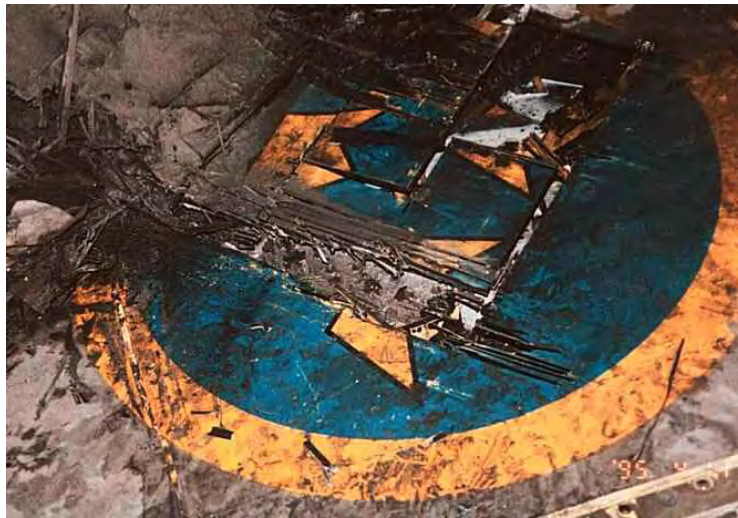


# **Arbetsmiljöaspekter vid brand i kolfiberkomposit i samband med flygplanshaveri**



Ett examensarbete 20 p utfört på CSM Materialteknik och på Yrkesmedicin HU

**Maria Sandell**  
**Linköpings Tekniska Högskola**

## Abstract

The use of carbon composites is increasing in the industry, especially within the fabrication of aeroplanes, where they are used because of their strength and their low weight. 30 % of the structural weight of JAS 39 Gripen consists of carbon fibre composites. In the case of fire resulting from an aeroplane crash, many different complex combustion products such as organic gases, particles and airborne carbon fibres may be released. The time combustion products stay nearby the crashed aeroplane depends on several conditions such as winds and turbulences. When investigators and cleanup- and recovery crews arrive at the crashed aeroplane site, they might be exposed to gathered particles and fibres from the fire.

The aim of this report has firstly been to identify the organic substances that either have been produced, or adsorbed on the particles, secondly to make a health hazard investigation, thirdly to find an indicator substance that is easy to identify and to quantify at the site of the aeroplane crash.

Carbon fibre composite is made in two phases; epoxy matrix and carbon fibres. When the composite is burning the biggest damage is done to the epoxy matrix. One can suspect that there might be toxic substances adsorbed on particles and fibres. The particles may consist of unburned debris or soot. These particles can transport toxic and carcinogenic substances deep into the lungs. Even though the most damage is done to the epoxy matrix, there is some influence to the fibres, where corrosion might occur at high temperatures. The diameter of the fibre is of vital importance for how deep it penetrates into the lungs. The toxicity of the fibre depends, among other things, on their diameter, surface characteristics and adsorbed substances.

To identify the substances that are being produced or adsorbed on particles and fibres when carbon fibre composites burn, a sequence of combustion experiments were performed. Samples were analysed with gas chromatography/ masspectrometry (GC/MS) where several hundred organic compounds were detected. Certain compounds occurred in large quantities and in many samples, aniline is one of these substances. Toluene, p-aminotoluen, benzene, pentane, methyl pentane, quinolines, phenols, cyclic hydro carbons, alcohols and acetic acid were other common substances. A health hazard classification was made and it became clear that only a few toxic and carcinogenic substances were found.

## Sammanfattning

Kolfiberkompositerna används alltmer inom industrin och detta gäller inte minst vid flygplanstillverkning, där de används för att de har god hållfasthet och låg vikt. Strukturvikten av JAS 39 Gripen består till cirka 30 % av kolfiberkompositerna. I samband med flygplanshaverier kan brand uppstå och då bildas många komplexa förbränningsprodukter; organiska gaser, partiklar och luftburna kolfibrer o s v. Hur länge förbränningsprodukterna finns kvar kring haveriet beror på många olika betingelser bland annat vindar, turbulens och topografi. När bärgningspersonal anländer till en haveriplats kan de vid inandning och genom hudkontakt bli exponerade för partiklar och fibrer som ansamlats efter branden.

Syftet med denna rapport har varit att för det första ta reda på vad för organiska partiklar som bildas, alternativt vilka ämnen som adsorberats på dessa partiklar, samt för det andra att göra en hälsoriskbedömning. För det tredje är målsättningen att fastställa ett indikatorämne som är lätt att identifiera och kvantifiera vid en haveriplats.

Kolfiberkompositerna består av två faser, epoximatris och kolfiber. Vid brand sker den största påverkan på epoximatrisen. Misstanke finns att många toxiska ämnen bildas som kan adsorberas på partiklar och fibrer. Partiklarna kan till exempel vara oförbrända rester eller sot. Dessa partiklar kan föra ner giftiga och cancerframkallande ämnen i lungorna. Även om epoximatrisen påverkas mest så sker också påverkan på fibrerna i form av korrosion vid de höga temperaturerna. Fibrens diameter är avgörande för hur djupt fibrerna penetrerar lungorna. Dess toxicitet beror bland annat på dess diameter, ytkaraktäristik och vilka ämnen som är adsorberade på den.

För att få reda på vilka ämnen som bildas eller adsorberas på partiklar och fibrer när kolfiberkompositerna brinner gjordes en serie förbränningsförsök. Flera olika prover analyserades med gaskromatografi-masspektrometri (GC/MS). Ett hundratal organiska föreningar detekterades. Vissa ämnen förekom i stor mängd och i flera prov. Ett sådant ämne var anilin. Anilin skulle kunna vara ett möjligt indikatorämne. Andra förekommande ämnen och ämnesgrupper var p-aminotoluen, toluen, bensen, pentan, metylpentan, kinoliner, fenoler, cykliska kolväten, alkoholer och ättiksyra. Efter att en hälsoriskklassificering av ämnena gjorts kunde det fastställas att endast ett fåtal akut toxiska och cancerogena ämnen identifierats.

## Förord

Det här examensarbetet har varit spännande, fyllt med både med- och motgångar. Mestadels har arbetet förflutit bra, kryddat med ständigt nya infallsvinklar. På en försenad start har tyvärr tyngdpunkten av arbetet hamnat i den senare delen av perioden. Det har varit många personer som med glädje hjälpt till och bidragit med både kunskap, stöd och entusiasm. Jag vill tacka alla på CSM som varit hjälpsamma och särskilt Pierre Svensk, Jenny Hult, Ulf Jungmar, Per-Åke Skoog och Peter Andersson. Jag vill även skänka ett stort tack till alla på Yrkesmedicin, HU och där särskilt Anders Nilsson. Det är många jag skulle vilja räkna upp, men måste särskilt nämna VVS- och brand-killarna som har varit till stor hjälp.

Mina handledare har varit:

Hans Kling, CSM Materialteknik

Per-Åke Skoog, CSM Materialteknik

Jan Andersson, Yrkesmedicin, HU

## Förklaringar till förkortningar

ATD = Automatic Thermal Desorption system

C = Carcinogenic

DDS = Diamino Difenyl Sulfon,

DNA = Deoxiribonukleinsyra

GC/MS = Gas Chromatography/Masspectrometry

GC/MS/Pyrolys = Gas Chromatography/Masspectrometry/Pyrolys

GC/UV = Gas Chromatography/ Ultraviolet Spectrometry

KIFS = Kemikalieinspektionens författningsamling

µm = mikrometer

NASA = National Aeronautics and Space Administration

NFPA = The National Fire Protection Association

nm = nanometer

OSHA = Occupational Safety & Health Administration U.S. Department of Labour:s

PAH = Polycykliska aromatiska kolväten

PAN = Polyakrylnitril

PC = Probably Carcinogenic

PES = Polyetersulfon

ppm = parts per million

PVC = Poly Vinyl Chloride

RAF = Royal Airforce

SKL = Statens kriminaltekniska laboratorium

TGA = Termogravimetrisk analys

TGMDA= Triglycidylmetylenanilin,

TGPAP = Triglycidylparaaminofenol,

TIC = Total Ion Current

USCG = United States Coast Guard

w/cm<sup>2</sup> = watt/centimeter<sup>2</sup>

Å = ångström

## Innehållsförteckning

## Sida

<b>1 Inledning</b> .....	8
1.1 Bakgrund.....	8
1.2 Syfte .....	8
1.3 Avgränsningar .....	9
1.4 Arbetets upplägg.....	9
<b>2 Litteraturstudie</b> .....	11
2.1 Arbetsmiljöproblem vid haveri .....	11
2.2 Resultat från olika studier med förbränning av epoxiplaster.....	11
2.2.1 Miljöproblem.....	13
2.3 Degradering av epoximatrix .....	13
2.4 Partiklar och fibrer .....	13
2.4.1 Partiklar.....	14
2.4.2 Fibrer.....	15
2.4.3 Riskbedömning för ”nya” otestade fibrer .....	16
2.4.4 Fibrers biokompatibilitet.....	17
2.5 Kemiska cancerogener .....	19
<b>3 Experimentella förutsättningar</b> .....	19
3.1 Material .....	20
3.1.1 Kolfiberkompositen .....	20
3.1.2 Material från JAS .....	21
3.1.3 Träprov.....	21
3.1.4 Flygfotgen 75 .....	22
3.2 Metoder .....	22
3.2.1 Pyrolysugn .....	22
3.2.2 Termogravimetrisk analys (TGA).....	22
3.2.3 GC/MS med ATD .....	22
3.2.4 Referensbibliotek NIST .....	24
3.3 Utförande och analys.....	25
3.3.1 Termo-gravimetrisk analys .....	26
3.3.2 Förbränning av kolfibermaterial Hercules 8552/AS4 i pyrolysugn .....	27
3.3.3 Förbränning av kompositmaterial Hercules 8552/AS4 och JAS-material tillsammans med flygfotogen 75 .....	27
<b>4 Resultat</b> .....	28
4.1 Klassificering.....	29
4.1.1 The national Fire Protection Association (NFPA) :s hälsorisk-klassificering .....	29
4.1.2 Kemikalieinspektionens författningssamling (KIFS):s klassificering.....	30
4.2 Provresultat från prover förbrända i pyrolysugn samt träprov .....	30
4.2.1 Stoftprov 530°C och 900°C .....	33
4.2.2 Träprov.....	35
4.3 Fasta prov, förbrända i flygfotogen.....	36
4.4 Prov analyserade med kompletterande analysmetoder.....	40
4.4.1 Pyrolys/GC/MS.....	40
4.4.2 GC/UV .....	41
<b>5 Slutsatser och diskussion</b> .....	41
5.1 Diskussion .....	41
5.2 Experimentella slutsatser .....	42
5.3 Slutsatser, hälsorisker.....	43
<b>6 Fortsatta aktiviteter</b> .....	43
<b>7 Referenser</b> .....	43
<b>8 Bilagor</b> .....	46
8.1 Listor med ämnen.....	46
8.1.1 Lista med stoftprov .....	46

8.1.2 Lista med gasprov .....	46
8.1.3 Lista med flygfotogen .....	46
8.1.4 Lista med McDonaldsprov .....	46
8.2 Kromatogram.....	46

# 1 Inledning

## 1.1 Bakgrund

Denna rapport är resultatet av ett examensarbete, 20 p utfört av en civilingenjörsstuderande vid Linköpings Tekniska Högskola. Arbetet utfördes på uppdrag av CSM Materialteknik som arbetar med provning och konsultation inom material- och processteknik. Företaget ägs av SAAB.

Alltmer polymera material används inom industrin, såväl inom produktionsindustrin som inom bil- och flygindustrin. Inom flygindustrin används plaster främst för att reducera vikten, men har också hög hållfasthet. Kolfiberkompositer används främst till många flygplansdelar. JAS 39 Gripen består till 30 % av strukturvikten av kolfiberkompositer. Om brand uppstår vid ett haveri kan man förvänta sig att det sprids en hel del hälsovådliga ämnen som fibrer, sot, stoft, giftiga rökgaser, giftiga metalloxider och flygbränsle. Endast ett fåtal studier är gjorda som visar vilka produkter som bildas när kolfiberkompositer brinner. Dessa visar att det bildas många komplexa förbränningsprodukter.

Vid ett haveri görs första insatsen av räddningspersonal, därefter kommer bärgningspersonalen och utredare. Tyngdpunkten i rapporten som kommer att presenteras ligger på analys och utvärdering av de partiklar och fibrer som finns vid haveriet när bärgningspersonal kommer på plats. Hur mycket förbränningsprodukter som är kvar vid haveristen är mycket svårt att förutsäga. Många faktorer inverkar, såsom brandförlopp, vindar och turbulens.

Materialet som undersöks i det presenterade arbetet är dels en aminhärdad kolfiberkomposit, Hercules 8552/AS4 som förekommer i JAS 39 Gripen och dels material från det i Vänerm havererade JAS-flygplanet.

## 1.2 Syfte

Det här arbetet är en del av ett större projekt inom haveri/miljö som innebär framtagandet av en bärgningshandbok för JAS 39 Gripen. Syftet med arbetet är:

- att ta reda på vilka organiska partiklar som kan komma att bildas ur kolfiberkompositen vid brand, alternativt vilka ämnen som adsorberat på dessa partiklar.
- att göra en hälsoriskbedömning utifrån litteratursökning och resultatet från GC/MS analyserna.
- att kunna fastställa ett eventuellt indikatorämne, som alltid förekommer och är lätt att kvantifiera vid en haveriplats.



### 1.3 Avgränsningar

Arbetet behandlar endast problematiken vid brand kring kolfiberkompositer i samband med flygplanshaveri. Fokus ligger på arbetsmiljösynpunkterna, i huvudsak på arbetsmiljön för utredare och bärgningspersonal. Haveriets inverkan på närliggande miljö tas bara upp helt kort. Brandförloppet diskuteras inte heller. Emitterade gaser är endast analyserade från pyrolysuexperimenten. Bildandet av damm vid demontering och bärgning av haverist nämns kortfattat.

Eftersom så många ämnen hittats har varje ämne riskklassificeras på ett överskådligt sätt med hjälp av The National Fire Protection Association:s (NFPA):s klassificeringslista och Kemikalieinspektionens författningssamlingslista (KIFS). En mer detaljerad bedömning av ämnenas riskklassificering har bedömts som alltför omfattande, eftersom det rör sig om så många ämnen.

### 1.4 Arbetets upplägg

Examensarbetet påbörjades i november år 2000 och består av en litteraturstudie och en experimentell del.

Arbetet inleddes med en litteraturstudie. Den största delen av litteraturstudien bestod i att söka artiklar, böcker och rapporter i olika databaser. Endast ett fåtal artiklar som berörde ämnet kunde återfinnas. De databaser som användes var:

Aerospace database

Biological Sciences

Biology digest

Biotechnology and bioengineering abstracts

Chemical abstracts

Corrosion abstracts

Engineered materials abstracts

Inspecc

Material business file

Mechanical engineering abstracts

Medline

Metadex

NTIS

Science and technology digest

Toxline

Universitetsbibliotekets litteraturlösa

Weldasearch

De vanligaste sökorden var:

*composite(s), carbon, epoxy, fiber(s), fibre(s), crash, aeroplane, combustion, PAN, toxicity, health, hazard, products, matrix*

De artiklar som handlade om haverier och kompositter visade sig dock inte vara många (cirka 3 stycken) de var dock skrivna under de senaste åren. I dessa tas i första hand problematiken upp kring fibrer och ämnen som adsorberat på dessa fibrer. En del av CSM:s rapporter har också studerats.

Den första delen i det experimentella avsnittet baserade sig på experiment gjorda på CSM Materialteknik i Malmslätt där en serie förbränningsförsök ägde rum. Bitar av kolfiberkomposit med måtten 60x12x2 mm förbrändes i bägare tillsammans med flygfotogen. Försöken påbörjades inomhus i dragskåp, men på så pass höga lågor slog upp så förflyttades förbränningsförsöken utomhus. För att få så höga temperaturer som möjligt användes en acetylenlåga. Både gasprov och stoftprov togs från dessa experiment, men eftersom gasproven i kromatogrammen uppvisade en skog av toppar som mestadels bestod av flygfotogen och eftersom syftet var att analysera vilka ämnen som fanns i de fasta partiklarna så analyserades inte gasproven. Eftersom förbränningsförloppen i utomhusförsöken kändes oförutsägbara planerades en serie där kompositmaterialen förbrändes i pyrolysugn. För att få reda på vid vilka temperaturer materialet uppvisar störst massförlust användes metoden termogravimetrisk analys (TGA). TGA mäter ämnets vikt som funktion av dess temperatur. Pyrolysuignens temperaturer bestämdes sedan utifrån de temperaturer där de största massförlusterna skett. Från pyrolysuignsförsöken analyserades gasprov från alla försök och stoftprov från de högre temperaturerna. Ett vätskeprov med flygfotogen 75 analyserades också, för att få reda på vilka ämnen som enbart härstammar från flygfotogenet. Till sist förbrändes också bitar av det i Vänerhaverierade JAS 39 Gripen. Flygplanet hade inte brunnit vid haveriet.

Proverna sändes dels iväg för analys med pyrolys/GC/MS på SKL och dels analyserades de på Yrkesmedicin, HU. Instrumentet som användes på Yrkesmedicin var GC/MS med ATD. Denna metod möjliggör analys av de ämnen som adsorberat på fasta partiklar. Ytterligare en kompletterande analys gjordes med GC/UV på Yrkesmedicin.

Under arbetets gång inträffade i november år 2000 en brand på en McDonaldsrestaurang i Linköping. Material från branden användes för att kunna göra en grov jämförande uppskattning mellan en "vanlig" brand och en kolfiberkompositbrand.

## 2 Litteraturstudie

### 2.1 Arbetsmiljöproblem vid haveri

I samband med brand i kolfiberkomposit vid haveri kan flera arbetsmiljöproblem för bärgningspersonal uppkomma, dels i form av redan frigjorda, förbrända rester från planet och dels i samband med att olika bearbetningsprocesser utförs, som t ex slipning, kapning etc. Vilka förbränningsprodukter som bildas är mycket komplext och svårt att överblicka. Många faktorer påverkar förbränningsförloppet, såsom materialets kemiska struktur och flampunkt, ventilation, hur luften och brandprodukterna bebländar sig, hur mycket material som finns och hur materialen är arrangerade, hur stor elden är, hur länge elden brinner, och med vilken hastighet elden släcks.<sup>1,2,3</sup> Många olika förhållanden påverkar också om förbränningsprodukterna blir kvar vid haveristen. Man kan anta att de flesta gasformiga ämnena sprids med vinden, men en del finns sannolikt kvar, dels i fickor men mest adsorberade på damm, fibrers och partiklars ytor.

Under flera år har flera rapporteringar skett, om irriterande och toxiska effekter på grund av lösgjorda fibrer och aerosoler vid haveriplatser. Dessa rapporter handlar om allt från lättare hud- och ögonirritation till allvarliga andningsproblem. I vissa fall där personalen har haft förstärkta skyddskläder har penetrering av skarpa små nålfibrer ändå skett.<sup>4</sup>

Vid ett haveri med flygplan Harrier GR5 i Danmark 1990 fick ett bärgningsteam från Royal Airforce (RAF) svåra problem med halsont och luftrörsproblem, ögonirritation samt hudirritation, trots att de bar ansiktsmasker och skyddsglasögon. Det havererade vrakets kompositstrukturer hade extremt skarpa kanter, men den värsta problematiken låg i de mycket små och skarpa kolfibrerna som hade frigjorts från kompositen efter branden. Dessa kolfibrer bildade stora dammoln som blåste runt planet. Fibrerna hade en diameter på 2-4  $\mu\text{m}$  och skrapade små sår i huden som snabbt blev infekterade. När fibrerna analyserades av RAF Environment Health team så stod det klart att det på ytan fanns små kvantiteter av organiska ämnen som naftalener, fenoler, alkoholer, men också metaller som beryllium, titanium, vanadium, krom och mangan.<sup>4</sup>

Vid ett haveri kommer stora mängder flygfotogen att läcka ut. Bränslet är mycket eldfångt och kommer att ge upphov till stora kvantiteter förbränningsgaser som i sin tur ger upphov till intensiva och häftiga bränder. Det dominerande sättet för värmeöverföring i en eld är termisk strålning. Den termiska strålningen i en flygplansbrand uppkommer i första hand från kolfibrerna.<sup>5</sup> Bränder med jetbränsle kan snabbt uppnå en termisk strålning på 5-10  $\text{w}/\text{cm}^2$ . Det motsvarar förhållandena i en relativt stor, intensiv och het eld.<sup>6</sup> Vid en motorbrand kan temperaturer på ca 1000°C uppstå.<sup>7</sup> Om elden blir tillräckligt het smälter aluminiumkroppen, detta kan ske inom 1 minut.<sup>8</sup>

### 2.2 Resultat från olika studier med förbränning av epoxiplaster

Ett flertal olika studier har genomförts där produkter från förbrännings- och pyrolysexperiment med epoxiplaster analyseras. I boken "Arbetsliv och miljö" av Erik Lindberg, sägs de vanligaste sönderfallsprodukterna vid 400-1500°C vara formaldehyd, akrolein, hexametylendiamin, aromatiska kolväten och fenol.<sup>9</sup> Generellt sett kan om bränder sägas att om temperaturen är mycket hög förbränns alla kolväten till kolmonoxid, koldioxid och vatten. Förbränningens effektivitet är högre ju mer koldioxid som genereras i branden och lägre ju mer rök dvs, partiklar, kolväten, samt kolmonoxid och vätecyanid som bildas.<sup>3</sup>

Vid ett rökgasexperiment undersöktes en aminhärdad epoxikomposit (Mil-spec 24608A). Gaser som identifierades vid experimentet var förutom kolmonoxid och koldioxid vätecyanid, nitroxa gaser, svaveldioxid, ammoniak, klorgas och saltsyra. Uppmätta koncentrationer av vätecyanid var mycket mindre än gällande hygieniska gränsvärden. Kolmonoxid utvecklades i mer toxiska koncentrationer än vätecyanid.<sup>10</sup>

En annan studie visade att bisfenol A-baserade epoxihartser, vid upphettning från svets- och skärbränning genererar en mängd olika ämnen och ämnesgrupper som t ex acetaldehyd, aceton, akrolein, metyletylketon, fenol, karbonylföreningar, formaldehyd, myrsyra, toluen och ättikssyra. Studien visade att indikatorämnen vid arbetshygieniska mätningar från svets- och skärbränning av epoxiplaster kan vara fenoler (framför allt bisfenol A) totalmängden karbonylföreningar samt separat formaldehyd och akrolein.<sup>11</sup>

I ytterligare en annan studie analyserades epoxikompositerna 3501-6/AS och 5208/T300 i flera pyrolysexperiment. Den mesta mängden pyrolysgaser som identifierades var vatten, koldioxid och kolmonoxid. Ytterligare gaser som identifierades var etan, propan, isopropylalkohol, bensen och en mindre mängd propylen. Möjliga små mängder av vätecyanid avslöjades genom pyrolysur en stor provmängd.<sup>12</sup>

I en studie där olika flygplansmaterial testades, ville man vid brand, studera huruvida röken från olika epoximaterial var toxiska. Förbränningsprodukternas halter jämfördes med andra material såsom trä. Flera termiska experiment genomfördes där inga bevis fanns för bildandet av ovanligt toxiska substanser under rökutvecklingen (som pågick i 30 minuter). Det fanns heller inte något bevis för särskilt toxiska effekter på försöksdjur efter att de inhalerat rök i ca 30 minuter. Kolmonoxid var det giftigaste ämnet som bildades om man bortser från vätecyanid som bildades vid oregelbunden förbränning vid 10 w/cm<sup>2</sup>. Vätecyanid har betydligt lägre gränsvärde än vad kolmonoxid har. Vätecyanid bildas vid intensiva bränder.<sup>6</sup>

U.S. Army har gjort en jämförelse mellan kevlar/epoxi från helikopter och plywood. Olika halter av toxiska gaser uppmättes där följande halter kan nämnas; Kolmonoxid uppmättes till ca 300 ppm för kevlar/epoxi och 100 ppm för plywood. Vätecyanid uppmättes till 35-50 ppm för kevlar/epoxi och detekterades inte för plywood. I bägge materialen uppmättes 5-15 ppm svaveldioxid. Olika halter av de toxiska ämnena uppmättes beroende på om proven var indränkta i bränsle innan eller inte.<sup>7</sup>

Det är en skillnad på pyrolys och förbränning. Pyrolys är den termiska nedbrytningen/förångningen av ett prov utan att provet fattar eld. Vid ett flygplanshaveri kan man tänka sig att pyrolys sker inuti materialen, inuti en vinge t ex. Förbränning sker i en syrerik miljö, där provet fattar eld. En eldhärd består av en blandning av flammor och pyrolys i olika temperaturer beroende på materialens olika flampunkter. De toxiska ämnena som bildas vid pyrolys och vid förbränning skiljer sig avsevärt i de flesta materialen.<sup>2</sup>

### 2.2.1 Miljöproblem

Dammpartiklar och fibrer från ett haveri kan under ogynnsamma förhållanden spridas långa sträckor. Beroende på vad för väder och vilka vindförhållande så sker spridningen av miljöfarliga substanser med stor variation. Kolfibrer är inerta och bryts inte så lätt ned. Om stora mängder kommer ut i luften kan de kanske utgöra ett miljöproblem.<sup>13</sup> Om stora dammoln med små kolfibrer bildas kan det finnas en potentiell fara för gnistbildning, brand och haveri på elektrisk utrustning i omgivningen eftersom kolfibrer har elektrisk ledningsförmåga.<sup>14</sup> Andrarapporter beskriver denna fara som överdriven.<sup>4</sup>

### 2.3 Degradering av epoximatris

När kolfiberkompositen brinner är det generellt sett epoximatrisen som påverkas mest av värmeexponeringen. Kolfibrerna påverkas inte lika mycket. Man kan beskriva den termiska degraderingen i tre steg: depolymerisering, nedbrytning och förångning. Vid temperaturer mindre än ungefär 500°C smälter inte epoxiplasten utan det är rättvisare att säga att den sönderdelas. Tunna laminat förstörs snabbt genom delaminering och tjocka laminat får blåsbildning på ytan. När epoxiplasterna sönderdelas bildar de stora polymererna mindre fragment såsom aldehyder, ketoner och organiska syror. Formaldehyd och ättikssyra bildas nästan alltid. De är irriterande på luftvägarna, dessutom är formaldehyd en klassad cancerogen. Dessa retande gaser kan adsorberas på rökpartiklar. Är dessa partiklar tillräckligt små kan de föras djupt ner i lungorna.<sup>9</sup>

De olika kemiska grupperna i kompositmaterialet är olika känsliga för värme. Till den termiskt stabila gruppen hör aromater. Hydroxyler, aminer, amider från t ex härdare är inte lika stabila. CSM Materialteknik har gjort experiment där epoxilaminat Hercules 8552/AS4 utsätts för degradering med värme under varierande tid. Kemisk degradering av Hercules 8552/ AS4 kan urskiljas redan vid temperaturer över 120°C om materialet exponeras i 7 timmar. Vid 220°C accelererar den kemiska nedbrytningen oavsett exponeringstid.<sup>34</sup> En annan undersökning visar att det vid 177-371°C sker en snabb initial viktnedgång som beror på att absorberat vatten och lösningsmedel avgår.<sup>15</sup>

### 2.4 Partiklar och fibrer

Rökgaser från förbränning av kolfiberkomposit har en mycket komplex och varierande sammansättning. De innehåller både ämnen i gasfas och fasta partiklar, som sot samt

fibrer, som helt eller delvis undslupit förbränning. På dessa partiklar finns komplexa, organiska föreningar adsorberade. Vid brand vid ett haveri kommer partiklar och fibrer att sprida sig i ett stort område men mycket av dammet kommer troligtvis att finnas kvar på haveriplatsen.

#### 2.4.1 Partiklar

Partiklar som finns vid en brandplats kan t ex vara oförbrända rester från materialet eller sot. För att studera hur partiklarna från förbrända rester av kolfiberkomposit ser ut, togs några svepelektronmikroskopbilder (SEM-bilder) på CSM Materialteknik. På bild 1 ses några kolfiberkompositfibrer tillsammans med partiklar. Förstoringen är 250 gånger. På bild 2 kan små svampiga partiklar ses, här är förstoringen 1850 gånger.

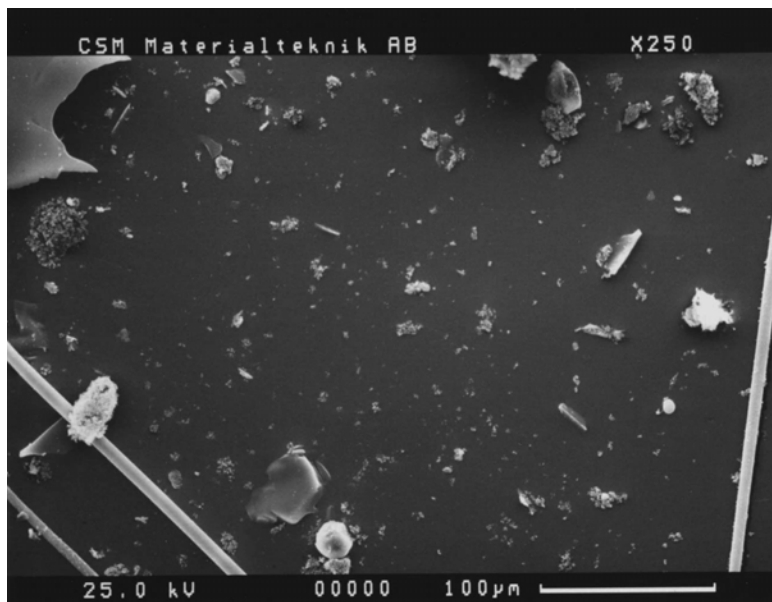


Bild 1. Partiklar och fibrer från förbränningsexperiment, 250 gångers förstoring.

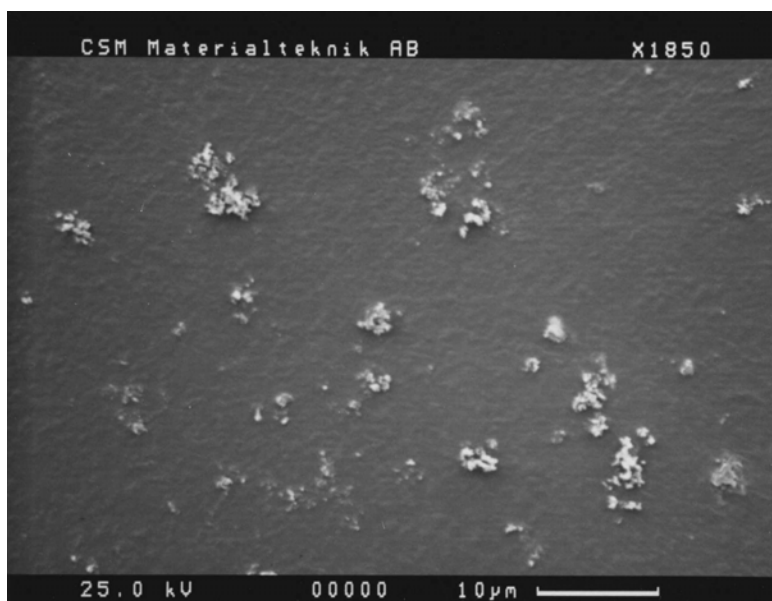


Bild 2. Partiklar från förbränningsexperiment, 1850 gångers förstoring

Sot från lågor är små fasta partiklar med en diameter på 10-50 nm. Man kan beskriva dem som små kedjeformade sfäriska aggregat. Dessa sfäriska enheter har en hexagonal struktur som påminner om grafit och har kol/väte atomkvoten (8:1-12:1).<sup>16</sup>

Sot bildas i tre steg:

1. Kärnbildning. Nya ämnen alstras fortare än de bryts ned. En förvandling sker från ett molekylärt system till ett partikulärt system, detta sker vid en molekylvikt på ca  $10^4$  partikelns storlek är då ca 3 nm.
2. Tillväxt av sfäriska partiklar från 10-50 nm (100-500 Å).
3. Aggregering av sfäriska enheter till kedjor.

Sot bildas när elden är bränslerik. Ett flertal mekanismer innefattar bildandet av sot där reaktioner med fria radikaler och/eller joner är några av processerna.<sup>16</sup> Om fria radikaler bildas och inhaleras är detta en hälsorisk. Koldioxid och vattenånga undertrycker bildandet av sot.<sup>17</sup>

## 2.4.2 Fibrer

Rökgasers partiklar varierar i storlek. Partiklar och fibrer med en diameter större än 10  $\mu\text{m}$  fastnar i övre luftvägarna. Mindre partiklar når längre ner i andningsvägarna. Hur fibern deponeras i andningsvägarna beror främst på dess diameter. Endast fibrer med en diameter mindre än 3  $\mu\text{m}$  når lungblåsorna, alveolerna. Fibrer med en längd på upp till 40  $\mu\text{m}$  kan penetrera djupt ner i lungorna. Partiklar mindre än 1  $\mu\text{m}$  forslas bort från lungorna genom att sätta sig fast på de inre ytorna och därifrån föras bort. Fibrer kortare än 5  $\mu\text{m}$  forslas lättare bort i kroppen än de som är längre. De längre fibrerna är mer biologiskt aktiva och cancerogena än kortare. Fibrer som blir kvar i lungorna längre tid är mer cancerogena än de som förs bort snabbare.<sup>4,18,19</sup>

Tabell 1 visar hur långt ner i andningssystemet fibrer med olika dimensioner penetrerar. Inhalerbara fibrer når de övre luftvägarna, bronkiala fibrer når bronkerna och de respirabla fibrerna når ända ner till alveolerna.<sup>14</sup>

Tabell 1 Fiberdimensioner

Fiberparameter	Inhalerbar	Bronkial	Respirabel	Korta
Längd	> 5 $\mu\text{m}$	> 5 $\mu\text{m}$	> 5 $\mu\text{m}$	< 5-0.5 $\mu\text{m}$
Diameter	*	< 10 $\mu\text{m}$	< 3 $\mu\text{m}$	< 1 $\mu\text{m}$
Längd:Diameter	> 5:1	> 5:1	> 5:1	> 5:1

\* Alla luftburna fibrer som uppfyller fiberdefinitionen längd:bredd > 5:1 räknas som inhalerbara.

De ämnen som adsorberas vid fibrer tycks företrädesvis adsorberas på fibrer som är mindre än  $5\mu\text{m}$  i längd, alltså partiklar som är respirabla.<sup>20</sup>

#### 2.4.3 Riskbedömning för "nya" otestade fibrer

En fas av kolfiberkompositen Hercules 8552/AS4 är polyakrylnitril-fibrer, PAN-fibrer. Om höga temperaturer uppkommer i en brand förbränns fibrerna, deras diameter blir mindre. Bild 3 visar en SEM-bild på förbrända PAN-fibrer med 1100 gångers förstoring. Bilden är tagen på CSM Materialteknik.

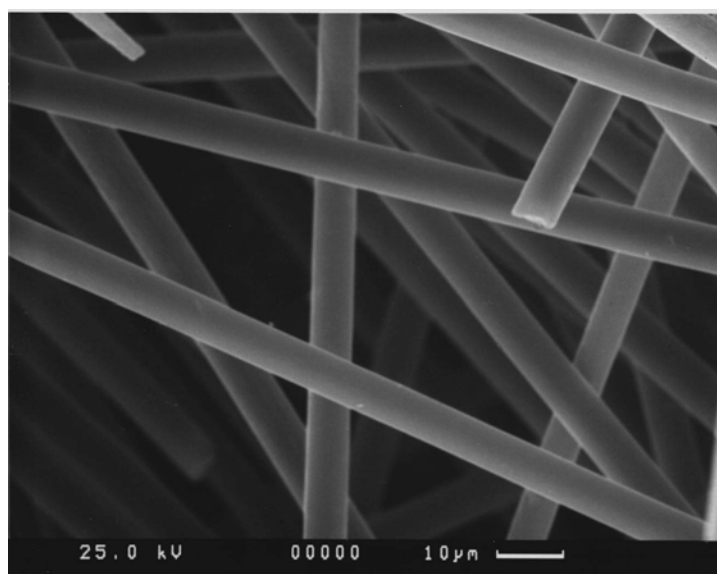


Bild 3. PAN-fibrer från förbränningsexperiment, 1100 gångers förstoring

Förbrända PAN-fibrer är relativt otestade, de studier som har gjorts på kolfiberkompositen har varit på arbetsplatser där arbetarna under lång tid har blivit utsatta för fibrer i relativt låga doser. För att studera de toxikologiska effekterna brukar djurförsök ingå, men inga djurförsök med förbrända PAN-fibrer har hitintill gjorts under någon längre tidsrymd.<sup>21</sup>

Studier på asbest och glasfibrer kan hjälpa till att förstå nya otestade fibrers toxicitet. Asbest är den mest studerade fibern. Dess toxiska effekt beror på att asbestfibern har en förmåga att dela sig i längdriktningen, vilket medför att mycket smala, långa fibriller bildas. Även mängd inhaled dos och hur djupt ner i lungorna fibrerna förs påverkar toxiciteten. Om fibrernas diameter är runt  $2-3\mu\text{m}$  är antalet fibrer som förs ner i de lägre lungregionerna som störst, för att sedan avta helt när fibrernas diameter är  $7-10\mu\text{m}$ . Flera studier visar att asbest kan orsaka fibros, lungcancer och mesotheliom (cancer i lungsäcken).<sup>21,22,23</sup>

U.S. army har gjort en serie storskaliga tester där 45 kg kolfiberkompositier förbrändes i en bassäng som var 10,7 m i diameter. Frigjorda fibrer fångades upp i ett filtersystem 40



m över marken. De flesta fibrerna visade sig vara sammanslagna i kluster på upp till hundra fibrer. Ensamma fibrer utgjorde mindre än 1 % av den ursprungliga kompositens kolfibervikt. Innan förbränningen hade fibrerna en diameter på 6  $\mu\text{m}$ . De uppfångade fibrerna hade en medeldiameter på 4,2  $\mu\text{m}$ . Många fibrer blev totalt förbrända när temperaturen var högre än 900°C. Fibrerna förminskas p g a ytoxidation, söndermulning och genom att fibrerna blir smalare p g a korrosion. NASA har gjort försök där fiberdiametern karakteriserades med svepelektronmikroskop. Det visade sig att mindre än 24 % av de totalt frisläppta, förbrända fibrerna var respirabla med en diameter mindre än 3  $\mu\text{m}$  och en längd mindre än 80  $\mu\text{m}$ . Utifrån dessa försök har beräkningar gjorts av koncentrationen respirabla fibrer i rök. Resultaten visade att koncentrationerna ligger under Occupational Safety & Health Administration U.S. Department of Labor:s (OSHA) gränsvärden för time-weighted average (TWA) över en 8-timmars period för asbestfibrer. Liknande försök och resultat har även gjorts av U.S. Coast guard (USCG). Studien visade att även om det inte finns några vetenskapliga studier som uppvisar att risken vid inhalering av kolfiber är liknande som vid asbest, så bör personer som kommer i kontakt med förbrända kolfibrer vidta försiktighetsåtgärder. För att förhindra akut inhalering och hudkontakt av föroreningar och respirabla fibrer har U.S. army utvecklat skyddsåtgärder. All personal som arbetar i närheten av haveriplatsen måste bära andningsapparater, kemiska skyddskläder, läderhandskar och neprenoveraller. När elden är slocknad så täcks all debris med fixerande medel för att agglomerera de lösa fibrerna. Royal Air Force har utvecklat liknande metoder.<sup>21</sup>

En studie beskrev ett experiment där råttor inhalerat PAN-baserade kolfibrer. Fibrerna hade en diameter på 3  $\mu\text{m}$  i diameter. När råttorna undersöktes ett antal veckor efter exponeringen, återfanns inga fibrer. En rättvisare studie skulle vara att göra försök där råttorna följdes under hela sin levnadstid d v s under två års tid. Eftersom inte dessa studier gjorts med PAN-fibrer är det svårt att göra några jämförande slutsatser med cancerframkallande fibrer som asbestfibrer.<sup>18</sup>

#### 2.4.4 Fibrers biokompatibilitet

Den största bidragande orsaken till fibrers patogenicitet är deras dimensioner. Emellertid har ytaktiviteten också betydelse. Kolfibrerna i sig är relativt olösliga, det är de fasta fibrernas *ytor* som reagerar med celler och vävnad. Fibrers toxicitet beror på flera saker; samma typ av fibrer, med olika struktur och storlek kan ge helt olika biologiska svar. Detta beror på olika faktorer såsom:

- kemisk struktur
- storlek
- ytans kornighet
- hur kristallin ytan är
- om kristallplanen är blottlagda
- om fibrerna har dåligt koordinerade atomer
- om det finns joner som kan bilda små reaktiva center

- färska brottytor
- termiska behandlingar
- vad för ämnen som är adsorberade på ytan<sup>24,25,26</sup>

De biologiska svar fibrerna ger är irritation och inflammation. I förlängningen kan de inducera cellförändringar. När fibern når lungorna kan ärrbildning i form av fibros, nybildning av kollagenrik bindväv, uppstå. Fibros verkar uppstå från den inflammation som sker i området. Varför vissa fibrer ger upphov till fibros och cancer är inte till fullo förstått, men många faktorer påverkar förloppet. Flera hypoteser finns, några av dessa är:

- DNA-skada inducerad av de reaktiva syreprodukter som bildas av fibern
- DNA-skada genom direkta fysiska skador orsakade av fibern på cellen
- ökad celltillväxt
- de fibrer som ger kronisk inflammation och därigenom orsakar utsläpp av reaktiva syreprodukter, cytokiner och tillväxtfaktorer
- fibrer som är bärare av kemiska cancerogener

Det är troligt att alla dessa mekanismer medverkar till om fibern orsakar cancer eller inte. Alla dessa effekter har observerats i in vitro-försök.<sup>18</sup>

Om ett främmande föremål eller yta blir exponerat i kroppen kommer proteiner att fastna på det. Rent generellt kan sägas att ju mer hydrofob en yta är desto mer proteiner fastnar. Efter att proteinerna har fastnat kommer celler att fastna, som t ex bakterier. Detta bidrar till att aktivera stora reningsceller, makrofager, som har tilluppgift att omsluta främmande föremål och i första hand bryta ned dem. Om en makrofag omsluter fibern, blir adsorberade ämnen på fibern utsatta för nedbrytande enzymer. Dessutom producerar makrofager både fria syreradikaler och kväioxid som ett försvar mot mikroorganismer. Det är också troligt att dessa reaktiva ämnen orsakar skada på de omgivande cellerna i lungorna. Den fortsatta oxideringsreaktionen i makrofagen kommer att utlösa ett inflammatoriskt svar med kontinuerligt bildande av cytokiner och kväve- och syreprodukter. Cytokiner är inflammatoriska mediatorer och dessa tillsammans med kväve- och syreprodukter leder sedan till flera olika molekylära och metaboliska svar som resulterar i olika saker som genaktivering och cellskador.

Fiberns storlek är också kritisk för makrofagerna. Makrofagens diameter är 10-15 µm, alltså tas fibrer kortare än 10 µm lätt upp av makrofagerna. Om fibern är längre än 20-30 µm så kan inte makrofagerna helt omsluta fibrerna, detta kan resultera i makrofagens död. Ett djurförsök med råttor visar att mycket få fibrer med en längd över 20 µm lämnar lungorna. För fibrer som inte upplöses eller bryts ner till kortare mindre farliga så finns en cancerrisk. Andra försök med asbest har visat att det är de långa och tunna asbestfibrerna som orsakar asbestos och mesothela tumörer.<sup>19,21</sup>

Om fibrerna varit upphettade innan inhaleringen är de inte lika toxiska för makrofagerna som klarar av att ta hand om mer, å andra sidan minskar de hydrofila siter och ämnet blir mer hydrofobt, vilket resulterar i ett större inflammatoriskt svar. Fibrernas ytegenskaper, dess dimensioner och de cancerogena ämnena de för ner kan ge synergi-effekter.<sup>24,25,26</sup>

I en artikel i Journal of Fire Science har försök gjorts på råttor som fått inhalera damm och fibrer från kolfiberkompositer av typen som finns i JAS 39 Gripen, d v s som har epoximatriser härdade med aromatiska aminer. Det visade sig att dammet och fibrerna gav upphov till inflammation i lungorna som gick att jämföra med en måttlig lungskada.<sup>21</sup>

## 2.5 Kemiska cancerogener

När det gäller cancerframkallande ämnen kan man inte sätta några säkra nivåer utan varje dos innebär en risk. Djurförsök har visat att en engångsdos av ett cancerogent ämne ger mindre tumörfrekvens än om samma dos delas upp vid flera olika tillfällen. För ämnen som är starkt carcinogena, är 0-nivå med avseende på exponering, att rekommendera.<sup>3,20</sup>

En av orsakerna till förhöjd induktion av cancer p g a kemiska cancerogener är att de förändrar kroppens metabolism. Enzymer styr kroppens metabolism och de är i ständig jämvikt. Enzymer kan antingen vara inducerare eller inhiberare i olika processer. En enzyminhiberare kan antingen öka eller minska cancerogeniteten. Det finns mer än 300 ämnen (1988) är kända stimulerare till enzymsyntes. Polyaromatiska kolväten (PAH) är den grupp som har blivit mest studerad. Ett kännetecken för dem alla är deras uttalade fettlöslighet.<sup>20</sup> Studier på både råttor och mus har visat att när flera olika cancerogena PAH exponeras tillsammans i låga doser så blir effekten additiv.<sup>27</sup>

PAH bildas oftast om ett kolväte pyrolyseras eller förbränns med syreunderskott. PAH är ett samlingsnamn för ämnen som består av sammansatta aromatiska föreningar. Föreningarna bildas till största delen vid ofullständig förbränning av kol, olja och biomassa men kan också bildas i processer med syreöverskott. Andra faktorer som spelar in vid bildandet av PAH är bränslekroppens storlek, hur bränslet är fördelat och temperatur. PAH bildas genom sönderdelning av högre alkaner, pyrolys och sammanslagning av lägre alkaner, pyrosyntes. Syntesen sker i intervallet 500-1000°C. Vissa förbränningsbetingelser samt vissa kolväten som C<sub>9</sub>- och C<sub>10</sub> kolväten har högre benägenhet att bilda aromatiska föreningar.<sup>20</sup>

## 3 Experimentella förutsättningar

## 3.1 Material

### 3.1.1 Kolfiberkompositen

Ett kompositmaterial består av två eller fler distinkt och mekaniskt separerbara material. Bindningen mellan fibrer och matris i gränsytan är mycket stark. Kolfiberkompositerna består av en kontinuerlig fas, epoximatrisen och en ickekontinuerlig fas med kolfibrer. De olika materialen binds samman genom olika processer och bildar ett laminat. Det mest använda laminatet i JAS 39 Gripen är Hercules 8552/AS4. Det är också detta material som använts i denna studie. Kolfiberkompositerna är fabricerade i skikt där distansmaterialet mellan kompositskikten är aluminiumfolie.

#### 3.1.1.1 Matrisen

Cirka 30 viktsprocent av kompositen består av epoximatris. Flera olika sorters matriser kan användas till komposit, men epoximatriser är dominerande till flygplansapplikationer på grund av att de är relativt sega, enkla att tillverka och måttligt värmeståliga. De är också mycket resistent för kemisk degradering.

Genom att blanda flytande epoxiharts med en ohärdad flytande epoxiharts (prepolymer), som innehåller en härdare (aromatisk amin), får man epoxigrupper att under hög temperatur, kemiskt reagera till en hård, spröd epoxiplast. Ett tredimensionellt nätverk av polymerkedjor bildas genom kemisk tvärbinding. Epoxibaserna i Hercules 8552/AS4 består av aromatiska polyepoxider: triglicidylparaaminofenol, TGPAP och triglycidylmetylenanilin, TGMDA. Härdaren som används är diaminodifenylsulfon, DDS.<sup>28</sup>

Dessutom består cirka 20 viktprocent av epoximatrisen av en termoplast; polyetersulfon (PES). Polyetersulfon används i laminaten för att binda ihop materialet. Den förbättrar också processbarheten och laminatens slagseghet. Vid härdningen fasseparerar PES och bildar ett nätverk integrerat med epoximaterialet.<sup>28</sup>

#### 3.1.1.2 PAN-fibrer

Fibrerna i Hercules 8552/AS4 är polyakrylnitril (PAN)-fibrer och har en diameter på 10 µm.<sup>28</sup> De innehar stor styrka i förhållande till sin vikt.

Fibrerna tillverkas i en process som heter våtspinning. Den ger en hög grad av orientering i molekyllkedjorna. Kolfibrerna består av små grafitkristaller. I kristallerna är kolatomerna arrangerade i hexagoner som bildar ett lager. Atomerna i lagret hålls samman av starka kovalenta bindningar. Mellan lagren verkar svaga van der Waals krafter. Detta gör att hållfastheten är större i planens riktning än tvärs planen.

### 3.1.2 Material från JAS

Delar från det i Vänern störtade JAS 39 Gripen användes i de experimentella försöken (bild 4,5). Vingdelarnas material bestod till största delen av aluminiumfolie och kolfiberkomposit. Vingdelarna var målade. Kanterna var uppfläkta med utstickande kolfibrer. Planet hade inte brunnit.



Bild 4. JAS-del



Bild 5. JAS-del

### 3.1.3 Träprov

Ett prov med förbränt trä hämtades från Statens kriminaltekniska laboratorium (SKL). Brandmaterialet härstammade från en brand på en McDonaldsrestaurang i Linköping i november år 2000.

### 3.1.4 Flygfotgen 75

Provbitarna som skulle analyseras blev indränkta i flygfotogen 75 innan de sattes i brand. Flygfotogenets beståndsdelar är:<sup>29</sup>

- mättade kolväten som alkaner och cykloalkaner
- omättade kolväten som alkener (högst 5 %), aromater som bensen, toluen, naftalen (högst 22%)
- orenheter som svavel (högst 0,3 %), kolvätesvavelföreningar (högst 0,002 %) och kväveföreningar som t ex pyridin
- olika additiv såsom antioxidanterna 2,4,6-trimetylfenol och fenylendiamin
- korrosioninhibitorer och mjukgörare som högmolekylära kol-, svavel- och fosforsyror och deras salter
- antistatmedel

## 3.2 Metoder

### 3.2.1 Pyrolysugn

En pyrolysugn (Carbolite) användes till en del av försöken. Pyrolysugnen kan upphettas till 1000°C. På ugnens ovansida finns hål med ett provrörs storlek.

### 3.2.2 Termogravimetrisk analys (TGA)

För att kunna studera vid vilka temperaturer nedbrytning sker av epoximatrisen så användes termogravimetrisk analys (TGA). Instrumentet som användes heter Mettler TG 50. TGA mäter ämnets vikt som funktion av dess temperatur. Provet läggs i en liten provhållare som hänger i en tråd från en våg. Provhållaren hänger ner i en ugn som kan upphettas från 35°C till 1000°C. Efterhand som temperaturen stiger avgår komponenterna ur materialet, beroende på deras flyktighet.

### 3.2.3 GC/MS med ATD

Instrumentet som användes för analys av ämnena var GC/MS med ATD. Instrumentets parametrar visas nedan.

**GC-MS med ATD****ATD**

Ugnstemperatur	Först 225°C därefter ramp upp till 300°C
Kylfälla	gaser: -30°C, fasta prov: 10°C
Material i rör och återuppsamling	tenax TA

**GC**

Instrument	Perkin Elmer ATD 400 Autosystem XL
Kolonnamn	HP5MS från Chromtech
Kolonnlängd	30 m
Kolonndiameter	0.25 mm
Kolonnsens filmtjocklek	1.0 µm
Kolonnsens packmaterial	5 % fenylgrupper, 95 % metylgrupper kopplat på siloxan
Bärgas	helium
Kolonstryck	10 psi vid 35°C
Injektormetod	split, 1/10-del gick in på kolonnen
Temperaturprogram	35°C, 4 min, därefter ett rampprogram: 10°C/min till 290°C
Transfer line, kopplingen mellan GC och MS	300°C

**MS**

Instrument	Turbomass
Joniseringsenergi	70 eV
Jonkällans temperatur	150°C
Masstalsområde	15-400 m/z
Scanhastighet	2 scan/sek

Automatic Thermal Desorption system (ATD) är en metod som används tillsammans med ett GC/MS-instrument. Ämnena som ska analyseras, desorberas och samlas därefter i en kylfälla i ATD:n innan de injeceras till GC-kolonnen. Olika metoder kan användas, i den här studien användes två-steps desorption. Provrören värms först upp i en ugn där provets flyktiga ämnen förs iväg av en bärgas, här helium, till en kylfälla. Därefter hettas de åter upp i ett temperaturprogram för att sedan föras via injektorn ut på GC-kolonnen och åter kylas. Med denna metod är det möjligt att analysera fasta prover. På så sätt samlar kylfällan ihop ämnena medverkar det till smala toppar i kromatogrammet.

Gaskromatografi är en metod som går ut på att separera olika ämnen från varandra. Efter att provet gått genom ATD:n transporteras det med bärgasen, som också kallas mobilfas, till gaskromatografens injektor och därefter ut på en kolonn. På insidan av kolonnen finns en stationärfas. Stationärfasen består av en tunn vätskefilm i en kvartskapillär. Kolonnen är placerad i en ugn.

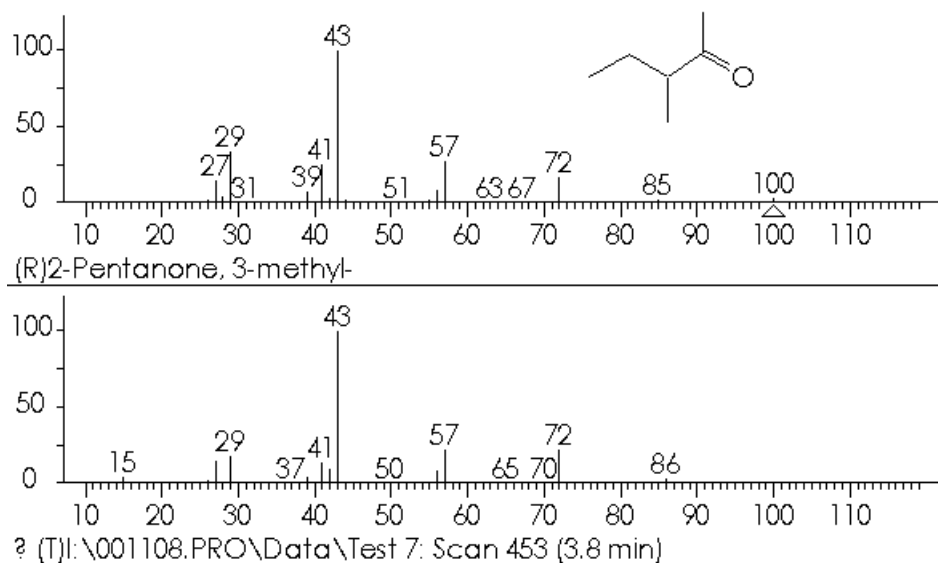
När provet injicerats på kolonnen kyls det för att sedan värmas och dess olika beståndsdelar elueras sedan ut vid olika tidpunkter. Temperaturen regleras ofta med hjälp av ett temperaturprogram. Vid vilken tidpunkt ämnena elueras på kolonnen beror på hur flyktiga de är samt deras löslighet i stationärfasen. Flyktiga ämnen samt de ämnen som har minst affinitet till stationärfasen kommer att komma ut först från kolonnen. De kommer alltså att få lägst retentionstid.

Metoden för att kunna detektera ämnena efter gaskromatografens separering är masspektroskopi. Den organiska förening som ska analyseras passerar genom en stråle av accelererande elektroner med hög energi i en positivt laddad kammare. Elektronstrålen slår bort en elektron från föreningen och en fri radikal,  $M^+$  bildas. Denna jon har i allmänhet så stor energi att en eller fler av dess bindningar bryts och det bildas ett stort antal fragmenterade joner med olika masstal. Jonerna separeras sedan med kvadrupol mass filter. En kvadrupol består av fyra cylindriska metallstavar och ett kontinuerligt varierande elektriskt fält längs med stavarna. Vid en speciell spänning är det endast joner med ett speciellt  $m/z$  (massa/laddning) som tillåts passera. Spänningen ändras snabbt och ett valt område  $m/z$  kan scannas på kort tid. Jonerna som passerat genom kvadrupolen detekteras sedan med en fotomultiplikator. Intensiteten för varje jonslag registreras och signalen är proportionell mot antalet joner som når detektorn. Signalen förstärks sedan och bildar ett kromatogram där den totala jonströmmen, TIC (Total Ion Current) är avsatt mot tiden. Vid varje tid i kromatogrammet kan ett masspektrum erhållas som visar vilka masstal som detekteras vid den aktuella tidpunkten. Masspektrum består av en serie toppar, en för varje masstal. Alla ämnen sönderdelas på ett alldeles speciellt sätt. Man kan säga att varje ämne har ett eget fingeravtryck.

#### 3.2.4 Referensbibliotek NIST

Identifiering av masspektret gjordes med hjälp av referensbiblioteket NIST 98 (National Institute of Standard Technology). Biblioteket innehåller 107 886 olika ämnen. För att kunna göra en bra jämförelse mellan prov och bibliotek används ett system av datoralgoritmer som heter Probability Based Matching (PBM). Detta system gör en försökning där signifikanta fragment med hög intensitet och hög molekylvikt väljs ut. Efter denna försökning görs en mer grundlig sökning, denna grundliga sökning resulterar i två värden, forward fit factor och reverse fit factor. Med forward fit factor-sökningen utgår sökningen från det framtagna spektrumet medan sökningen reverse fit factor utgår från biblioteket. Värdet kan som mest vara 1000, vilket är en perfekt matchning. Ämnen med högsta värden mindre än 700 betecknas som alltför osäkra för att tas med. En bedömning sker grundat på bibliotekets sökvärde, antal gånger ämnet finns med i listans början men främst genom att på egen hand jämföra provet och bibliotekets spektra. Nedan visas ett exempel på hur resultatet av en sökning ser ut.





- 1 843 844R 58.4P (R) 2-Pentanone, 3-methyl-
- 2 798 815R 58.4P (M) 2-Pentanone, 3-methyl-
- 3 793 794R 58.4P (R) 2-Pentanone, 3-methyl-
- 4 789 804R 11.4P (R) Butane, 2-methyl-
- 5 786 802R 10.1P (M) Pentane
- 6 778 791R 7.53P (R) 2-Butanone
- 7 777 790R 11.4P (R) Butane, 2-methyl-
- 8 774 787R 7.53P (R) 2-Butanone
- 9 766 786R 10.1P (R) Pentane
- 10 764 776R 10.1P (R) Pentane

### 3.3 Utförande och analys

Målet med den laborativa delen var att ta reda på vad för ämnen som bildas då kolfiberkomposit brinner. Experimenten startades med en serie försök där kolfiberkomposit pyrolyserades vid olika temperaturer i pyrolysuugn. Därefter gjordes försök utomhus där kolfiberkomposit och material från det i Väneren havererade JAS 39 Gripen förbrändes i flygfotogen. Ett stort problem var att åstadkomma höga temperaturer. Vid ett haveri kan man räkna med temperaturer på upp till 1000°C. Med en IR-mätare uppmättes temperaturer på ca 500°C, men i provets kanter där kolfiberkompositerna blev rödglödgede uppnåddes med största sannolikhet högre temperaturer. För att få en intensivare eld krävs mer material än vad som fanns resurser till. Ett prov med endast flygfotogen togs, samt ett träprov från en brand på McDonalds i Linköping. McDonaldsprovet togs för att kunna göra en grov jämförande uppskattning. Tyvärr skedde en kontaminering, då provet packades. Detta upptäcktes i slutskedet av arbetet. Ett nytt blankprov togs, denna gång innehållande det kvartsdun som kolonnerna är packade med. Föroreningar upptäcktes och dessa har tagits bort från resultatlistan.

Ett vätskeprov med flygfotogen 75 analyserades med GC/MS. Resultaten av denna analys finns i bilagan längst bak.

### 3.3.1 Termo-gravimetrisk analys

För att kunna fastställa vid vilka temperaturer proven skulle förbrännas i pyrolysuugen, gjordes en termogravimetrisk analys. 21.3 mg prov lades på en liten våg som sedan sänktes ned i instrumentets ugn. TGA-kurvan som registrerades visade att materialets massförlust skedde i intervall runt temperaturerna 380°C, 530°C och 650°C. Liten massförlust skedde dock från början (bild 6).

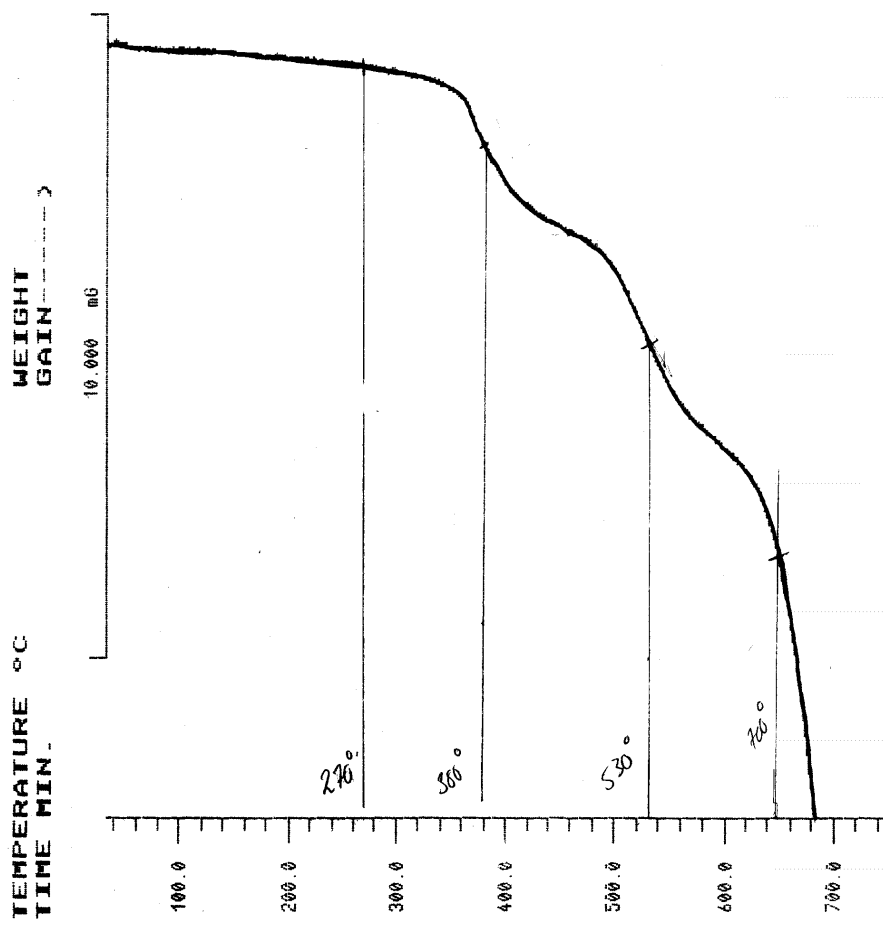


Bild 6. TGA-kurva

En provmängd från TGA-förbränningen analyserades (tabell 2) för att få en uppfattning om vad för ämnen som skulle komma att bildas. Den högsta temperaturen var 900°C. Den största toppen är anilin.

Tabell 2 TGA-stoff

TGA	canc	NFPA	
p-Aminotoluen	3	3	32%
Anilin	3	3	100%
Bensen	0	2	4%
Cyklohexanmetanol, 4-hydroxy-alfa,alfa-4-trimetyl-	-	-	10%
Etanol, 2-(2-butoxyetoxy)-	-	1	8%

Isokinolin	-	2*	3%
Nonansyra	-	-	4%
Propansyra, 3-hydroxy-2,4,4-trimetylester-	-	-	25%
Propansyra, 2-metylmetylester-	-	2	18%
Pyrrolidinon, 1-metyl-2-	-	1	2%
Undekanol	-	-	15%

### 3.3.2 Förbränning av kolfibermaterial Hercules 8552/AS4 i pyrolysugn

Utifrån TGA-kurvan valdes pyrolysugnens temperatur till 270°C, 380°C, 530°C och 900°C. Fyra provrör förbereddes med en mängd små kompositbitar (ca 10x2x2 mm) i varje rör. Från varje provrör togs gasprov och från provrören med temperaturer på 530° och 900° togs även stoftprov. Provröret sänktes ned i pyrolysugnen vid de olika temperaturerna. Gasprovet togs genom att fästa ett ATD-rör på en spruta och suga upp 60 ml gas. Provets beteckningsamt en beskrivning av förloppen visas här nedan.

Gasprov A84591, 270°C:

930 mg kompositbitar: Inga synliga tecken på kompositbitarna.

Gasprov A84735, 380°C:

Samma kompositbitar som ovan: Insidan av provröret gulfärgad. Sotbildning skedde i provrörets botten.

Gas- och stoftprov, A85694, X15128, 530°C: 916 mg kompositbitar: Omedelbart efter att prover sattes ner i ugnen smälte och förångades materialet, tjock gul rök välld fram.

Gas- och stoftprov, A84124, X15129, 900°C:

1844 mg kompositbitar: Samma reaktion som vid 530° men häftigare.

### 3.3.3 Förbränning av kompositmaterial Hercules 8552/AS4 och JAS-material tillsammans med flygfotogen 75

Vid förbränningen av kolfiberkomposit och JAS-delar placerades ett antal bitar i en degel eller en bågare fylld med flygfotogen. Provet sattes i brand med hjälp av en gasollåga eller acetylenlåga som riktades mot degeln/bågaren för att högre temperaturer skulle uppnås. Flygfotogenet kokade häftigt med halvmeters höga lågor. Kolfiberkompositbitarna blev rödglödgrade i kanterna och brann endast delvis också i kanterna. Kompositbitarna blev svarta av sot. Delaminering skedde på mitten av kompositbiten. I tabell 3 redovisas de olika förbränningsbetingelserna. Kompositbitarna hade måtten 60x12x2 mm (bild 7). I de sista experimenten mättes temperaturen på kompositbitarnas yta under branden med hjälp av en IR-mätare. I tabellen visas den högsta temperaturen som uppmättes. Vid förbränning av JAS-material användes 60 g.



Bild 7. Kompositbitens storlek

Tabell 3 Förbränningsbetingelser

Prov X03774	inomhus	degel (5 cm Ø)	4 kompositbitar	gasol under degeln	-	30 min förbränning
Prov X15130	utomhus	degel (5 cm Ø)	6 kompositbitar	acetylenlåga	-	30 min förbränning
Prov X15121	utomhus	degel (5 cm Ø)	7 kompositbitar	acetylenlåga	-	30 min förbränning
Prov X15126	utomhus	bägare (10 cm Ø)	10 kompositbitar	acetylenlåga	-	30 min förbränning
Prov X03773	utomhus	bägare (10 cm Ø)	5 kompositbitar	-	400°C	15 min förbränning
Prov X15123	utomhus	bägare (10 cm Ø)	6 kompositbitar	acetylenlåga	530°C	15 min förbränning
Prov X15130	utomhus	bägare (10 cm Ø)	60 g JAS-del	acetylenlåga	440°C	15 min förbränning
Prov X15124	utomhus	bägare (10 cm Ø)	60 g JAS-del	acetylenlåga	540°C	15 min förbränning

## 4 Resultat

I resultaten från de olika förbränningsförsöken ses ett hundratal analyserade ämnen med olika grad av toxicitet. Ämnena har klassificerats enligt NFPA:s<sup>32</sup> femgradiga skala. Viss bedömning har också skett med hjälp av SAX's<sup>30</sup> sammanfattningar och Kemikalieinspektionens författningssamling (KIFS).<sup>31</sup> Huruvida ämnena är cancerogena eller inte har mestadels bedöms enligt KIFS klassificeringlista. Om ett ämne inte har hittats behöver det inte bero på att ämnet inte finns med. En del ämnen är inte kromatograferbara. Några toppar kan också dölja sig bakom andra. Alla toppar blev analyserade, inte bara de största, eftersom ämnenas toxicitet är olika. För att få resultaten mer överskådliga är de ändå redovisade i tabellformat med de vanligast förekommande ämnena. Detaljerade förteckningar över ämnena finns i bilagan längst bak. Små toppar med giftiga ämnen nämns speciellt. Av särskilt intresse är förekomsten av det giftiga ämnet akrolein. Vätecyanid kunde inte hittas i något av proverna med denna kromatografiska metod.

En kvantitativ undersökning har inte kunnat göras av stoftet, eftersom brandförlopp är så svåra att styra. Mängden ämnen är därför satta relativt till varandra där den största toppen som inte härstammar från flygfotoget eller förorening är satt till 100 %.

Samma förslag på ämne kan förekomma på olika toppar. Att det skulle vara samma ämne är omöjligt. Förklaringen är nog helt enkelt att ämnena är likartade. Masstalen i de olika masspektrumen är inte unika för ett ämne.

## 4.1 Klassificering

### 4.1.1 The national Fire Protection Association (NFPA) :s hälsorisk-klassificering

NFPA:s klassificering valdes för att den är enkel samt att många ämnen är klassificerade. Klassificeringen är ämnad för transportsammanhang. Det fanns misstankar om att riskbedömningen därför blir för sträng fanns, men vid en närmare jämförelse med Kemikalieinspektionens författningssamling, KIFS så visade det sig att NFPA:s skala ger en rättvis bedömning av ämnenas toxicitet. Ämnen där NFPA-klassificeringen är markerad med \* är ämnen som inte finns med i NFPA:klassificeringslista men ändå klassificerats med hjälp av SAX's<sup>30</sup> eller KIFS<sup>31</sup>. Alla ämnen som blev identifierade av NIST-biblioteket finns inte med i NFPA:s klassificeringslista.

NFPA hälsorisklista:

- 4 Ämnen som efter mycket begränsad exponering leder till döden eller övrig skada även om snabb medicinsk behandling sätts in, inkluderande de ämnen som är alltför farliga att närma sig utan specialiserad skyddsutrustning.
- 3 Ämnen som efter kort tids exponering kan orsaka temporär eller övrig skada även om snabb medicinsk behandling sätts in, inkluderande de ämnen som kräver skydd för att undvika all exponering.
- 2 Ämnen som efter intensiv och återkommande exponering kan orsaka temporär arbetsoförmåga eller möjligen övrig skada om inte medicinsk behandling ges, inkluderande de ämnen som kräver friskluftsmask.
- 1 Ämnen som vid exponering kan orsaka irritation men endast mindre övrig skada även om ingen behandling ges, inkluderande de ämnen som kräver halvmask.
- 0 Ämnen som under eld inte åstadkommer någon skada förutom de vid eld vanliga förbränningsprodukterna.

#### 4.1.2 Kemikalieinspektionens författningssamling (KIFS):s klassificering

Klassificeringen av de analyserade ämnena med avseende på hur cancerframkallande de är, är först och främst gjord efter KIFS klassificeringslista. I några fall är ämnena inte klassificerade i KIFS men uppgifter om cancerogenitet är hittade på Chemfinder:s hemsida eller någon länk därifrån. De är betecknade PC efter probably carcinogenic eller bara C efter carcinogenic. KIFS klassificerar de farligaste ämnena med 1, alltså tvärtom mot NFPA:s klassificering. Ämnen som är klassificerade med 0 är ämnen som inte är cancerogena enligt uppgift från [www.chemfinder.com](http://www.chemfinder.com) eller någon länk därifrån.

KIFS:s klassificering:

- 1            Ämnen som är cancerframkallande hos människa
  
- 2            Ämnen som skall betraktas som cancerframkallande hos människa
  
- 3            Ämnen som möjligen är cancerframkallande hos människa

#### 4.2 Provresultat från prover förbrända i pyrolysugn samt träprov

Gasproverna är uppsamlade vid olika temperaturer som bestämdes enligt TGA-kurvan. TGA-kurvan visar att massförlusten främst sker i distinkta temperaturintervall. Pyrolysuignens temperatur valdes därför utifrån TGA-kurvan, nämligen vid 380°C, 530°C och vid 900°C. Ett försök gjordes också vid 270°C eftersom en liten massförlust sker hela tiden under det att materialet värms upp.

I tabell 4 visas de gasformiga ämnena som bildades i största mängd, d v s här visas de största topparna. I bilagan finns en tabell som visar alla detekterade ämnen. Eftersom vissa prover innehåller fler och större toppar än andra har det varit svårt att välja ut en 10-i-topp-lista. I provet taget vid 270°C t ex, finns ganska få ämnen medan vid 530°C finns det många. Samma ämnen förekommer i flera av proverna. Vid 380°C och 530°C är anilin den största toppen. De klorföreningar som identifierades är troligtvis föroreningar eller härstammar från något lösningsmedel, inga klorföreningar finns i materialen.

Det första provet togs vid 270°C. Här förångas de mest lättflyktiga ämnena. Som väntat så är en av de största topparna det mycket toxiska 2-propenal, eller med annat namn, akrolein.

Akrolein har mycket låga gränsvärden och är intensivt irriterande för luftvägar och ögon. Akrolein är en omättad, kort aldehyd. De reagerar fort i kroppen p g a de är korta och därför mer polära och tas därmed lättare upp i kroppen. Akrolein kan bildas när fetter och

olja upphettas. De ingår dessutom i tobaksrök och bilavgaser. Akrolein tas upp av kroppen både genom lungorna och genom huden. Inandning av höga koncentrationer kan förorsaka medvetlöshet och livshotande lungskador. Vid 10 ppm finns risk för dödlig utgång<sup>35</sup>. Nuvarande gällande nivågränsvärde för akrolein är 0,1 ppm.<sup>36</sup> I kroppen omvandlas akrolein till bl.a. akrylsyra och glycidaldehyd. Glycidaldehyd har visat sig vara cancerframkallande i djurförsök. I djurförsök med akrolein har dock hittills inga cancereffekter visats. Några iakttagelser av cancer hos människa har inte heller rapporterats.<sup>35</sup>

2-propen-1-ol orsakar ögon- slemhinne- och hudirritation. Acetaldehyd är irriterande för slemhinnor och ger skador på centrala nervsystemet. Toluen ger bland annat skador på centrala nervsystemet.

Samma prov upphettades ytterligare till 380°C. Vid 380°C sker den första stora massför-lusten. I resultatet ses många kväveinnehållande föreningar. Den största toppen är anilin. Ett tjugotal föreningar med cykliska kolväten hittades. Andra stora toppar med giftiga ämnen är anilin, bensen, bensenaminer, acetaldehyd, 2-propen-1-ol, kinolinföreningar och svaveldioxid. Dessa ger hud, slemhinne- och ögonirritation. Bensen framkallar leu-kemi och bensenaminer är klassade cancerframkallande ämnen, likaså anilin. Anilin ger måttlig hudirritation, ögonirritation och är måttligt toxiskt vid inhalering, anilin tas dess-utom lätt upp genom huden. Flera olika furanföreningar upptäcktes också i mindre mängd, dessa är inte lika toxiska.

När provet upphettades till 530°C, smälte de små provbitarna i röret och förångades. Tjock gul rök vällde fram som uppfångades i ett provrör. Många ämnen detekterades och den största toppen var även här anilin, därefter acetone. Andra giftiga ämnen som identi-fierades i de stora topparna var 3-buten-2-on, som är mycket irriterande för ögon och slem-hinnor samt bensen, N,N-dietyl-bensenamin och 2-propen-1-ol. Många små toppar med olika bensen- och bensenamin-föreningar detekterades. Ingen akrolein, men en liten topp 2-butenal som är lika toxisk. Flera mindre toppar med tiofen och fenol-föreningar före-kom också. De är toxiska ämnen.

Nya provbitar tillsattes och pyrolysugnen hettades upp till 900°C. Gasprovet uppsamla-des direkt efter att provrörets satts in i ugnen. Eftersom provet upphettades fort fanns en blandning av många ämnen med olika flyktighet. Det är troligt att anilin förekommer i hög halt i detta prov också. Anilins topp ser ut att kunna dölja sig bakom andra toppar i kromatogrammen (se bilaga). En av de stora topparna är 2-propenal, akrolein. Andra giftiga ämnen är bensen, N,N-dimetyl-bensenamin, 3-buten-2-on, 1,3,5-cykloheptatrien, svaveldioxid och propylenoxid. Propylenoxid är en klassad som ett cancerframkallande ämne.

Tabell 4 Analyserade gasprov

Ämnen	canc	NFPA	280°C	380°C	530°C	900°C
Acetaldehyd	PC	3	22%	12%		
Aceton	-	1	34%	33%	97%	
Anilin	3	3		100%	100%	
Anilin, N-metyl-	-	1		86%	51%	16%

Bensen	1	2		12%	39%	43%
Bensen, tiol-	-	-			22%	
Bensenamin, N,N-dimetyl-	3	3		61%	32%	19%
Bensenamin, N,4-dimetyl-	3	3		19%		
Bensenamin, N-etyl-	3	3		12%		
Bensenamin, N,N,4-trimetyl-	-	3		13%		
Bensofuran, 2-metyl-	-	2			22%	
2,3-Butandion	-	1	7%			
1-Butanol	0	1		15%		
2-Butanon	-	1		14%		62%
Butanon, 1-hydroxy-2-	-	2				22%
1-Buten	-	1				21%
3-Buten-2-on	-	3			19%	50%
2-Buton	-	-			46%	
1,3,5-Cykloheptatrien	-	3*				44%
Cyklopenten-1-on, 2-metyl-2-	-	2		17%		
Cyklopenten-1-on, 3-metyl-2-	-	-		20%		
Difenyleter	-	1			28%	32%
Disulfid, dimetyl-	-	-			24%	
Dioxin, 2,3-dihydro-5-metyl-p-	-	-		30%		
Etanol	-	0			31%	29%
Etylklorid	3	2			17%	15%
Isokinolin	-	2*		97%		
Kinolin, 8-metyl-	-	2*		47%		
Klormetan	0	2			34%	23%
1-Klorpropan	-	2		12%		
Metantiol	-	2*			20%	
Metylalkohol	-	2			29%	
Nonansyra	-	-	100%			
Oktansyra	-	2	5%			
2-Pentanon	-	2			18%	
Penten-2-on, 3-	-	2		11%		
Propanal, 2-metyl-	-	2	3%	0		
Propanon, 1-hydroxy-2-	-	-	41%			17%
Propen	0	1				28%
2-Propenal	-	4	31%			58%
Propenal, 2-metyl-2-	-	3	6%			
Propen-1-ol-2-	-	3	34%	23%	87%	
Propylenoxid	2	2				100%
Pyridin, 3-metyl-	-	2*		21%		
Svaveldioxid	0	3		16%		26%
Tiofen, 2-metyl-	-	2				22%
Toluen	0	2	10%		48%	
Triklöretylen	3	2				18%
1-Undekanol	-	-	4%			
Ättikssyra	0	2	83%	42%		

Tabell 5 visar *alla* de detekterade gasformiga ämnena, från samtliga försök med olika temperatur, som klassificerats med 3 och 4 enligt NFPA:s lista (de mest akut toxiska), alltså inte bara de ämnen som förekom med högst halt. Dessa är 9 % av alla detekterade gasformiga ämnen.

Tabell 5 Akut toxiska ämnen från gasproven

Gasprov	NFPA	270°C	380°C	530°C	900° C
---------	------	-------	-------	-------	--------



Acetaldehyd	3	12%	12%		
Aminotoluen, p-	3		2%	3%	
Anilin	3		100%	100%	
Bensenamin, N,N-dimetyl-	3	1%	61%	32%	19%
Bensenamin, N,3-dimetyl-	3				2%
Bensenamin, N,4-dimetyl-	3		19%	7%	
Bensenamin, N-etyl-	3		12%	3%	1%
Bensenamin, N,N,4-trimetyl-	3	1%	13%	5%	2%
2-Butenal	4	3%, 2%		1%	10%
Butenal, 2-metyl-2-	4	0,4%	1%	2%	5%
Buten-2-on, 3-	3			19%	50%
1,3,5-Cykloheptatrien	3*				44%
Di-n-propyleter	3	1%			
Fenol	4		0,2%, 0,3%, 1,8%		0,3%,0,8%,7,1%
Fenol, 2,5-dimetyl-	3*			1%	1%
Fenol, 3-metyl-	3*			0,4%	
Ftalanhydrid	3	0,4%			
3-Furaldehyd	3	0,4% 0,6%			
Indol, 1-metyl-1H-	3		4%	1%	
Indol, 2-metyl-1H-	3				1%
Oxiran, 1-klor-2,3-metyl	3				0,3%
1,3-Pentadien	3				3%
Propen, 3-klor-1-	3				2%
2-Propenal, (Akrolein)	4	31%			58%
Propenal, 2-metyl-2-	3	31%	0,5%		13%
Propen-1-ol, 2-	3	34%	23%	87%	
Pyridin	3	0,5%	6%	0,8%	3%
Svaveldioxid	3		16%		26%

I tabell 6 visas alla de ämnen som hittades i gasproven som är möjligt cancerogena eller cancerogena. Dessa är 4 % av alla detekterade gasformiga ämnen.

Tabell 6 Möjligt cancerogena eller cancerogena ämnen från gasproven

Gasprov	canc	NFPA	270°C	380°C	530°C	900°C
Anilin	3	3		100%	100%	
Bensen	1	2	2%	12%	39%	43%
Bensenamin, N,N-dimetyl-	3	3	1%	61%	32%	19%
Bensenamin, N,3-dimetyl-	3	3				2%
Bensofuran	PC	2			11%	10%
Bensofuran, 2-metyl-	PC	2		0,40%	22%	10%, 0,5%
Bensofuran, 7-metyl-	PC	2			1%	1%
2-Butenal	PC	4	3%, 2%		1%	10%
1,3-Dioxan	C	2	0,2%			
1,4-Dioxan	3	2*		0,10%		
Etylklorid	3	2		7%	17%	15%
Klormetan	3	2		5%	34%	23%
Oxiran, 1-klor-2,3-metyl	2	3				0,3%
Propylenoxid	2	2				100%

#### 4.2.1 Stoffprov 530°C och 900°C

Analys av stoftprov gjordes från pyrolysförsöken vid 530°C och vid 900°C. Tabell 7 visar de vanligast förekommande ämnena. Anilin är här de största topparna, de mer lättflyktiga ämnena som aceton, etanol och toluen har till stor del förångats och inte adsorberats på det fasta provet. Giftiga ämnen i förhållandevis stor mängd vid 530°C är p-aminotoluen (p-toluidin), anilin, bensen, difenylamin, fenol, 2-metyl-fenol, och 4-metyl-1H-indol. Giftiga ämnen vid 900°C är p-aminotoluen, anilin och bensen. Dessa ämnen är giftiga vid hudkontakt och inandning. En mängd olika kinolin och indolföreningar identifierades.

Tabell 7 Analys av stoftprov från pyrolysförsöken

Ämnen	canc	NFPA	530°C	900°C
p-Aminotoluen	-	3	9%	
Anilin	3	3	100%	100%
Bensen	1	2	3%	
Bensen, 1-metyl-4-fenoxy-	-	-	3%	
Bensen, tiol-	-	-	8%	
Bensenamin, 3-metyl-	-	-	5%	
Bicyklohexan-2-on, 1,5-bis(1,1-dimetyletyl)-3,3-?	-	-	-	19%
Cyklohexan, isotiocyanat-	-	-	-	8%
Cyklohexanmetanol, 4-hydroxy-alfa,alfa-4-trimetyl-	-	-	-	8%
Cyklohexanol, 1-metyl-4-(1-metyletyl)-	-	-	-	6%
Difenylamin	-	3	3%	
Difenyleter	-	1	78%	
Difenylmetan	-	1	1%	
Difenylsulfid	-	-	13%	
Etanol, 2-(2-butoxyetoxy)-	-	1		7%
Fenol	-	4	7%	
Fenol, 2,4-bis-(1,1-dimetyletyl)-	-	-		11%
Fenol, 2-metyl-	-	3	2%	
Fenoxazin	-	-		86%
Formamid, N,Ndietyl-	-	-		4%
Indol	-	-	4%	
Indol, 4-metyl-1H-	-	3*	4%	
Isokinolin	-	2*		3%
Kinolin	-	2	12%	
Kinolin, 2,4-dimetyl-	-	2	1%	
Kinolin, 2,6-dimetyl-	-	2	1%	
Kinolin, 2,7-dimetyl-	-	2	2%	
Kinolin, 2-etyl-4-metyl-	-	2	1%	8%
Kinolin, 2-metyl-	-	2*	2%	
Kinolin, 3-metyl-	-	2*	2%	
Kinolin, 4-metyl-	-	2*	2%	
Kinolin, 8-metyl-	-	2*	2%	

Nonansyra	-	-		3%
Pentan	-	-		26%
Pentan, 3-metyl-	-	-		16%
Propansyra, 3-hydroxy-2,4,4-trimetylester-	-	-		31%
Propansyra, 2-metyl-2,2-dimetyl-1,2-hydroxy-1-metyletyl-	-	-		12%
Pyrrolidinon, 1-metyl-2-	-	1		7%
Toluen	0	2	3%	5%
Ättikssyra	-	2		5%

Tabell 8 visar alla de detekterade ämnena, från stoftproven vid 530°C och vid 900°C som klassificerats med 3 och 4 enligt NFPA:s lista, alltså inte bara de ämnen som förekom med högst halt. Dessa är 13 % av alla detekterade ämnen från stoftproven.

Tabell 8 Akut toxiska ämnen från stoftprov vid pyrolysugnsförsök

Stoftprov	canc	NFPA	530°C	900°C
p-Aminotoluen	-	3	9%	
Anilin	3	3	100%	100%
Bensenamin, N,4-dimetyl-	-	3	0,7%	
Bensenamin, N-etyl-	-	3	0,2%	
Bensenamin, 3-metyl-	-	3*	5%	
Difenylamin	-	3	3%	
Fenol	-	4	7%	
Indol, 5,7-dimetyl-1H-	-	3	0,7%	
Indol, 4-metyl-1H-	-	3*	4%	
Indol, 7-metyl-1H-	-	3	0,8%	

I tabell 9 visas alla de ämnen som hittades i stoftproven vid 530°C och vid 900°C som är möjligt cancerogena eller cancerogena. Dessa är 4 % av alla ämnen.

Tabell 9 Möjligt cancerogena ämnen eller cancerogena ämnen från stoftprov vid pyrolysugnsförsöken

Stoftprov	canc	NFPA	530°	900°C
Anilin	3	3	100%	100%
Bensen	1	2	3%	
Bensofuran, 2-metyl-	PC	2	0,1%	

#### 4.2.2 Träprov

Tabell 10 visar alla identifierade ämnen från det förbrända träprovet från McDonaldsb-randen. En jämförande analys mellan träprovet (tabell 10) och provet vid 900°C (tabell 7) visar en del likheter. Bägge innehöll alkoholer, fenolföreningar, N,N dietyl-formamid samt ättikssyra. I kompositprovet finns dock många kväve-innehållande ämnen som anilin, kinolin och p-aminotoluen. De giftigaste ämnena i träprovet var 2-propenal, bensen och myrsyra.

Tabell 10 Analyserade ämnen från förbränt trä

Träprov (X17933)	canc	NFPA	
Acetaldehyd, hydroxy-	-	-	7%
Aceton	-	1	85%
Acetonitril	0	2	19%
Bensen	1	2	15%
Bicyklo[3,11]hept-2-en, 2,6,6-trimetyl	-	-	14%
2-Butanol	0	1	10%
Butansyra	-	2	51%
2-Butenal	PC	4	4%
1-Dekanol	-	0	5%
Fenol, 4-etyl-2-metoxi-	-	-	27%
Fenol, 2-metoxi-	-	-	19%
Formamid, N,N-dietyl-	-	-	34%
Furan	-	1	8%
Furfural	-	2	100%
1-Kloroktan	-	1	14%
Myrsyra	-	3	3%
2-Oktan	0	0	3%
Oxabicyklo-[4,1,0]-heptan, 1,5-dimetyl- ?	-	-	52%
Propen, 2-metyl-1-	-	1	7%
2-Propenal (Akrolein)	0	4	19%
1-Tridekanal	-	-	18%
Ättikssyra	0	2	44%

Tabell 11 visar de identifierade ämnena, från stoftproven från McDonalds som klassificerats med 3 och 4 enligt NFPA:s lista. Dessa är 10 % av alla detekterade ämnen

.

Tabell 11 Akut toxiska ämnen från förbränt träprov

Träprov (X17933)	NFPA	
2-Butenal	4	4%
Myrsyra	3	3%
2-Propenal	4	19%

I tabell 12 visas alla de ämnen som hittades i från McDonalds-stoftproven som är möjligt cancerogena eller cancerogena. Dessa är 7 % av alla ämnen.

Tabell 12 Cancerogena eller möjligen cancerogena ämnen från träprovet

Träprov (X17933)	canc	NFPA	
Bensen	1	2	15%
2-Butenal	PC	4	4%

### 4.3 Fasta prov, förbrända i flygfotogen

Kolfiberkomposit och delar från JAS-plan förbrändes i flygfotogen 75 för att ta reda på vad för ämnen som bildades vid sådana betingelser. Stoftproven som skrapades från ytan och analyserades visade sig innehålla en hel del bränsle. Ett vätskeprov med flygfotogen 75 analyserades också. De ämnen som härrör från flygfotogenet är inte alls medtagna i

resultatlistorna, men däremot finns de med som en bilaga. I tabell 13 ses de ämnen som förekom mest. En del av de identifierade ämnena förekommer både i flygfotogenet och i pyrolysugnsproverna, dessa ämnen är skrivna i fet, kursiv stil och markerade med \*. I kromatogrammen från pyrolysugnsförsöken visade sig anilin finnas i de största topparna. Om man studerar anilins retentionstider så finns i alla nedanstående stoftprover, förutom prov X15121, en kiselförening som härrör sig från kvartsdunet som ATD-rören är stoppade med, vid denna retentionstid.

Stoftprov nummer X15121 (tabell 13) har brunnit i flygfotogen utomhus i 30 minuter. Förmodligen har höga temperaturer uppnåtts, mycket av bränslet har förbränts. Den största toppen är 2-metyl-pentan. Giftiga ämnen är p-aminotoluen, bensen, anilin, och difenyleter. Aminotoluen och anilin är möjligen cancerogena, bensen kan ge upphov till leukemi.

Stoftprov X03774 (tabell 13) härrör från en förbränning som skedde inomhus med gasol-låga under bågaren. Det är möjligt att inte lika höga temperaturer har uppnåtts. Största toppen är toluen.

Stoftprov X15130 (tabell 13) har brunnit i flygfotogen utomhus i 30 minuter. Detta prov visade sig vara ganska bränslerikt; många ämnen finns med som endast härstammar från bränslet. Här är den största toppen toluen. Giftiga ämnen förutom toluen, är bensenföreningar och metylalkohol.

Stoftprov X15126 (tabell 13) har liksom proverna ovan förbränts i flygfotogen. Förbränningen skedde utomhus. Här finns mycket ämnen som härstammar från flygfotogenet. Giftiga ämnen som bildats är p-aminotoluen, difenyleter, bensen och toluen.

Tabell 13 Stoftprover från kolfiberkompositer förbrända i flygfotogen

Ämnen	KIFS	NFPA	X15121	X03774	X15130	X15126
Acetofenon, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-	-	-		7%	2%	
p-Aminotoluen	3	3	27%			6%
Anilin	3	3	98%			
<b>Bensen*</b>	1	2	23%	12%	3%	8%
<b>Bensen, 1,2-dimetyl-*</b>	0	2				5%
<b>Bensen, 1,3-dimetyl-*</b>	0	2		50%	3%	
<b>Bensen, 1-etyl-3-metyl-*</b>	-					7%
Bensen, 1-metyletyl-	-	-		11%		
<b>Bensen, propyl-*</b>	-	2				2%
<b>Bensen, 1,2,3-trimetyl-*</b>	-	1*		7%		
<b>Bensen, 1,3,5-trimetyl-*</b>	-	1				7%
Bensendikarboxylsyra	-	-		14%		
Bensendikarboxylsyra, butyl-2-etylhexylester-1,2-	-	-			2%	
Butoxyetoxyetan, 1-tert-	-	-			2%	
Cyklohexanmetanol, 4-hydroxy-alfa,alfa-4-trimetyl-	-	-	14%			2%
Cyklohexanol, 5-metyl-2-(1-metyletyl)-	-	-	14%			5%
Cyklohexen-2-on, 2,4,4-trimetyl-3(3metylbutyl)-	-	-	10%			
Difenyleter	-	3	19%			
<b>1,4-Dioxan*</b>	3	2*			3%	
Etanol	0	0				3%
Etylacetat	-	-		8%	2%	

<b>Etylbensen*</b>	-	2			14%	
Fenol, 2,4-bis-(1,1-dimetyletyl)-	-	-	28%			
Fenol, 2-metyl-	-	2		17%		
Furan, tetrahydro-	0	2		20%	17%	
Heptan, 2,2,4,6,6-pentametyl-	-	-			16%	
2-Metyl-3-hydroxy-2,4,4-trimetylpentylester	-	-	30%			
Metylenklorid	-	-			59%	
Metylenklorid	-	-		46%		
<b>Naftalen*</b>	0	2		7%		
<b>Nonan*</b>	-	0				3%
Nonan, heptametyl-	-	-		3%		
Nonanal	-	-		8%		
Oktadien-3-ol, 2,4,4,7-tetrametyl-5,7-	-	-			2%	
Oktanol, 2-butyl-1-	-					2%
Pentan	-	-	60%			38%
Pentan, 2-metyl-	-	-	100%			100%
Pentan, 3-metyl-	-	-	31%			31%
Propansyra, 2-metyl-2,2-dimetyl-1,2-hydroxy-1-metyletyl-	-	-	15%			
<b>Toluen*</b>	0	2	14%	100%	100%	3%
Trietylamin	-	2*			3%	
<b>p-Xylen*</b>	0	2			38%	
Undekanol	-	-				8%
Ättikssyra	0	2	33%			16%

I tabell 14 visas de vanligast förekommande ämnena identifierade ur nedanstående prover. Proverna förbrändes vid samma tillfälle och resultaten ser lite annorlunda ut om man jämför med de övriga proverna som förbrändes utomhus. Det kan antingen bero på att betingelserna var lite annorlunda eller också beror det på att proverna blivit kontaminerade. Dagen då provet togs var en kall vinterdag, med utomhustemperatur på -10°C. Det som talar för att en okänd kontaminering skett är att både kompositproverna och JAS-proverna innehåller ftalater, ämnen som inte förekommit i tidigare prov. Ftalater är ofta använda som mjukgörare. När stoftprov tas från de förbrända JAS-delarna är det ju omöjligt att avgöra vad för material proven härstammar från. Relativt stor mängd av materialet var färg.

Stoftprov X15123, förbrändes under häftig brand i 15 minuter. En IR-mätare användes och den högsta temperaturen på kompositytan uppmättes till 530°C. Temperaturen blir med all säkerhet högre än så i vissa punkter på materialet, som på kanterna där mest förkolnad sker. Det giftigaste klassificerbara ämnet är anilin.

Stoftprov X03773 förbrändes vid samma tillfälle som det förra provet. Här uppmättes den högsta temperaturen mot kompositytan till 400°C. Anilin är den största toppen.

Prov X15130, JAS-del består av en bit från det i Vätern störtade JAS 39 Gripen. Delarna är uppfläktade med utstickande fiberrester. Provbitarna av komposit som hittills har varit materialet är mer kompakta och mer svårantändliga. Brandförloppet är häftigt, en acetylenlåga hjälpte till att få upp temperaturen. Den högsta temperaturen som uppmättes på kompositytan var 440°C. Detta prov innehåller mer ämnen från flygfotogenet än vad nedanstående prov gör. 3-metyl-tetradekan, 2-metyl-tridekan och 3-metyl-tridekan är förmodligen ämnen som bildats av tridekan och tetradekan som finns i flygfotogenet.

Prov X15124, JAS-del är taget efter förbränning vid samma tillfälle som föregående JAS-prov. Här uppgick temperaturen till 540°C. Största toppen är di-n-oktyl-ftalat. Anilin och bensen är giftiga ämnen.

Tabell 14 Kolfiberkomposit och JAS-delar förbrända i flygfotogen vid samma tillfälle

Ämnen	canc	NFPA	X15123	X03773	X15130 JAS	X15124 JAS
Acetofenon, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-	-	-	4%	4%		3%
Anilin	3	3	8%	100%		7%
Anilin, N-metyl-	-	1		17%		
<b>Bensen*</b>	1	2		7%		55%
<b>Bensen, 1,2 dimetyl-*</b>	0	2				2%, 4%
<b>Bensen, 1-etyl-2-metyl-*</b>	-	-			3%, 7%,40%	
Bensendikarboxylsyra, bis-2-(methylpropyl) ester	-	-	1,3 10 2,7 100	8%,65%		
Bensendikarboxylsyra, butylloktylester	-	-				5%
Bensendikarboxylsyra, diisooktylester	-	-	4%			17%, 11%, 11%
Bensoecyklobutenkarbonitril	-	-				5%
Bensosyra, 4-etoxyetylester	-	-	18%	47%		
1,3-Cyklohexadien	-	1			11%	
<b>Cyklohexan, hexyl-*</b>	-	-			89%	
<b>Cyklohexan, isotiocyanat-*</b>	-	-	5%			7%
Dekanol, 2-hexyl-1-	-	1	2%			
Difenylsulfid	-	-		42%		
Etanol, 2-butoxy-	-	-				4%
Fenol, 2,4-bis-(1,1-dimetyletyl)-	-	-				13%
Formamid, N,N-dietyl-	-	-	7%	3%		9%
Ftalat, dibutyl-	-	-	2%	97%		79%
Ftalat, di-n-oktyl-	-	2				100%
Heptadekan	-	-			83%	
Hexadekan	-	0			19%	
Isokinolin	-	-		13%		
Inden, 1-etyliden-1H-	-	-			68%,100%	
Kinolin	-	2				7%
Limonen	-	-			34%	
Nonan, 3,7-dimetyl-	-	-			33%	
1-Nonanol	-	-			15%	
Oktanol, 2-butyl-1-	-	-		6%		
Oxabicyklo[4,1,0]heptan-2-ol-5-isopropyl-2-metyl-7-	-	-				20%
Pentadekan, 2-metyl-	-	-	4%			
Pentan, 2-metyl-	-	-				4%
Pentandioldiisobutytrat, 2,2,4 trimetyl-1,3-	-	-	20%			
Propansyra, 2-metyl-2,2-dimetyl-1,2-hydroxy-1-metyletyl-	-	-	11%			
Propansyra, 2-metyl-2-etyl-3-hydroxyhexylester	-	-	12%			44%
Tetradekan, 3-metyl-	-	-			15%	
Tridekan, 2-metyl-	-	-			40%	
Tridekan, 3-metyl-	-	-			28%	

Tabell 15 visar alla de detekterade ämnena, från stoftproven förbrända i flygfotogen som klassificerats med 3 och 4 enligt NFPA:s lista. Dessa är 2 % av alla ämnen i samtliga prover som inte härstammar från flygfotogen eller kontaminering.

Tabell 15 Akut toxiska ämnen från kolfiberkomposit förbränt i flygfotogen

Stoftprov	NFPA	X15130	X03774	X15121	X15126	X15123	X03773
p-Aminotoluen	3			27%	6%		
Anilin	3			98%		14%	100%
Cyklohexan, undecyl-	3				0,3%		
Etanamin, N-etyl-	3			3%			
Fenol, 2-metyl-	3*		9%				
Indol, 5-metyl-1H-	3*				0,3%		

I tabell 16 visas alla de ämnen som hittades i stoftproven, förbrända i flygfotogen som är möjligt cancerogena eller cancerogena. Dessa är 1% av samtliga ämnen som inte härstammar från flygfotogenet eller kontamineringen.

Tabell 16 Cancerogena eller möjligt cancerogena ämnen från kolfiberkomposit förbrända i flygfotogen

Stoftprov	canc	NFPA	X15130	X03774	X15121	X15126	X15123	X03773
Anilin	3	3			98%		14%	100%
<b>Bensen*</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	3%	7%	23%	8%		7%
<b>Dioxan, 1,4-*</b>	-	<b>2*</b>	3%					

Bland alla ämnen som identifierades ur stoftprovet från JAS-proven var anilin det enda ämnet som var klassificerat 3 eller högre enligt NFPA:s lista. Det är 2 % av alla ämnen som inte härstammar från flygfotogenet eller kontamineringen. Anilin är dessutom möjligt cancerogent, bensen som är cancerogent hittades också. Tillsammans utgör de 4 % av alla ämnena.

#### 4.4 Prov analyserade med kompletterande analysmetoder

##### 4.4.1 Pyrolys/GC/MS

Ett prov kolfiberkomposit analyserades på SKL, med hjälp av pyrolys GC, vid 800°C. Resultatet visas i tabell 17, där största topparna har värdet 10. Största topparna är fenol och difenyleter, därefter kommer anilin.

Tabell 17 Pyrolys/GC/MS

Flyktiga produkter	mängd 1-10	Fasta produkter	mängd 1-10
Aceton	5	p-Aminofenol	3
Bensen	4	Anilin	8
Etylbensen	<1	Bensofuran	<1
Propenal (Akrolein)	5	Bensonitril	<1
Styren	<1	Dibensofuran	1
Toluen	1	Difenyleter	10
		Dimetylaminfenol	3



	Dimetylanilin	1
	Fenol	10
	Isokinolin	1
	o-Kresol	1
	para-Kresol	1
	n-Metylanilin	1
	1-Metyl-4-fenoxybenen	1
	2-Metylkinolin	6

#### 4.4.2 GC/UV

Ett annat kompletterande prov från de förbrända JAS-resterna gjordes på yrkesmedicin. De största topparna är redovisade i tabell 18. GC/UV-metoden är selekterande för konjugerade bindningar. Ämnen med dessa bindningar förekommer relativt andra ämnen i större kvantiteter i denna metod. Fenoler är exempel på detta. Största toppen är toluen. När det gäller ämnens relativa halter så kan man nog säga att GC/MS ligger närmare sanningen eftersom GC/UV-metoden är mer selekterande för vissa ämnen.

Tabell 18 GC/UV

Ämne	
Alkanfenol	25%
2-Allylfenol	14%
Aromat	54%
Fenol-alkan-förening	20%
Toluen	100%
Trimetylbensen	20%
Trimetylbensen	28%
m-Xylen	74%

Beskrivning av metoderna GC/MS/Pyrolys och GC/UV utelämnas då dessa prover lämnades bort för kompletterande analys.

## 5 Slutsatser och diskussion

### 5.1 Diskussion

Ett av de vanligast förekommande ämnena som hittades i analysen av förbränd kolfiberkomposit var anilin. Anilin är både akut toxiskt och klassas som en cancerogen. I litteraturstudien som gjordes var inte anilin omnämnt. Ett ämne som omnämndes som produkt när kolfiberkomposit brinner i litteraturstudien var formaldehyd. Det ämnet hittades inte i de experimentella försök som genomfördes i detta arbete.

En viss osäkerhet finns om identifieringen av ämnena är riktiga. För att stor säkerhet ska kunna uppnås måste ämnena av intresse jämföras med en referens istället för med ett referensbibliotek.

I proverna som förbrändes tillsammans med flygfotogen härstammade väldigt många ämnen från flygfotogenet. En del andra ämnen kanske maskerades på grund av detta. Ingen större skillnad sågs när det gäller ämnen som identifierades från kolfiberkomposit utan och med förbränning i flygfotogen, efter att ämnena från flygfotogenet togs bort.

För att kunna få någon känsla över hur många giftiga ämnen som identifierades gjordes några tabeller över klassificerade akut toxiska och cancerogena ämnen. Dessa tabeller är dock grovt förenklade modeller. I vissa prover finns inte så många ämnen och om endast ett par ämnen till klassificeras så ändras ju procentsatsen drastiskt. Endast en enkel modell kunde göras eftersom de olika ämnernas halt och gränsvärden egentligen borde tas med i beräkningarna. En sådan modell är som alla förstår en mycket stor uppgift.

## 5.2 Experimentella slutsatser

De viktigaste experimentella slutsatserna presenteras här i punktform:

- Anilin förekommer i hög halt både i stoftproverna och i gasproverna. Anilin skulle kunna vara ett indikatorämne vid förbränning av kolfiberkomposit.
- Vanligt förekommande ämnen och ämnesgrupper i stoftet efter förbränning av kolfiberkomposit är förutom anilin, p-aminotoluen, toluen, bensen, pentan, metylpentan, kinoliner, fenoler, cykliska kolväten, alkoholer och ättiksyra.
- Den giftiga och lättflyktiga gasen akrolein (2-propenal) har inte påvisats i stoftet från de förbrända kolfiberkompositerna eller JAS-delarna. Akrolein fanns i hög halt i gasproven tagna vid 270°C och 900°C.
- Det är inte så stor skillnad i andelen klassificerade akut toxiska och möjligt cancerogena ämnen mellan de som detekterades från förbränd kolfiberkomposit och de som detekterades från förbränt trä (tabell 19). Skillnaden i antalet ämnen mellan dessa båda grupper är dock stor

Tabell 19

	akut toxiska ämnen	cancerogena eller möjligt cancerogena
Gasprov brinnande komposit	9%	4%
Stoftprov, kolfiberkomposit utan bränsle	13%	4%
Stoftprov förbränt trä	10%	7%
Stoftprov, kolfiberkomposit med flygfotogen	2%	1%
Stoftprov, JAS-del med flygfotogen	2%	4%

- Endast ett fåtal cancerogena ämnen eller möjligt cancerogena ämnen hittades i stoftet från kolfiberkompositerna.

Vätecyanid är inte kromatograferbart med GC/MS. Med hjälp av GC/UV-instrument hade ämnet kanske kunnat detekteras, men eftersom inte någon referens fanns tillgänglig var detta inte möjligt. Det fanns heller inte tid för att framställa en sådan och därefter göra om försöken. Vätecyanid hittades som spårämne i GC/MS/Pyrolys.

### 5.3 Slutsatser, hälsorisker

Nedan följer några hälsoriskbedömningar som är grundade på litteraturstudier

- Väder- och vindförhållanden vid ett enskilt haveri är helt avgörande för mängden av damm och fibrer och hur de sprids.
- En andel förbrända kolfibrer kan vid brand bli respirabla.
- Om en enskild hög exponering av inhalerade, förbrända partiklar och kolfibrer från kolfiberkomposit utgör en särskild hälsofara är inte känt. De studier som finns idag och som behandlar inhalering av kolfibrer är baserade på arbetsplatser där arbetarna under lång tid blivit utsatta för kolfiberexponering.
- När det gäller cancerframkallande ämnen kan man inte sätta några säkra gränser utan varje dos innebär en risk. Djurförsök har visat att en engångsdos av ett cancerogent ämne ger mindre tumörfrekvens än om samma dos delas upp vid flera olika tillfällen. Många faktorer inverkar för att en tumör ska bildas.

## 6 Fortsatta aktiviteter

Med analyserna som gjordes är det inte möjligt att detektera vätecyanid. Förslagsvis skulle kompletterande analyser kunna göras. Anilin skulle kunna vara ett möjligt indikatorämne. Ett fortsatt arbete skulle kunna vara att undersöka om anilin är enkelt att identifiera ute i fält.

## 7 Referenser

1. Hill, Siedle, Perry. Chemical hazards of a fire-training environment. Navy preventive medicine unit 2, norfolk, Virginia 23511
2. Potts, Lederer. A method for comparative testing of smoke toxicity. Journal of toxicology, 1977; vol 4, p114-163
3. Occupational exposure limits for airborne toxic substances  
Occupational safety and health series
4. PEP-symposium. Aircraft fire safety,1996.
5. Beier. Soot and radiation in combusting boundary layers.  
Dissertation Abstracts International Part B: Science and Engineering, 1983; vol. 43, no. 8, 111 pp,
6. Kanaka, Switzer, Hartzell, Kaplan. Fire test methodology for aerospace materials, 1980 NASA-cr-166-196
7. R.J. Shiltz, Jr. Investigation of the structural degradation and personnel hazards resulting from helicopter composite structures exposed to fires and/or explosions.  
Bell helicopter textron, Applied technology laboratory, U. S. Army technology laboratories, Aug,1981,13.
8. Madwic T. Fire, smoke, toxicity. Fire Engineering Design Leader. British Aerospace, Civil Aircraft Division
9. Erik Lindberg. Kemikalier i arbetsliv och miljö.
10. Montestruc, Stubblefield, Pang, Cundy, Lea. Smoke and toxicity tests of fiberglass-resin composite pipe samples. Composites Part B 1997;28B, 287-293
11. Frostling m.fl.Termiska sönderfallsprodukter från plaster 3  
Arbetsmiljön och företagshälsovården.
12. Kubin. Thermal Characteristics of 3501-6/AS and 5208/T300 Graphite Epoxy Composites.Naval Weapons center, 1979.
13. Frances, Barthorpe. Danger, fibres on fire. Professional Engineering, 21 jan 1995.
14. Ståhl, Reinholdsson, Krantz, Andersson, Kling, Christensson, Pisanikoviski. Miljö och kretsloppsanpassning av produktionsmetoder för högpresterande kolfiberkompositer. Version 97:1.
15. Nondestructive Characterization of heat damage in graphite/epoxy composites: A state-of the art-report. George A. Matzakanin <http://ntiac.com/gamsoar.html> 991215 8:14 am
16. H.F.Calcote. Mechanisms of soot Nucleation in flames-a critical review. Combustion and flame 1981;42:215-242.
17. Ian s. McLintock. The effect on various diluents on soot production in laminar athylene diffusion flames.
18. Vu and Lai. Approaches to Characterizing Human Health Risks of Exposure to Fibers, Environment Health Perspectives, sept 1997: vol 105,supplement 5.

19. Lemen and Dement. Dusts and disease, 1979.
20. Förbränning och cancerframkallande ämnen.  
Svenska kemiingenjörers riksförening.
21. Gandhi. Potential Health Hazards from Burning Aircraft Composites. Journal of Fire Science. jan/feb 1999;vol 17.
22. Camus et.al. Nonoccupational exposure to chrysotile asbestos and the risk of lungcancer. The new England journal of medicine may28 1998: Vol 338, no: 22.
23. P Bofetta. Health effects of asbestos exposure in humans: A quantitative assessment. La medicina del lavoro. 1998;89, 6:471-480.
24. Bice Fubini. Surface Reactivity in the Pathogenic Response to Particulates. Environment Health Perspectives. sept 1997;vol 105,supplement 5.
25. Fubini et.al. Non-animal Tests for Evaluating the Toxicity of Solid Xenobiotics. ECVAM Workshop Report 30.
26. Fubini et.al. Environment Health Perspectives. september 1997;Vol.105, Supplement 5.
27. Dietrich Schmähl. Combination Effects in Chemical Carcinogenesis.
28. Per Reinoldsson. CSM M-rapport 5011-01-1. 940222.
29. Standard FSD8607.
30. Lewis Sr. SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials, 1995.
31. Kemikalieinspektionens författningssamling (KIFS), 1999.
32. [www.orcbs.msu.edu/chemical/nfpa/nfpa.html](http://www.orcbs.msu.edu/chemical/nfpa/nfpa.html)
33. [www.chemfinder.com](http://www.chemfinder.com)
34. Reinoldsson, Skoog, Hyllengren. CSM. Analys av värmeskador och små slagskador. 1999
35. Hansson Sven Ove, Hellsten Eva, Arbetsmiljö från A till Ö, Fjärde upplagan 1994.
36. Arbetsmiljöverkets författningssamling AFS 2000:3, Hygieniska gränsvärden och åtgärder mot luftföroreningar.

## Innehållsförteckning bilagor

### **8 Bilagor**

#### **8.1 Listor med ämnen**

8.1.1 Lista med stoftprov (hälsoriskbedömning, retentionstid, %)

8.1.2 Lista med gasprov (hälsoriskbedömning, retentionstid, %)

8.1.3 Lista med flygfotogen (hälsoriskbedömning, retentionstid, %)

8.1.4 Lista med McDonaldsprov (hälsoriskbedömning, retentionstid, %)

#### **8.2 Kromatogram**

Stofproov	canc	NFPA	blankprov		X15124 JAS		X15130 JAS		X15130		X03774		X15121	
Acetat, 1-metoxo-2-propyl-	-	1*							10,82	0,3%				
Acetofenon, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-	-	-			26,39	4%	10,81	4%	26,38	2,0%	26,38	3,9%		
<b>Acetonitril</b>	-	-			<b>68533,00</b>				<b>2,23</b>	<b>94,7%</b>	<b>2,23</b>			
Aceton	-	1												
Aminotoluen, p-	-	3											15,32	27%
Anilin	3	3			13,55	7%							13,34	98%
Anilin, m-etyl-	-	-												
Anilin, N-metyl-	-	1									15,09	1,7%	15,19	3%
Bensaldehyd	0	2											13,00	1%
Bensaldehyd, 4-metyl-	-	2												
Bensaldehyd, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-	-	-							25,82	1,3%	25,81	3,0%		
<b>Bensen*</b>	<b>1</b>	<b>2</b>			<b>5,49</b>	<b>55%</b>			<b>5,54</b>	<b>3,1%</b>	<b>11,48</b>	<b>6,7%</b>	<b>5,44</b>	<b>23%</b>
<b>Bensen, butyl-</b>	-	2									<b>14,85</b>	<b>2,1%</b>		
<b>Bensen, 1,3-dietyl-</b>	-	2					15,22	2%						
<b>Bensen, 1,2-dimetyl-*</b>	0	2			10,77, 10,95	2%, 4%	11,40	3%						
<b>Bensen, 1,3-dimetyl-*</b>	0	2					10,90	7%	11,47	17,6%	10,92	27,1%	11,44	2%
Bensen, 2,3-dimetylbutyl-	-	-												
<b>Bensen, 1,2-dimetylpropyl-</b>	-	-												
Bensen, 1,4-dimetyl-2(metylpropyl)-	-	-					15,39	8%						
<b>Bensen, 2-etyl-1,3-dimetyl-</b>	-	-							16,10	0,5%				
<b>Bensen, 4-etyl-1,2-dimetyl-</b>	-	-					15,22	2%	15,42	0,5%				
<b>Bensen, 1-etyl-2-metyl-*</b>	-	-					12,97, 13,33, 13,60	3%, 7%, 40%	12,95	1,1%				
<b>Bensen, 1-etyl-3-metyl-*</b>	-	-												
<b>Bensen, 1-etyl-4-metyl-*</b>	-	-							13,00	1,4%				
Bensen, isocyanato-	-	2											12,87	1%
Bensen, (1-metyl-butyl)-	-	-					16,88	5%						
Bensen, 1-metyletyl-	-	-							12,16	0,3%	12,99	5,8%		
Bensen, 1-metyl-4-fenoksy-	-	-												
Bensen, 1-metylheptyl-	-	-												
Bensen, 1-metyl-2-n-hexyl-	-	-												
<b>Bensen, 1-metyl-2-(1-metyletyl)-</b>	-	-					14,84	14%						
<b>Bensen, 1-metyl-4-(1-metyletyl)-</b>	-	-					14,12	1%						
<b>Bensen, 1-metyl-4-(1-metyl-1-propyl)-</b>	-	-												
Bensen, 1-metyl-4-(2-metylpropyl)-	-	-												
<b>Bensen, 1-metylpropyl-</b>	-	-					13,95	2%						
<b>Bensen, 1-metyl-2-propyl-</b>	-	-									14,75	2,6%		
<b>Bensen, 1-metyl-3-propyl-</b>	-	-					15,05	11%						
<b>Bensen, propyl-*</b>	-	2					12,77	5%	12,80	1,4%	12,80	2,4%		
Bensen, tiol-	-	-												
<b>Bensen, 1,2,3-trimetyl-*</b>	0	2*							13,63	1,2%	13,64	3,6%		
<b>Bensen, 1,3,5-trimetyl-*</b>	0	1*							13,08	1,2%				
Bensenamin, N,4-dimetyl-	3	3												
Bensenamin, N-etyl-	-	3												
Bensenamin, 4-etyl-	-	-												
Bensenamin, 3-metyl-	2*	3*												
Bensisotiazol	-	-												
<b>Bensocykloheptatrien</b>	-	1												
Bensendikarboxylsyr	-	-									26,83	7,4%		
Bensendikarboxylsyr, bis-2-(metylpropyl) ester	-	-												
Bensendikarboxylsyr, butyl-2-etylhexylester-1,2-	-	-							26,82	2,3%				
Bensendikarboxylsyr, butyloktylester	-	-			27,37	5%								
Bensendikarboxylsyr, diisooktylester	-	-			26,61, 26,95, 28,16	17%, 11%, 11%								
Bensocyklobutenkarbonitril	-	-			18,50	5%								
Bensofuran, 2-metyl-	PC	2												
Bensosyr, 4-etoxetyl ester	-	-												
Bensotiazol	-	-											18,32	1%







<b>Heptan</b>	-	1							6,50	0,5%			6,42	18%
<b>Heptan, 2,3-dimetyl-</b>	-	-												
<b>Heptan, 2,4-dimetyl-</b>	-	-												
<b>Heptan, 2,6-dimetyl-</b>	-	-												
<b>Heptan, 3-etyl-</b>	-	-												
<b>Heptan, 4-etyl-*</b>	-	2									9,18	2,6%		
Heptan, 3-metylen-	-	-					8,89	10%						
Heptan, 2,2,4,6,6-pentametyl-	-	-							13,50	15,6%				
Heptanon, 4,6-dimetyl-2-	-	-												
Hepten,1-	-	-					6,24	2%						
Hepten, 3-metyl-3-	-	-					9,14	6%						
Hexadekan	-	0					23,20	19%						
Hexadekan, 2-metyl-	-	-									25,26	0,5%		
Hexadekan syra	-	-									25,17	0,9%		
<b>Hexan</b>	-	1							3,81	27,6%			3,71	37%
Hexanal	-	2												
Hexan, 3-,metyl-	0	0												
Hexan, 2-metyl-4-metylen-	-	-					9,39	4%						
<b>Hexan, 2,3,5-trimetyl-</b>	-	-												
Hexandiol, 2,5-dimetyl-	-	-									1,2%			
Hexanol	-	2									25,58	0,5%		
Hexanol, 2-etyl-1-	-	2	14,26	6%	14,33	55%	14,22	73%	14,18	2,6%	14,18	10,8%	14,30	26%
Hexanol, 2-metyl-2-	-	-											16,65	1%
Hexanon, 3,4-dimetyl-2-	-	-												
Hexansyra, 2-etyl-	-	-												
Hexen-2-one, 5-metyl-	-	-							7,21	0,2%				
Hexensyra, 3,4,4-trimetyl-5-oxo-2-	-	-											17,73	1%
Indan	-	-												
Inden, 2,3-dihydro-5-metyl-1H-	-	-												
Inden, 1-etylden-1H-	-	-					19,29, 19,59	68%			23,22	2,4%		
Inden, oktahydro-2,2,4,4,7,7-hexametyl-trans-1H-	-	-												
Indol	-	-											21,02	2%
Indol, 1,2-dimetyl-1H-	-	-												
Indol, 5,7-dimetyl-1H-	-	3												
Indol, 3-etanamin-alfa-metyl-1H-	-	-											19,09	4%
Indol, 4-metyl-1H-	-	3*												
Indol, 5-metyl-1H-	-	3*												
Indol, 7-metyl-1H-	-	3												
Indol, 2,3,5-trimetyl	-	-												
Indolizin, 5-metyl-	-	-												
Indol-4-ol, 3-metyl-	-	-												
Isopropenyl-2-metyl-7-	-	-												
Isopropylalkohol	-	1												
Isopropylmyristat	-	-							26,05	0,1%	26,05	0,4%		
Isokinolin	-	2*												
<i>Kolsyra, butylesteroktylester</i>	-	-	21,69	2%			21,95	20%						
Karboxylsyra, metylester-5-metyl-4,5-dihidroisoxasol-5-	-	-											18,28	1%
Kinolin	-	2							15,25				18,60	4%
Kinolin, 2,4-dimetyl-	-	2*												
Kinolin, 2,6-dimetyl-	-	2*												
Kinolin, 2,7-dimetyl-	-	2*												
Kinolin, 2-etyl-4-metyl-	-	2*												
Kinolin, 2-metyl-	-	2*												
Kinolin, 3-metyl-	-	2*												
Kinolin, 4-metyl-	-	2*							1,63					
Kinolin, 8-metyl-	-	2*							2,71					
Klorhexadekan, 1-	-	-									0,5%			

Klordekan,1-	-	-			21,54	3%								
Kloroktan,1-	-	1											16,84	1%
Koldisulfid	-	2											2,72	1%
Kolsyra, butylesteroktylester-	-	-												
Limonen	-	-					14,29	34%						
2-Metyl-3-hydroxy-2,4,4-trimetyl-pentylester	0	2											20,89	30%
<b>Metylalkohol*</b>	-	2							21,27	4,9%				
Metylenklorid	-	-								59,2%	2,71	24,8%		
Myristat, isopropyl-	-	-												
<b>Naftalen*</b>	0	2									17,43	4,0%		
<b>Naftalen, dekahydro,trans-</b>	-	2												
<b>Naftalen, 1,4-dimetyl-</b>	-	-					21,25	27%						
Naftalen, 1,7-dimetyl-	-	-												
Naftalen, 1,8-dimetyl-	-	-					21,01	9%						
Naftalen, 1-etyl-	-	-												
Naftalen, 2-etyl-	-	-								0,3%				
<b>Naftalen, 2-metyl-*</b>	-	2*												
Naftalen, 2-(1-metyletyl)-	-	-												
Naftalen, 1-propyl-	-	-												
Naftalen, 1,2,3,4-tetrahydro-	-	-							14,03					
Naftalen, 1,2,3,4-tetrahydro-5,7-dimetyl-	-	-												
Naftalen, trimetyl-	-	-							14,26					
<b>Naftalen, 1,4,5-trimetyl-</b>	-	-							12,85					
<b>Naftalen, 2,3,6-trimetyl-</b>	-	-												
Nitrofenol, 2,6-di-t-butyl-4-	-	-							15,62					
<b>Nonadekan</b>	-	0					19,15	57%			23,88	1,0%		
Nonadekyl, 1-metyl-	-	-												
<b>Nonan*</b>	-	0					11,46	6%					11,44	1%
Nonan, 2,6-dimetyl-	-	-					14,11?	1%	25,17	0,5%				
Nonan, 3,7-dimetyl-	-	-					15,95	33%						
Nonan, heptametyl-	-	-									3,2%			
<b>Nonan, 2-metyl-</b>	-	-					12,83	2%	17,58	0,5%				
<b>Nonan, 3-metyl-</b>	-	-					12,97	3%	9,14					
Nonanal	-	-	15,68	8%	15,70	4%			12,23	1,2%	15,62	4,1%		
Nonanol, 1-	-	-					15,60	15%						
Nonansyra	-	-												
Nonylfenon, 4-	-	2							16,46					
Oktadekansyra	-	1								0,5%				
Oktadekansyra, 4-hydroxybutylester-	-	-							13,88					
Oktadien-3-ol, 3,7-dimetyl-	-	-							26,96					
Oktadien-3-ol, 2,4,4,7-tetrametyl-5,7-	-	-									2,3%			
<b>Oktan</b>	-	0									0,8%			
<b>Oktan, 2,6-dimetyl-</b>	-	-									0,3%			
<b>Oktan, 3,3-dimetyl-</b>	-	-												
<b>Oktan, 3,5-dimetyl-</b>	-	-											13,57	11%
<b>Oktan, 4-etyl-</b>	-	-								0,4%				
<b>Oktan, 3-metyl-</b>	-	-							21,86					
Oktan, 2,5,6-trimetyl-	-	-								1,2%				
Oktanol	-	1								0,5%	26,95	1,6%		
Oktanol, 2-butyl-1-	-	-												
Oktanol, 2-Hexyl-1-	-	-												
Oxabicyklo[4,1,0]heptan-2-ol-5-isopropyl-2-metyl-7-	-	-			17,58	20%								
Oxabicyklo[2,2,2]oktan-6-ol, 1,3,3-trimetyl-	-	-	17,98	1%	17,96	7%							18,14	5%
Oxabicyklo[2,2,2]oktan-6-ol, 1,3,3-trimetylacetat-2-	-	-												
Oxelan, 2,2-dimetyl-	-	-												
<b>Pentadekan</b>	-	-								0,2%				
Pentadekan, 2-metyl-	-	-					22,71	5%						





Stofproov	X15126		X15123		X03773		900		530		X15122	
Acetat, 1-metoksy-2-propyl-									10,77	0,0%	10,79	0,3%
Acetofenon, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-			26,38	3,9%	26,38	4%					26,39	1,2%
<b>Acetonitril</b>	34885,16				121379,38							
Aceton							15,31	34%	2,20	0,4%		
Aminotoluen, p-	15,34	5,5%							15,21	8,9%		
Anilin			13,60	7,6%	13,36	100%	13,32	100%	13,26	100,0%		
Anilin, m-etyl-									17,03	1,0%		
Anilin, N-metyl-	15,19	0,2%	15,27	0,5%	15,18	17%	15,16	2%	15,07	1,0%		
Bensaldehyd												
Bensaldehyd, 4-metyl-											15,12	0,1%
Bensaldehyd, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-											25,82	1,1%
<b>Bensen*</b>	<b>5,43</b>	<b>7,9%</b>			<b>5,48</b>	<b>7%</b>			5,43	3,2%	<b>5,51</b>	<b>0,5%</b>
<b>Bensen, butyl-</b>											<b>14,82</b>	<b>4,1%</b>
<b>Bensen, 1,3-dimetyl-</b>												
<b>Bensen, 1,2-dimetyl-*</b>	<b>10,84, 11,42</b>	<b>5%, 3%</b>	<b>10,96</b>	<b>0,9%</b>	<b>11,53</b>	<b>1%</b>					<b>11,45</b>	<b>1,8%</b>
<b>Bensen, 1,3-dimetyl-*</b>											<b>10,89</b>	<b>6,2%</b>
Bensen, 2,3-dimetylbutyl-											18,52	3,1%
<b>Bensen, 1,2-dimetylpropyl-</b>											<b>16,88</b>	<b>0,3%</b>
Bensen, 1,4-dimetyl-2(metylpropyl)-											18,70	3,4%
<b>Bensen, 2-etyl-1,3-dimetyl-</b>											<b>15,26</b>	<b>0,5%</b>
<b>Bensen, 4-etyl-1,2-dimetyl-</b>											<b>15,38,15,99</b>	<b>0,6%,0,2%</b>
<b>Bensen, 1-etyl-2-metyl-*</b>			<b>13,06</b>	<b>1,2%</b>							<b>12,92</b>	<b>6,8%</b>
<b>Bensen, 1-etyl-3-metyl-*</b>	<b>12,91</b>	<b>2,1%</b>										
<b>Bensen, 1-etyl-4-metyl-*</b>												
Bensen, isocyanato-							12,85	1%				
Bensen, (1-metyl-butyl)-												
Bensen, 1-metyletyl-	12,10	0,2%									12,13	0,2%
Bensen, 1-metyl-4-fenoksy-									23,86	2,7%		
Bensen, 1-metylheptyl-											21,71	3,4%
Bensen, 1-metyl-2-n-hexyl-											20,17	15,6%
<b>Bensen, 1-metyl-2-(1-metyletyl)-</b>											<b>15,84</b>	<b>0,4%</b>
<b>Bensen, 1-metyl-4-(1-metyletyl)-</b>												
<b>Bensen, 1-metyl-4-(1-metyl-1-propyl)-</b>											<b>16,30</b>	<b>0,1%</b>
Bensen, 1-metyl-4-(2-metylpropyl)-											16,57	1,6%
<b>Bensen, 1-metylpropyl-</b>	<b>15,10</b>	<b>0,5%</b>									<b>13,95</b>	<b>0,1%</b>
<b>Bensen, 1-metyl-2-propyl-</b>	<b>14,75</b>	<b>0,8%</b>									<b>15,05</b>	<b>0,5%</b>
<b>Bensen, 1-metyl-3-propyl-</b>											<b>14,71</b>	<b>3,3%</b>
<b>Bensen, propyl-*</b>	<b>12,76</b>	<b>1,6%</b>									<b>12,76</b>	<b>3,8%</b>
Bensen, tiol-							13,06	3%	13,01	7,6%		
<b>Bensen, 1,2,3-trimetyl-*</b>	<b>13,06</b>	<b>1,0%</b>									<b>13,60, 14,22</b>	<b>3,9%, 1,6%</b>
<b>Bensen, 1,3,5-trimetyl-*</b>	<b>13,61, 14,24</b>	<b>7%, 2%</b>										
Bensenamin, N,4-dimetyl-									16,87	0,7%		
Bensenamin, N-etyl-									16,33	0,2%		
Bensenamin, 4-etyl-												
Bensenamin, 3-metyl-									15,31	4,5%		
Bensisotiazol												
<b>Bensocykloheptatrien</b>											<b>19,58</b>	<b>47,7%</b>
Bensendikarboxylsyr												
Bensendikarboxylsyr, bis-2-(metylpropyl) ester			22,14, 26,6, 27,37, 2	10,0%, 2,7%, 1	26,61, 26,82	8%, 65%						
Bensendikarboxylsyr, butyl-2-etylhexylester-1,2-												
Bensendikarboxylsyr, butyl-oktylester												
Bensendikarboxylsyr, diisooktylester			26,29	3,7%								
Bensocyklobutenkarbonitril												
Bensofuran, 2-metyl-									15,94	0,1%		
Bensosyr, 4-etoksyetylester			22,51	18,4%	22,48	47%						
Bensotiazol									18,09, 18,26	0,3%, 0,7%		



Dekan, 2,2,8-trimetyl-	9,96	0,4%										
<b>Dekan, 2,3,6-trimetyl-</b>												
Dekanol												
Dekanol, 2-hexyl-1-			24,59	1,8%						18,95	7,5%	
Dekanol, 2,5,9-trimetyl-tetra-												
Dietylbifenyl												
Difenoxybenzen												
Difenylamin									27,51	3,0%		
Difenyleter	21,53	2,6%							21,52	77,8%		
Difenylmetan									22,10	1,2%		
Difenylsulfid					23,65	42%			25,76	13,3%		
Diisopropylaminetyletan												
<b>Dioxan, 1,4-*</b>												
p-Dioxin, 2,3-dihydro-5-metyl-												
Dioxolan, 2-cyklohexyl-4,5-dimetyl-1,3-												
<b>Docosan</b>											24,03	0,9%
<b>Dodekan</b>			17,28	1,2%	17,25	3%					17,20	13,8%
<b>Dodekan, 5,8-dietyl</b>											23,85	3,4%
Dodekan, 2,5-dimetyl											19,64	42,8%
Dodekan, 4,6-dimetyl-												
<b>Dodekan, 2-metyl-</b>											18,26	21,9%
Dodekan, 3-metyl-											17,78	0,9%
Dodekan, 6-metyl-											18,07	7,0%
<b>Dodekan, 2,6,10-trimetyl-</b>											24,56	1,2%
Dodekanol, 1-												
Dodekansyra, 1-metyletylester-												
Dodekatrien, trimetyl-3-ol												
Dokasan												
Etanamin, N-etyl-												
Etanol	1,92	2,5%										
Etanol, 2-butoxy-									11,62	0,1%	11,65	0,9%
Etanol, 2-(2-butoxyetoxy)-							17,35	7%	17,30	0,5%		
Etanol, 2-(1,1-dimetyloxy)												
Etanol, 2-(2-etoxyetoxy)							13,93	4%			13,71	0,2%
Etylacetat												
Etylamin, 2-(4-aminofenyl)-									18,77	0,2%		
<b>Etylbenzen*</b>	10,66	1,4%			10,75	2%			10,68	0,1%	10,70	1,7%
Fenol									13,42	7,3%		
Fenol, butyl-nitro-												
<b>Fenol, 2,6-di-t-butyl-4-nitro-</b>			27,54	19,6%	27,54	15%					27,55	0,7%
Fenol, 2,3-dimetyl-									15,85	0,2%		
Fenol, 2,4-dimetyl-												
Fenol, 2,4-bis-(1,1-dimetyletyl)-	24,52	1,4%					24,37	11%				
Fenol, 3,5-bis-(1,1-dimetyletyl)-												
Fenol, 2-etyl-												
Fenol, 2-metyl-									14,85	2,2%		
Fenol, 4-propyl-									18,02	0,4%		
Fenoxazin							30,48	86%				
Fenyletyn											11,04	0,1%
Formamid, N,N-dietyl-			27,28	7,4%	27,36	3%	12,71	4%	12,48	0,1%	12,40	1,1%
Ftalat, dibutyl-			24,67	2,2%	27,91	97%					26,83	2,2%
Ftalat, di-n-oktyl-												
Furan, tetrahydro-												
Furandion, 3-(1,1-dimetyletyl)												
Heptadekan	19,25	0,5%										
<b>Heptadekan, 2,6-dimetyl-</b>											18,52	4,1%











				X03774	a.e.		X15122	X15127 TGA	a.e.		X15129 900	530	X03773	X15123
							4452,67					148,64		
							18394,93						5238,64	3071,48
				2,26	25384,97	1,6%	1597510,63				4411,34	1248,08		
								15,40	1026,98	31,6%		30752,43		
								13,45	3246,16	100,0%	12913,15	343814,03	121379,38	6018,20
												3510,01		
											267,21	3298,99	20227,77	417,05
							1407,67							
				22,98	17702,82	1,1%	17590,28							
				5,54	31295,34	1,9%	8722,80	5,44	141,70	4,4%		10937,64	8840,80	
							64928,56							
							28330,76						1531,40	696,42
							98888,93							
							50112,97							
				16,99	246,49	0,0%	5483,61							
							53999,44							
							8160,23							
							9998,2731							
							108225,56							924,79
											148,34			
							3941,29							
							54369,33					9207,53		
							248962,20							
							5713,08							
							2306,66							
							26212,91							
							930,09							
							7586,26							
							53023,24							
							60967,87							
							61568,25509				405,92	26259,64		
												2411,75		
												700,00		
													15439,49	
							762676,94							
													10132,78741	3,7872,2164,7
														2923,97
												301,57		
													56919,63	14565,54
												971,2413		













							23,09	471,16	14,5%				
											402,02		
						54626,66				935,56	3123,89		
						1060,20							

X15126	X15121	X03774	X15130	X15130 JAS	X15124 JAS
			3496,30	2111,89	
		29897,43	24747,84		2657,56
		<b>772472,13</b>	<b>1156421,50</b>		
1916,09	2574,63				
	9284,23				4921,39
66,58	272,48	13122,07			
	56,70				
		23021,74	16285,41		
<b>2756,94</b>	<b>2146,93</b>	<b>51856,56</b>	<b>38289,90</b>		<b>37379,54</b>
		<b>16470,97</b>			
				<b>732,88</b>	
<b>1904, 1140</b>				<b>1402,99</b>	<b>1054, 2694</b>
	<b>148,91</b>	<b>209225,98</b>	<b>215241,86</b>	<b>3446,93</b>	
				3891,60	
			<b>5924,48</b>		
			<b>6183,29</b>	<b>732,88</b>	
			<b>13446,41</b>	<b>1288, 3174, 18530</b>	
<b>718,83</b>			<b>17245,69</b>		
	101,37				
77,73		44585,15	3141,83		
				<b>6539,09</b>	
				<b>336,63</b>	
<b>177,46</b>				<b>830,30</b>	
<b>273,16</b>		<b>19763,89</b>			
				<b>5022,16</b>	
<b>541,62</b>		<b>18857,54</b>	<b>16658,27</b>	<b>2460,25</b>	
<b>342,92</b>		<b>27860,06</b>	<b>14264,49</b>		
<b>2326, 585</b>			<b>15220</b>		
		57268,32			
101					
			28272,63		
					3154,65
					11370, 7746, 7306
					3440,46
	75,36				

401,99					
110,96					
213,13					
					<b>2283,01</b>
					5668,18
		8423,09			
	27,39				
			25939,38		
				5125,72	
			1350,96		
	<b>55,92</b>				
	90,71				
<b>239,65</b>					
<b>275,289</b>					
				<b>42398</b>	
				<b>42134</b>	
<b>438,12</b>	<b>629,65</b>		<b>3238,26</b>		<b>4509,56</b>
<b>90,40</b>					
	148,77				
				2007,81	
				<b>16677,74</b>	
<b>821,52</b>	<b>95,37</b>				
358,60					
<b>224,69</b>					
<b>112,30</b>					
107,87					
625,39	1289,39				
1614,81	1348,43				
306,132					
<b>400,90</b>					
	910,86				
215,88					
			7024,20		
<b>1904,05</b>		<b>52012,08</b>	<b>26356,30</b>	<b>25063,00</b>	
				3000	
<b>99,126</b>			<b>2328,90</b>		
				<b>3084</b>	
			<b>14374,99</b>	<b>8521</b>	
			<b>10294,92</b>	<b>9224,16125</b>	
				<b>4541,742</b>	
	201,30				

123,42					
				<b>1060,25</b>	
		4338,70			
		3238,03	2026,05		
			3936,11		
919,94	1832,57	16767,23			
	195,26				
			<b>32407,74</b>		
			<b>3216,11</b>		
	<b>270,40</b>	<b>42378,41</b>	<b>5732, 18036</b>	<b>134313</b>	
			14013,53		
				<b>63063</b>	
			2850,42		
			1722,68		
		3413,70			
	261				
860,35	182,27		18402,52		
		15013,86	3539,33	1127,77	2536,88
	736,38				
		34439,10	23209,13		
<b>489,58</b>	<b>85,73</b>		<b>174983,27</b>		
		13873,35			
			7717,63		
488,77	2685,15	1010,69	10165,61		8779,54
	330,41				
		72200,35			
				240,11	
	263,92	12364,44			6115,98
		17897,85			53807,47
				9624,38	68533,27
		82072,54	205872,03		
	161,24				
172,89		5335,03		39351,24	

1889,84	1713,64		6264,43		
231,10					
276,13					
107,33					
198,42					
206,27		20287,09			
				4880,65	
			190454,52		
				1055,03	
				2941,21	
				8990,37	
		3957,06			
		6931,89			
9038,63	3502,00		336645,63		
255,20					
307,00					
				1914,60	
464,09					
			15220,00		
		4031,90			
3954,28	2476,86	83159,80	32267,89	34399,34	37867,50
	85,66				
			3011,26		
	84,15				
				32184,00	
		18776,26		47210,00	
	211,12				
	368,09				
121,67					
		3353,39	1645,42		
115,38				9363,42	
	94,08				
	399,94				
237,94					
			5907,85		





13095,70	5685,28				
34885,16	9446,00				2895,59
10907,85	2945,71				
		22405,40		1029,63	
		954,25			
				333,12	
			6812,27		
	136,37				509,93
	1374,58				
					332,60
			12571,49		20656,29
795,80542	-		67604,96	-	-
					29891,34
1438,38		19091,19	13603,86		
			1626,21		
96,79					
					4828,19
				1402,99	
		75173,52	13496,4788	71032	9937,2090
			4278,29	6971,34	
			3099,43		
3755,24	1351,44	417202,47	1220781,13		
		60569,46		140657	2088,48
		11863,80		18837,20	
				13327,04	
		6224,30			
				2714,76	
			31181,52		
979,230		29622,70	27347,35334	58664	1151,28
			1337,91		
			19850,23		
				27842,53	
			14994,57	10444,22	
			5901,40	26080,31	
			4307,97	29482,07	
376,88					
					1141,80

2678,35					
	<b>347,32</b>		<b>457847,06</b>		
5737,92	3072,28				