

Monitorování expozice diisokyanátům na pracovištích: výsledky projektu cíleného státního zdravotního dozoru v České republice



Jaroslav Mráz, Šárka Dušková



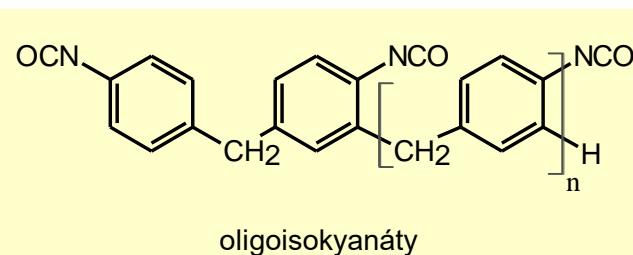
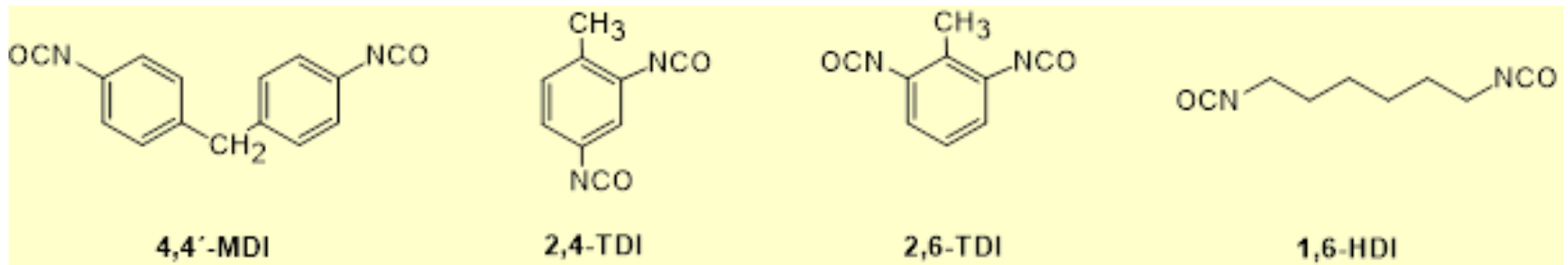
Státní zdravotní ústav, Praha

Centrum hygieny práce a pracovního lékařství

Oddělení pro hodnocení expozice chemickým látkám na pracovištích

Diisokyanáty: vlastnosti a využití

- Alifatické nebo aromatické sloučeniny s dvěma skupinami –NCO
- Vysoká reaktivita –NCO skupin využívána v chemickém průmyslu, zejména při výrobě polyurethanových materiálů
- Nejčastěji používané diisokyanáty:
 - 4,4'-methylendifenyldiisokyanát (**4,4'-MDI**)
 - 2,4- a 2,6-toluendiisokyanát (**2,4-TDI, 2,6-TDI**)
 - 1,6-hexamethyldiisokyanát (**HDI**)



Výrobní technologie s využitím diisokyanátů

- **Výroba polyurethanových (PU) pěn**
 - kontinuální lití, řezání „nekonečného“ pásu na bloky
 - vstřikování do forem nebo cílových prostor
 - tvrdé pěny na bázi MDI, měkké pěny na bázi TDI (Molitan)
- **Výroba pevných PU panelů / laminátů**
- **Výroba mikroporézniých vrstev a elastomerů** (umělá kůže, podešve, dopravní pásy, těsnění, vlákna)
- **Aplikace nátěrových hmot, adhesiv a lepidel na bázi PU** (nástříkem, válečkováním apod.)
- **Nepolyurethanové aplikace:** spékané desky ze směsi organických nebo anorganických materiálů (dřevěné piliny, písek) s diisokyanáty

V ČR odhadem 50-100 provozů

Výroba hlavových opěrek z polyurethanové pěny



Toxikologické vlastnosti diisokyanátů

Požítí: akutní toxicita velmi nízká (materiál polymeruje)

Inhalační nebo dermální expozice:

akutní účinky (při vyšších koncentracích): dráždění sliznic, očí

alergenní účinky (již při velmi nízkých koncentracích):

- bronchiální astma
- hypersenzitivní pneumonitida
- alergická rinitida
- konjunktivitida
- kontaktní dermatitida

Projevy: dráždivý kašel, dušnost, hvízdavé dýchání, pocit tísně na hrudi, svědění a pálení nosu a očí, vodnatá nosní sekrece, svědění a zarudnutí kůže.

!!! U senzibilizovaných jedinců mohou tyto projevy nastat i při dodržování hygienických limitů.

Pro všechny diisokyanáty a jejich deriváty platí:

H 317 Může vyvolat alergickou kožní reakci

H 334 Při vdechování může vyvolat příznaky alergie nebo astmatu nebo dýchací potíže

Možnosti kontroly expozice diisokyanátům v ČR

A) Stanovení v pracovním ovzduší

Hygienické limity pro pracovní ovzduší dle NV č. 361/2007 Sb.

- PEL – přípustný expoziční limit (pro 8 hod expozice)
- NPK-P – nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním prostředí (pro 15 min expozice)

Typ limitu	Hodnota limitu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	4,4'-MDI	TDI	HDI
PEL	50	50	35
NPK-P	100	100	70

B) Biologické monitorování

Biologické expoziční testy (BET) pro diisokyanáty nejsou v ČR dosud zavedeny, vhodné biomarkery i analytický postup však existují: **stanovení diaminů v moči**

Cílený státní zdravotní dozor 2022 (SZD 2022) **DIISOKYANÁTY NA PRACOVIŠTÍCH**

Nařízení Komise (EU) 2020/1149, kterým se mění příloha XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907(2006) o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, pokud jde o diisokyanáty

Situace na pracovištích v ČR před realizací SZD 2022

- velký počet pracovišť s diisokyanáty, různé typy výrobních technologií
- metody analýzy pracovního ovzduší zavedeny a používány
- počet prováděných analýz poměrně nízký, údaje často zastaralé
- obvyklý výsledek: diisokyanáty nenalezeny nebo jen velmi nízké koncentrace (1-2 řády pod limitem PEL)
- stálý výskyt zdravotních obtíží a nemocí z povolání
- biologické monitorování: metoda k dispozici (SZÚ), využití sporadické

Cílený SZD 2022 Diisokyanáty na pracovištích

Vyhlášení

Pokyn hlavní hygieničky České republiky k provedení cíleného státního zdravotního dozoru v oblasti hygieny práce ke kontrole dodržování přípustných expozičních limitů diisokyanátů a k provedení biologického monitorování expoziční zátěže u osob přítomných na pracovištích při výrobě a zpracování polyuretanových materiálů

ze dne 18. července 2022, vydaný pod č. j. MZDR 21170/2022-1/OVZ

Cíl SZD

- získat přehled o aktuální úrovni expozice diisokyanátům na českých pracovištích před zavedením nového nařízení Komise (EU) 2020/1149
- **ověřit dodržování PEL pro vybrané diisokyanáty v pracovním ovzduší** při výrobě a zpracování polyuretanových materiálů
- **provést biologické monitorování exponovaných osob** za účelem získání pokladů pro pozdější zavedení vhodnějších metod hodnocení expozice diisokyanátům

SZD 2022 Diisokyanáty na pracovištiach

Organizační zajištění



- **SZÚ** (*J. Mráz, Š. Dušková*)
design a koordinace, provádění laboratorních analýz (biol. monitorování), zpracování závěrečné zprávy, prezentace
- **Krajské hygienické stanice - odbory hygieny práce**
výběr pracovišť, jednání se zdravotními ústavu, zaměstnavateli a zaměstnanci, získání a dílčí zpracování údajů z podniků, zaznamenání do systému KaPr
- **Zdravotní ústavy**
realizace odběrů pracovního ovzduší a moče, laboratorní analýzy (pracovní ovzduší), logistika, ekonomická administrativa

SZD 2022 Diisokyanáty na pracovištiach

Zjišťované údaje

- analýza pracovního ovzduší: koncentrace diisokyanátů v dýchací zóně
- biologické monitorování: koncentrace diaminů v moči na konci pracovní směny
- charakter výrobní technologie
- chemické složení přípravků dle bezpečnostních listů
- osobní ochranné prostředky (OOPP)
- subjektivní zdravotní potíže

Anonymizace vyšetřovaných osob a vzorků

číselný kód *a/b/c*

a – číslo kraje (přidělené SZÚ)

b – číslo podniku v rámci kraje (přidělené KHS)

c – číslo osoby v daném podniku (přidělené KHS)

Použité analytické postupy

- diisokyanáty v ovzduší: osobní odběry na filtry impregnované derivatizačním činidlem, analýza HPLC/UV (ZÚ)
- diaminy v moči: extrakce, chemická derivatizace, analýza GC/MS (SZÚ)

SZD 2022 Diisokyanáty na pracovištích

Vyhodnocení dotazníků: subjektivní obtíže a používání OOPP

Počet osob: 148 (z toho 78 kuřáků) z 28 různých pracovišť

Pracovní pozice: různé dělnické pozice (lakýrníci, obsluhy laminovacích, vypěňovacích, stříkacích a lisovacích linek, dřevomodeláři, apod.)

Počet odpracovaných let na pracovišti: 6 dní – 37 let, Ø 7 let

Zdravotní potíže (počet osob)

- Dýchací potíže: 10, Kašel: 19, Rýma: 17
- Kožní vyrážka na rukách: 10
- Svědění, slzení, pálení očí: 28
- Kombinace dvou a více zdravotních potíží: 20

Používání OOPP

	stále	jen při kritických operacích	zřídka nebo nikdy
Ochrana pokožky: rukavice	106	28	13
Ochrana dýchacích cest	37	29	81

SZD 2022 Diisokyanáty na pracovništích

Způsob hodnocení výsledků analýz

- pozitivní nález
- překročení hygienického limitu

Pozitivní nálezy

- **Pracovní ovzduší:** nalezená hodnota \geq limit kvantifikace analytické metody (LOQ)
- **Biologické monitorování:** referenční hodnota definovaná jako 95% percentil hodnot koncentrace diaminů v moči neexponované populace

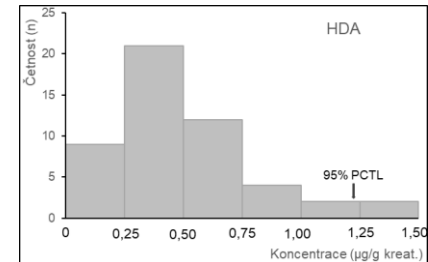
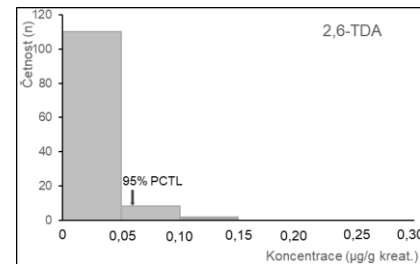
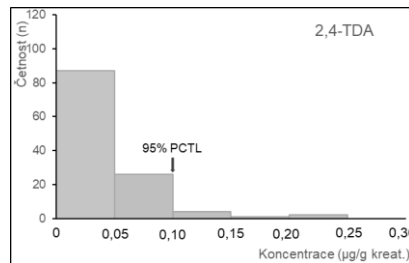
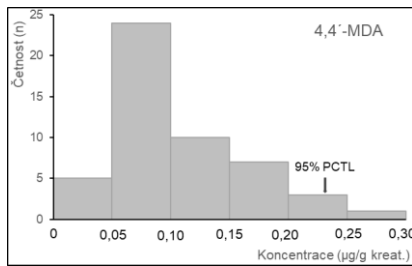
Hygienické limity

- **Pracovní ovzduší:** limity PEL dle nařízení vlády č. 361/2007 Sb.
- **Biologické monitorování:** zvoleny pomocné hodnoty pouze pro účely SZD 2022
 - 4,4'-MDA 10 $\mu\text{g/g}$ kreat.
 - 2,4-TDA, 2,6-TDA 35 $\mu\text{g/g}$ kreat.
 - HDA 15 $\mu\text{g/g}$ kreat.

SZD 2022 Diisokyanáty na pracoviskách

Způsob hodnocení výsledků analýz

Pozitívny nález v biologické monitorovaní: referenčná hodnota definovaná ako 95% percentil hodnot koncentrace diaminů v moči neexponované populace



Parametr	4,4'-MDA	2,4-TDA	2,6-TDA	1,6-HDA
Počet osob (n)	50	120	120	50
95% percentil (µg/g kreat.)	0,23	0,10	0,06	1,22

SZD 2022 Diisokyanáty na pracoviskách

Souhrnné výsledky

- 28 podniků ze všech 14 krajů ČR (1-3 z každého kraje)
- 148 pracovníků

		Počet případů				
		4,4'-MDI	2,4-TDI	2,6-TDI	Σ TDI	HDI
Podniky (Σ = 28)	Možná expozice DI a/nebo jeho derivátům (dle BL)	24	4	4	4	5
	Pozitivní nález DI a/nebo jeho derivátů (AM/BM)	5/20	3/4	2/4	3/4	1/2
	Překročení limitní hodnoty (AM/BM)	0/1	0/0	1/1	2/1	0/0
Pracovníci (Σ = 148)	Možná expozice DI a/nebo jeho derivátům (dle BL)	127	28	28	28	25
	Pozitivní nález DI a/nebo jeho derivátů (AM/BM)	24/71	21/27	15/27	21/27	1/2
	Překročení limitní hodnoty (AM/BM)	0/2	0/0	3/2	6/3	0/0

DI diisokyanáty, **AM** analýza pracovního ovzduší, **BM** biologické monitorování

HDI

		Počet prípadů				
		4,4'-MDI	2,4-TDI	2,6-TDI	∑ TDI	HDI
Podniky (∑ = 28)	Možná expozice DI a/nebo jeho derivátům (dle BL)	24	4	4	4	5
	Pozitivní nález DI a/nebo jeho derivátů (AM/BM)	5/20	3/4	2/4	3/4	1/2
	Překročení limitní hodnoty (AM/BM)	0/1	0/0	1/1	2/1	0/0
Pracovníci (∑ = 148)	Možná expozice DI a/nebo jeho derivátům (dle BL)	127	28	28	28	25
	Pozitivní nález DI a/nebo jeho derivátů (AM/BM)	24/71	21/27	15/27	21/27	1/2
	Překročení limitní hodnoty (AM/BM)	0/2	0/0	3/2	6/3	0/0

Závěry k HDI

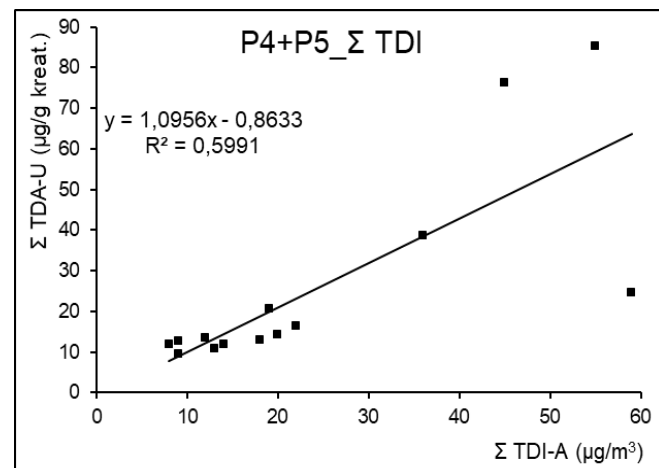
- **pozitivní nálezy ojedinělé, expozice nízké**
 max. hodnota HDI 0,001 mg/m³
 max. hodnota HDA 1,90 µg/g kreat.
- **hodnocení BM ztíženo vysokou ref. hodnotou (1,22 µg/g kreat.)**
- **údaje z AM a BM nejsou v rozporu**

2,4-TDI + 2,6-TDI (TDI)

		Počet prípadů				
		4,4'-MDI	2,4-TDI	2,6-TDI	Σ TDI	HDI
Podniky (Σ = 28)	Možná expozice DI a/nebo jeho derivátům (dle BL)	24	4	4	4	5
	Pozitivní nález DI a/nebo jeho derivátů (AM/BM)	5/20	3/4	2/4	3/4	1/2
	Překročení limitní hodnoty (AM/BM)	0/1	0/0	1/1	2/1	0/0
Pracovníci (Σ = 148)	Možná expozice DI a/nebo jeho derivátům (dle BL)	127	28	28	28	25
	Pozitivní nález DI a/nebo jeho derivátů (AM/BM)	24/71	21/27	15/27	21/27	1/2
	Překročení limitní hodnoty (AM/BM)	0/2	0/0	3/2	6/3	0/0

Závěry k TDI:

- **expozice vysoké**
max. hodnota TDI 0,059 mg/m³
max. hodnota TDA 85,3 μg/g kreat.
- **údaje z AM a BM konsistentní**
- **korelace mezi výsledky AM a BM srovnatelná s publikovanými údaji**



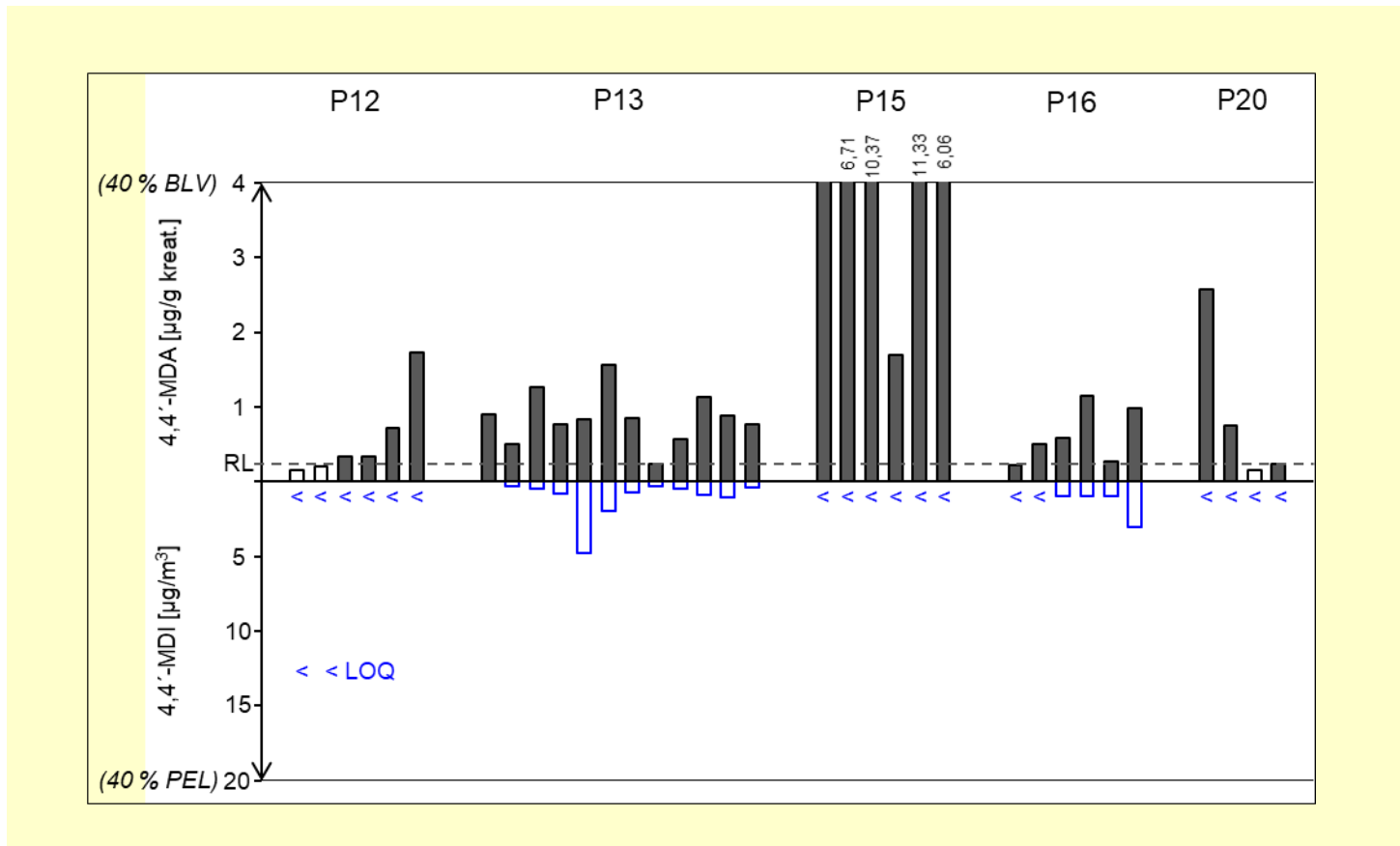
4,4'-MDI

		Počet prípadů				
		4,4'-MDI	2,4-TDI	2,6-TDI	∑ TDI	HDI
Podniky (∑ = 28)	Možná expozice DI a/nebo jeho derivátům (dle BL)	24	4	4	4	5
	Pozitivní nález DI a/nebo jeho derivátů (AM/BM)	5/20	3/4	2/4	3/4	1/2
	Překročení limitní hodnoty (AM/BM)	0/1	0/0	1/1	2/1	0/0
Pracovníci (∑ = 148)	Možná expozice DI a/nebo jeho derivátům (dle BL)	127	28	28	28	25
	Pozitivní nález DI a/nebo jeho derivátů (AM/BM)	24/71	21/27	15/27	21/27	1/2
	Překročení limitní hodnoty (AM/BM)	0/2	0/0	3/2	6/3	0/0

Závěry k 4,4'-MDI:

- **expozice dle AM: velmi nízké**
max. hodnota 4,4'-MDI 0,0067 mg/m³
- **expozice dle BM: různorodé**
max. hodnota 4,4'-MDA 11,3 µg/g kreat.
- **údaje z AM a BM v nesouladu**

4,4'-MDI: porovnaní individuálných výsledků AM a BM ve vybraných podnikách



Závěr

Analýza pracovního ovzduší systematicky podhodnocuje expozice 4,4'-MDI a z toho vyplývající zdravotní rizika

Co je příčinou nesouladu mezi výsledky AM a BM pro 4,4'-MDI?

Hypotéza „první volby“: **Kožní absorpce 4,4'-MDI**

- Univerzální hypotéza pro vysvětlení vyšších nálezů BM v porovnání s AM, *ale*:
- Indicie o kožní absorpci 4,4'-MDI pouze nepřímé, literární údaje nekonzistentní a málo přesvědčivé.
- Na pracovištích s největším převisem hodnot BM byly používány rukavice.

Alternativní hypotéza: **BM pokrývá delší období s vyšší expozicí, než AM**

- AM zaznamenává expozici pouze po dobu provádění odběru ovzduší. V této době mohly být reálné expozice na dozorovaných pracovištích nižší než obvykle.
- BM zaznamenává expozice, ke kterým dochází po různě dlouhou dobu před odběrem biol. materiálu, v případě 4,4'-MDI nejméně po dobu několika dnů.

AM nebo BM ? Doporučení pro praxi: Bez ohledu na příčiny nesouladu výsledků AM a BM, při porovnání obou způsobů monitorování **podporujeme přednostní využití BM.**

Diisokyanáty na pracoviskách / ďalší vývoj

Smernice EP a Rady (EU) 2024/869 ze dne 13. března 2024, kterou se mění směrnice EP a Rady 98/24/ES a směrnice Rady 2004/37/ES, pokud jde o limitní hodnoty olova a jeho anorganických sloučenin a diisokyanátů

návrh evropských limitů:

OEL (analogie PEL) pro všechny diisokyanáty: **6 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$**

STEL (analogie NPK-P) pro všechny diisokyanáty: **10 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$**

přechodné období do 31.12.2028:

OEL pro všechny diisokyanáty: **10 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$**

STEL pro všechny diisokyanáty: **20 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$**

Hygienické limity pro diisokyanáty v ČR

Současnost a předpokládaný vývoj

Typ limitu	Časové období	4,4'-MDI	2,4-TDI	2,6-TDI	∑ TDI	HDI
PEL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	současnost	50	50	50	50	35
	do 31.12.2028 ^{b)}	30	20	20	20	20
	od 1.1.2029 ^{c)}	18	12	12	12	12
limit BET (BLV) ($\mu\text{g}/\text{g}$ kreat.)	současnost ^{a)}	(10)	(35)	(35)	(35)	(15)
	do 31.12.2028	6	14	14	14	9
	od 1.1.2029	4	8	8	8	5

Vysvětlivky

- a) pracovní hodnoty, nezakotvené v legislativě, ale použité v SZD 2022
- b) navržená hodnota koncentrace NCO skupin v pracovním ovzduší: $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- c) navržená hodnota koncentrace NCO skupin v pracovním ovzduší: $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- d) pro výpočet koncentrace jednotlivých diisokyanátů byly použity přepočítací faktory *f*

Poděkování

- **Ministerstvu zdravotnictví ČR:**
úkol cíleného SZD (MZDR 21170/2022-1/0VZ)
projekt institucionální podpory RVO
(Státní zdravotní ústav –SZÚ, IČ 75010330)
- **pracovníkům odborů hygieny práce KHS**
- **pracovníkům Zdravotních ústavů
se sídlem v Ústí nad Labem a v Ostravě**