation of Liquids and Gases through Protective Clothing Materials under Conditions of Continuous Contact, American Society of Testing and Materials, ASTM, West Conshohocken, PA (2007)

EN 374-3:2004 Protective gloves against chemicals and micro-organisms. Determination of resistance to permeation by chemicals, CEN, European Committee for Standardization, Bryssel (2004)

EN ISO 6529:2001, Protective clothing -- Protection against chemicals -- Determination of resistance of protective clothing materials to permeation by liquids and gases, CEN, European Committee for Standardization, Bryssel (2001)

Fent K, Trelles Gaines L, Thomasen J, Flack S, Ding K, Herring A, Whittaker S and Nylander-French L, Quantification and statistical modeling - part II: Dermal concentrations of monomeric and polymeric 1,6-hexamethylene diisocyanate, *Ann. Occup. Hyg.* 53 (2009) 691-702

Forsberg, K ja Mansdorf SZ, Quick Selection Guide to Chemical Protective Clothing, 5. painos, Hoboken, New Jersey 2007, s. 105.

Hamada H, Isaksson M, Bruze M, Engfeldt M, Liljelind I, Axelsson s, Jönsson B, Tinnerberg H and Zimerson E, Dermal uptake study with 4,4'-dimethylmethane diisocyanate led to active sensitization, *Contact Dermatitis* 66 (2011) 101-105

Hoffman H.D, Leibord E, Ehnes C, Fabian E, Landsiedel R, Gamer A and Poole A, Dermal uptake and excretion of 14-C-toluene diisocyanate (TDI) and 14-C-methylene diphenyl diisocyanate (MDI) in male rats. Clinical signs and histopathology following dermal exposure of male rats to TDI, *Toxicology Letters* 199 (2010) 364-371

Laitinen J., Mäkelä M., and Mikkola J, Firefighters' multiple exposure assessment in practice, *Toxicology Letters* 213 (2012) 129-133

Liljelind I, Norberg C, Egelrud L, Westberg H, Eriksson K and Nylander-French L. Dermal and Inhalation Exposure to Methylene Bisphenyl Isocyanate (MDI) in Iron foundry Workers, *Ann. Occup. Hyg.* 54 (2010) 31-40

Pauluhn J, Brown Norway rat asthma model of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI): Impact of vehicle for topical induction, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 50 (2008) 144-154

Petsonk E, Wang M, Lewis D, Siegel P and Husberg B, Asthma-like symptoms in wood product plant workers exposed to methylene diphenyl diisocyanate, *Chest* 118 (2000) 1183-1193

Ratray N, Botham, P, Hext P, Woodcock D, Fielding I, Dearman R and Kimber I, Induction of respiratory hypersensitivity to diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) in guinea pigs. Influence of route of exposure, *Toxicology* 88 (1994) 15-30

Rosenberg C, Nikkilä K, Henriks-Eckerman M-L, Peltonen K ja Engström K. Biological monitoring of aromatic diisocyanates in workers exposed to thermal degradation products of polyurethans, *J. Environ. Monit.* 4 (2002) 711-716

Valtioneuvoston päätös henkilönsuojainten valinnasta ja käytöstä työssä 1407/1993, vierailtu 27.11.2012, <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1993/19931407>

Yeh H-J, Lin W-C, Shih T-S, Tsai P-J, Wang S-T and Chang H-Y, Urinary excretion of toluene diisocyanates in rats following dermal exposure, *J. appl. Toxicol.* 28 (2008) 189-195

Liite 1. Oiretietojen keräyslomake

Kyselylomake tutkittavalle mahdollisista astma- ja ihottumaoireista

NIMI

PVM

AMMATTI JA NYKYINEN TYÖTEHTÄVÄ

TYÖPAIKKA

PUHELINNUMERO (YHTEYSTIETOSI)

Pyydämme sinua ystävällisesti vastaamaan oheisiin kysymyksiin. Vastaa rastittamalla itseesi sopiva vastausvaihtoehto, mikäli olet epävarma valitse vaihtoehto "EI".

Kaikki vastauksesi käsitellään luottamuksellisesti.

1. Onko sinulla ollut hengityksen vinkunaa kuluneen 12 kuukauden aikana?

- EI --> jos vastasit "EI", siirry kysymykseen 2.
- KYLLÄ --> jos vastasit "KYLLÄ", vastaa myös seuraaviin:

1.1 Onko sinulla ollut yhtään hengenahdistusta hengityksen vinkunan yhteydessä?

- EI
- KYLLÄ

1.2 Onko sinulla ollut hengityksen vinkunaa, kun et ole ollut vilustunut?

- EI
- KYLLÄ

2. Oletko herännyt hengenahdistuksen tunteeseen tai hengenahdistuskohtaukseen viimeisen 12 kuukauden aikana?

- EI
- KYLLÄ

3. Oletko herännyt yskänkohtaukseen viimeisen 12 kuukauden aikana?

- EI
- KYLLÄ

4. Onko sinulla ollut astmakohtaus viimeisen 12 kuukauden aikana?

- EI
- KYLLÄ

5. Käytätkö tällä hetkellä mitään astmalääkitystä (inhalaatiojauheita, -aerosoleja tai tabletteja)?

- EI
- KYLLÄ

6. Kun olet töissä,

6.1 alkaako sinun henkeäsi koskaan ahdistamaan?

- EI
- KYLLÄ

6.2 alatko yskiä?

- EI
- KYLLÄ

6.3 alkaako hengityksesi vinkua?

- EI
- KYLLÄ

6.4 Jos vastasit "kyllä" mihinkään näistä kysymyksistä (6.1-6.3), vähenevätkö tai häviävätkö nämä työhön liittyvät oireet viikonloppuisin tai vapaapäivinä ja lomilla?

- EI
- KYLLÄ

7. Onko sinulla lääkärin toteama astma?

- EI
- KYLLÄ

8. Onko sinulla ollut koskaan ollut ihottumaa käsissä? (sormissa, sormiväleissä, kämmenissä tai käsien päällä)

- EI
- KYLLÄ

9. Onko sinulla ollut koskaan ollut ihottumaa ranteissa tai kyynärvarsissa? (tässä ei tarkoiteta kyynärtaiteita)

- EI
 KYLLÄ

10. Kuinka usein tätä käsi-, ranne- tai kyynärvarsi-ihottumaa on ollut?

	Käsi-ihottumaa	Ranne/Kyynärvarsi- ihottumaa
vain kerran ja kestänyt alle 2 vko	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
vain kerran mutta kestänyt 2 vko tai enemmän	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
useammin kuin kerran	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
(lähes) jatkuvasti	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

11. Milloin edellä mainittua käsi-, ranne- tai kyynärvarsi-ihottumaa on ollut viimeksi?

	Käsi-ihottumaa	Ranne/Kyynärvarsi- ihottumaa
tällä hetkellä	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ei nyt mutta viimeisten 3 kuukauden sisällä	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3-12 kuukautta sitten	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
yli vuosi sitten	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Minä vuonna viimeksi? (arviokin riittää) _____(vuosi)

12. Tuleeko ihottumasi paremmaksi, jos et tee tavallista työtäsi (esim. viikonloppuina tai lomilla) (yksi vastaus tarvittaessa kumpaankin sarakkeeseen)

	Käsi-ihottumaa	Ranne/Kyynärvarsi- ihottumaa
ei	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
kyllä, joskus	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
kyllä, yleensä	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
en tiedä	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Kiitos vastaamisesta!

Liite 2. Suojakäsineiden tyypit ja käyttö työpaikoilla

Työn kuvaus	Kemikaalin käyttömäärä /työpäivä	Vaatus- ten mukai- suus	Käsi- ne- mate- riaali	Käsineiden keskimää- räinen käyttöikä	Kpl/ vk
manuaalinen annostelu ja sekoitus, liiman levitys	200 - 300 l	KSK	NR	5 min	150
liiman levitys	200 - 300 l	KSK	NR	15 min	50
liiman levitys	50-60 kg	KSK	NR	15 min	100
liiman manuaalinen annostelu ja sekoitus, liiman levitys	160 kg	KSK ja Ryhmä I	PVC ja Nahka	käsineiden kunnan mukaan	1
liiman manuaalinen annostelu ja sekoitus, liiman levitys	160 kg	KSK ja Ryhmä I	PVC ja Nahka	käsineiden kunnan mukaan	1 PVC ; 3 Nahka
liiman levitys	160 kg	KSK	PVC	käsineiden kunnan mukaan	1
liiman levitys	160 kg	Ryhmä I	Nahka	1,5 pv	8
liiman levitys	0 - 1,5 kg	Ryhmä I	NR	1 vk	1
liiman levitys	10 ml	Ryhmä I	PVC-ker	kertakäyttöinen	5
pinnoitteen telaus lyhytvartisella telalla	10 kg	Ryhmä I	PU	2 pv	1
pinnoitteen telaus pitkävartisella telalla	5 - 10 kg	Ei			
manuaalinen annostelu ja sekoitus, pinnoitteen telaus pitkävartisella telalla	1 - 10 kg	MK	Nit-pin	20 tuntia	2
annostelu ja vaahdotus kaatamalla	28 litraa 9 työpäivänä/v	KSK	Neo	1 v	0,5
sekoitus ja vaahdotus kaatamalla	28 litraa 9 työpäivänä/v	KSK	Neo	1 v	0,5
vaahdotus ruiskulla	140 kg	MK	Nit-pin	3 pv	1
vaahdotus ruiskulla	200 l	KSK	Nit	3 pv	1
Liimaus automaattiruiskulla	18 kg	Ryhmä I	Nahka	0,5 pv	10
vaahdotus ruiskulla	40 kg	Muu	Näppylä	0,5 pv	16
vaahdotus ruiskulla	150 kg	Ryhmä I	PU	2 pv	2,5
vaahdotusmassan sekoitus pullossa, kaato	3 l	MK	Talvi	1 vk	1
ikkunoiden uretaanivaahdotus	7 l	Ei			

ikkunoiden uretaanivaahdotus	7 l	Ei			
ruiskuletkun kuljettaminen ruiskutuksen edessä	100 - 300 kg	Ryhmä I	PU	2 pv	1
muovi-teippisuojausten poisto ruiskutuksen jälkeen	100 - 300 kg	Ei			
pinnoitteen ruiskutus auto-maatilla, ruiskun säätö ja syöttöputken käsittely	100 - 300 kg	MK	Nit-pin		2
pinnoitteen manuaalinen sekoitus	1 kg	KSK	Nit-ker	Kertakäyttö	
pinnoitteen ruiskutus pumpulla	1 kg	KSK	Nit-ker ^B	Kertakäyttö	

Taulukon lyhenteet:

^B	kemikaaleilta suojaavat butyylikumikäsineet pumpun pesussa liuottimella
KSK	kemikaalinsuojakäsine
MK	suojakäsine mekaanisia vaaroja vastaan
Ryhmä I	vain vähäisiltä vaaroilta suojaava käsine
Muu	ei luokiteltu suojaimeksi
Ei	ei käsineitä
Nahka	nahkakäsineet, rystypuoli kangasta
PVC	paksut polyvinyylikloridirukkaset, joissa on neulosvuori
PVC-ker	ohuet kertakäyttöiset polyvinyylikloridikäsineet (vinyyli)
NR	luonnonkumi
Nit	nitriilikumi
Neo	neopreeni-luonnonkumi
Nit-ker	nitriilikumi, kertakäyttökäsineet
Nit-pin	nitriilikumilla rystysiin asti pinnoitetut puuvillaneuloskäsineet
Talvi	paksu talvikäsine, nahka, kangas, polyuretaanikalvo, lämpöeriste
PU	polyuretaanilla pinnoitetut neulekäsineet
Näppylä	Puuvillakangaskäsineet, joissa on PVC-nyppyjä

Liite 3. Muut suojaimet ja suojavaatteet

Työn kuvaus	Kemikaalin käyttömäärä /työpäivä	Työvaate tai suojavaate	Hengityksensuojain	Kasvojen-suojain	Jalkineet
manuaalinen annostelu ja sekoitus, liiman levitys	200 - 300 l	hihaton haa-lari ja t-paita, käsivarsisuo-ja	ei	ei	TJPK
liiman levitys	200 - 300 l	hihaton haa-lari ja t-paita	ei	ei	TJPK
liiman levitys	50-60 kg	hihaton haa-lari ja t-paita	ei	ei	TJPK
liiman manuaa-linen annostelu ja sekoitus, liiman levitys	160 kg	pitkähihainen kokohaalari	ei	ei	TJVK
liiman manuaa-linen annostelu ja sekoitus, liiman levitys	160 kg	pitkähihainen kokohaalari	ei	ei	TJVK
liiman levitys	160 kg	pitkähihainen kokohaalari	ei	ei	TJVK
liiman levitys	160 kg	pitkähihainen kokohaalari	ei	ei	omat lenkki-tossut
liiman levitys	0 - 1,5 kg	pitkähihainen paita, työ-housut	ei	ei	TJPK
liiman levitys	10 ml	t-paita, työ-housut	ei	ei	TJPK
pinnoitteen telaus lyhytvartisel-la telalla	10 kg	työhousut, t-paita	ei	ei	TJPK
pinnoitteen telaus pitkävar-tisella telalla	5 - 10 kg	työhousut, t-paita	ei	ei	omat crocksit

Työn kuvaus	Kemikaalin käyttömäärä /työpäivä	Työvaate tai suojavaate	Hengityksensuojain	Kasvojen-suojain	Jalkineet
manuaalinen annostelu ja sekoitus, pinnonnetteen telaus pitkävartisella telalla	1 - 10 kg	hihaton haa-lari, t-paita	ei	ei	omat lenkki-tossut
annostelu ja vaahdotus kaa-tamalla	28 litraa 9 työpäivä-nä/v	hihaton haa-lari, pitkähi-hainen paita	puolinaa-mari P3	sangalliset suojalasis	TJPK
sekoitus ja vaahdotus kaa-tamalla	28 litraa 9 työpäivä-nä/v	hihaton haa-lari, pitkähi-hainen paita	kokonaa-mari A2, rikkiäinen	kokonaa-mari	TJPK
vaahdotus ruiskulla	140 kg	pitkähihainen paita, housut ja liivi	LDH2	hengityksen-suojain	TJVK
vaahdotus ruiskulla	200 l	housut ja takki	LDH2	hengityksen-suojain	TJVK
liimaus ruiskulla	18 kg	pitkähihainen kokohaalari	TH2A2P, rikki ja teipattu	hengityksen-suojain	TJPK
vaahdotus ruiskulla	40 kg	pitkähihainen kokohaalari	TH2A2P, rikki ja teipattu	hengityksen-suojain	TJPK
vaahdotus ruiskulla	150 kg	näkyvä, takki ja housut	ei	sangalliset suojalasis	TJVK
vaahdotusmas-san sekoitus pullossa, kaato	3 l	kuuma, nä-kyvä, takki ja housut	ei	ei	TJVK, kuumal-ta suo-jaus
ikkunoiden ure-taanivaahdotus	7 l	näkyvä: liivit ja housut, t-paita	ei	ei	omat lenkki-tossut
ikkunoiden ure-taanivaahdotus	7 l	näkyvä, liivit ja housut, pitkähihainen paita	ei	ei	TJPK
ruiskulet-kun kuljettaminen ruiskutuksen edetessä	100-300 kg	työhousut, t-paita	ei	ei	TJPK

Työn kuvaus	Kemikaalin käyttömäärä /työpäivä	Työvaate tai suojavaate	Hengityksensuojain	Kasvojen-suojain	Jalkineet
muovi-teippisuojausten poisto ruiskutuksen jälkeen	100-300 kg	työhousut, t-paita	ei	ei	omat crocksit
pinnotteen ruiskutus automaattilla, ruiskun säätö ja syöttöputken käsittely	100-300 kg	työhousut, t-paita	Puolinaamari A2P3	ei	omat lenkitossut
pinnotteen manuaalinen sekoitus	1 kg	pitkähihainen T-paita, työhousut ja takki	ei	ei	TJPK
pinnotteen ruiskutus pumpulla	1 kg	pitkähihainen T-paita, työhousut ja takki	ei	ei	TJPK

Taulukon lyhenteet:

- * Työntekijä ottaa omat silmälasinsa pois, etteivät ne tahriinnu. Kasvojen suojaimeille on tarve.
- LDH2 paineilemaletkulaite
- TH2 suodatinsuojain puhaltimella
- kuuma suojavaatetus kuumassa työssä
- näkyvä näkyvä varoitusvaatetus ammattikäyttöön
- TJPK turvajalkine, puolikenkä
- TJVK turvajalkine, varrellinen kenkä

Liite 4. Käsineiden ja työvaatteiden suojaavuus tutkimuksen työkohteissa

·/· tai ✓	Käsine tai työvaate ja selitys, miksi suojain on merkitty oikein tai väärin käytetyksi tutkituissa työkohteissa
·/· ja ✓	Hihasuoja vähentää altistumista, sen käyttöä tulisi vaatia työntekijöiltä, jotka tekevät paljain käsivarsin työtä, jossa MDI tai polyuretaanimassa voi roiskua iholle. Sen käyttäminen on oikein, käyttämättä jättäminen väärin.
✓	Puuvilla- tai puuvilla-polyesterivaatteet läpäisevät MDI:ia. Niitä ei voi käyttää suojaimina. Jos työssä saa vaatteelleen näkyviä roiskeita tai on suora kontakti MDI:iin nojautumisen seurauksena, tulee työvaatteen päällä käyttää lisäsuojia: hihasuojia, esiliinoja tai vähintään pölytiivitä kemikaalinsuojajahaalareita. Havaittavasti tahriintuneet vaatteet on vaihdettava puhtaisiin välittömästi. <ul style="list-style-type: none"> • 1 g:n tahra, eli noin 1 cm³ MDI:ia voi aiheuttaa vaatteen kautta noin 70 mg:lle altistumisen iholla, mikä on 7000 kertaa liikaa, kun oletetaan, että tahra leviää noin 10 cm² alueelle vaatetta.
✓	Nahka- ja tekstiilikäsineet sekä polyuretaanilla pinnoitetut tekstiilikäsineet eivät ole riittävän tiiviitä, jotta niitä voisi koskaan käyttää kemikaalinsuojakäsineinä tai hyväksyä sellaisiksi. Liiman rauhallisesti ruiskuttamiseen saattaisi soveltua kertakäyttöiset nitrilikumikäsineet, jotka vaihdetaan aina yhden veneen liimauksen jälkeen. Veneen ruiskulla vaahdotukseen kuoren päälle ehdotamme tukevia nitrilikumi- tai PVC-käsineitä.
✓	Ohuita kertakäyttöisiä vinylikäsineitä emme suosittele isosyanaattitöihin, sillä niiden on todettu useissa tutkimuksissa reikiintyvän muita materiaaleja helpommin. Ehdotimme vaihtoa nitrilikumikertakäyttökäsineiksi, joissa on kemikaalinsuojakäsineiden merkki. Käsineiden vaihto aina heti liimauksen jälkeen.
·/·	Kemikaalinsuojakäsineiksi luokiteltujen luonnonkumikäsineiden läpäisy nopeudeksi määritimme 95 min permeaatiotestissä. Penetraatio-testissä käsine oli läpäissyt 20 min testiajan jälkeen 0,12 µg/cm ² MDI:ia. Permeaatio- ja teippitulosten perusteella arvioimme nykyisen tavan käyttää tätä käsintä polyuretaaniliiman kauhana ja levitysvälineenä turvalliseksi. Käsine on ehdottomasti vaihdettava uuteen 20 min kuluttua ensimmäisestä kemikaalikosketuksesta.

-
- ✓ Vain vähäisiä vaaroja vastaan tarkoitettuja luonnonkumikäsineitä ei voida suositella kemikaalinsuojakäsineiksi, vaikka todennäköisesti läpäisy aika saattaisi mitattuna olla samaa luokkaa, kun vastaavien kemikaalinsuojakäsineiden. Liimattuun levyyn nojaaminen kämmenellä lisää käsineen kemikaaliläpäisyä. Käsineiden käyttö useaan kertaan saattaa tahrata ranteet. Ehdotamme käsineiden vaihtoa suojaavampiin, esimerkiksi neopreeni-luonnonkumikäsineisiin tai nitrilikumikäsineisiin (ei kertakäyttöiset) ja käsineiden vaihtoa päivittäin. Jos työtapaa muutetaan siten, että levyyn ei nojata, työssä kemikaalinsuojakäsineiksi määritellyt luonnonkumikäsineet tai kertakäyttöiset nitrilikumikäsineet olisivat riittävät kertakäyttöisesti käytettynä. Kemikaalinsuojakäsineet on vaihdettava ehdottomasti aiemmin, kuin on vaara, että ne menevät rikki. Jos käsineet joutuvat kosketuksiin asetonin kanssa ja epäpuhtautena asetonissa on MDI:ia, on ehdottomasti käytettävä butyylikumikäsineitä.
 - /· Kertakäyttöisten nitrilikumikäsineiden läpäisy aika oli 121 min. Se on pisin mahdollinen aika, jota näitä käsineitä tai samanpaksuisia nitrilikumikäsineitä voi käyttää MDI:ia ja polyuretaaniliimoja- ja vaahtoja käsitellessä. Kannattaa valita pitkävartinen malli, joka suojaa ranteet hyvin. Nämä käsineet eivät sovellu MDI:lla tahriintuneiden työvälineiden liuotinpesuun. Pesuun suosittelemme butyylikumikäsineitä.
 - ✓ Talvikäsineet eivät ole kemikaalinsuojakäsineet, vaikka mittasimme 103 min läpäisyajan materiaalille. Suojauskykyä kemikaaleja vastaan samantyyppisille käsineille tai toiselle erälle näitä käsineitä ei pysty kukaan takaamaan. Jos työtä voi tehdä siten, että uretaani tai MDI ei pääse käsille, voisi käyttää näitä käsineitä. Muussa tapauksessa kylmillä ilmoilla pitäisi käyttää kemikaalinsuojakäsineitä, joissa on paksu lämpövuori. Työssä olisi silti vaara, että MDI jää käsineiden ulkopintaan tahrata käsiä ja käsineiden säilytyspaikkaa, joten käsineet tulisi vaihtaa joka käytön jälkeen, mikä tulisi käsineiden kannalta melko kalliiksi. Toinen keino olisi pukea kemikaalinsuojakäsineet lämpövuorina toimivien käsineiden päälle. Molemmat ratkaisut ovat kömpelyyttä lisääviä.
 - ✓ Neopreeni-luonnonkumikäsineet on testitulosten perusteella vaihdettava 266 min kuluttua isosyanaattityön aloituksesta. Ne on vaihdettava siis vähintään päivittäin. Kustannustehokkuutta ajatellen: koska työ kestää huomattavasti 4 tuntia vähemmän, työhön on mahdollista vaihtaa vähemmän suojaavat, edullisemmat käsineet. Esimerkiksi nitrilikumista valmistetut kertakäyttökäsineet todennäköisesti soveltuisivat työhön.
 - ✓ PVC-rukkasia voi käyttää MDI-kovetetta ja sekoitettua polyuretaanimassaa vastaan työvuoron ajan. Käytössä on huomioitava entistä tarkemmin, että likainen käsineen ulkopinta tahraa hanat, työvälineet ja työpinnat.
 - ✓ Rystysiin asti nitrilikumipinnoitettu neuloskäsine sopisi muutoin polyuretaanin telaamiseen pinnoille, mutta käsine ei ole kemikaalinsuojakäsine, joten sen käyttöä sellaisena ei voida suositella. Joka tapauksessa käsine tulisi vaihtaa päivittäin. Tilalle voisi ehkä vaihtaa yli 0,4 mm paksut nitrilikumi- tai PVC-käsineet. Etyyliasetatipesuja varten suosittelemme butyylikumikäsineitä. Tarve pestä käsiä liuottimella tulee poistaa.
-

-
- ✓ Rystysiin asti nitrilikumipinnoitettu tekstiilikäsine sopisi muutoin veneen laitojen vaahdotukseen, mutta käsine ei ole kemikaalinsuojakäsine, joten sen käyttöä sellaisena ei voida suositella. Tilalle voisi vaihtaa neopreenikumi-, nitrilikumi- tai PVC-käsineet. Kertakäyttökäsineet ovat kuitenkin ehkä mekaanisesti liian heikot. Käsien tahraantumista on vähennettävä. Ongelmana on todennäköisesti ihon likaantuminen tahriintuneiden työvälineiden tai käsineiden ulkopintojen käsittelyn vuoksi. Käsineiden ulkopinta tahraantuu erityisesti ruiskun syöttöputken käsittelyssä, joten tätä varten on käytettävä eri käsineitä muussa kuin polyuretaanityössä.
 - ✓ Rystysiin asti nitrilikumipinnoitettu neuloskäsine ei sovi polyuretaanin ruiskutukseen (vaahdotus), koska rystypinta ei ole pinnoitettu. Tässä työssä tarvittaisiin nykytietämyksen mukaan kemikaalinsuojapukua sekä TM3-tehokkuusluokan hengityksensuojainta tai paineilmalaitetta. Tarpeet pestä käsiä liuottimella ja ottaa silmälasit pois ennen työtä tulee poistaa.
 - /· Vahvat, neulevuorilla varustetut nitrilikumikäsineet sopivat erinomaisesti polyuretaanivaahdotuksiin. Käsineiden ulkopinta tahraantuu ruiskun syöttöputken käsittelyssä, joten on käytettävä eri käsineitä kuin muussa kuin polyuretaanityössä, sillä työkohteen tahraaminen likaisilla käsineillä on estettävä.
-

Altistuminen MDI-isosyanaateille voi aiheuttaa yliherkkyyssairauksia, kuten astmaa ja allergista kosketusihottumaa. Ensisijaisesti kokonaisaltistumista vähennetään teknisillä torjuntatoimenpiteillä. Silti MDI-uretaanityössä, missä on paljon käsityötä, ihon tehokas suojautuminen on välttämätöntä, jos halutaan vähentää allergisen kosketusihottuman riskiä.

Tämän tutkimuksen avulla saatiin uutta tietoa ihosuojauksen ja turvallisten työtapojen merkityksestä MDI-uretaanityössä. Samalla arvioitiin ihoaltistumisreitin merkitystä kokonaisaltistumisessa MDI:lle. Turvallisten suojainmateriaalien testaamiseksi kehitettiin menetelmiä, joilla suojakäsineiden ja työvaatteiden läpäisyä mitattiin standardien mukaisia testimenetelmiä pienemmissä pitoisuuksissa.

Tutkimuksessa arvioitiin 27 työtilannetta huomioiden työkohte, työmenetelmä, työskentelytapa, suojaimet, työvaatteet ja altistuminen. Riskien torjuntamenetelmissä havaittiin paljon parannettavaa. Aikaansaatuja suosituksia voidaan soveltaa hyvin monenlaisissa MDI- uretaanityökohteissa.

TYÖTERVEYSLAITOS

Työterveyslaitos
Topeliuksenkatu 41 a A, 00250 Helsinki

www.ttl.fi

ISBN 978-952-261-269-4 (nid.)
ISBN 978-952-261-270-0 (pdf)



Työterveyslaitos



Työsuojelurahasto
Arbetskyddsfonden
The Finnish Work Environment Fund