



# **Diisokyanáty na pracovištích II: výsledky cíleného SZD 2022**

Dušková Š., Mráz J.

Státní zdravotní ústav Praha

# Státní zdravotní dozor

**„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 pracovištích před zavedením nového nařízení Komise (EU) 2020/1149 již od 2023

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

# Provedení SZD

**Vyhlášení - MZČR**

**Koordinační schůzka – SZÚ**

**Vytipování pracovišť s diisokyanáty - KHS**

**Výběr pracovišť – SZÚ**

**Prováděcí instrukce – SZÚ**

**Zajištění konkrétních pracovišť, pracovníků, informované souhlasy a dotazníky - KHS**

**Odběry vzorků ovzduší a močí – ZÚ**

**Analýzy vzorků ovzduší - ZÚ**

**Analýzy vzorků močí – SZÚ**

**Kompletace protokolů měření, zaznamenání do systému KaPr – KHS**

**Vypracování závěrečné zprávy - SZÚ**

# Výběr pracovišť



- 1-Karlovarský kraj
- 2-Plzeňský kraj
- 3-Jihočeský kraj
- 4-Vysočina
- 5-Pardubický kraj
- 6-Královéhradecký kraj
- 7-Liberecký kraj
- 8-Ústecký kraj
- 9-Středočeský kraj
- 10-Praha
- 11-Jihomoravský kraj
- 12-Olomoucký kraj
- 13-Zlínský kraj
- 14-Moravskoslezský kraj



## Vybraná pracoviště

Celkem **28** pracovišť, **1- 3** z každého kraje, **148** pracovníků, kromě 1 osoby se u všech podařilo odebrat pracovní ovzduší, získat vzorek moče a dotazník o zdravotního stavu

Anonymizace vyšetřovaných osob zajištěna číselným kódem

a/b/c    a – číslo kraje přidělené SZÚ

          b – číslo podniku v rámci kraje, přidělené KHS

          c – číslo osoby v daném podniku, přidělené KHS

# Vyšetřování pracovníci

( údaje z dotazníků o zdravotním stavu )

Celkem 148 osob, z toho 78 kuřáků

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

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

Zdravotní potíže: Dýchací potíže: 10 osob

Kašel: 19 osob

Rýma: 17 osob

Kožní vyrážka na rukách: 10 osob

Svědění, slzení, pálení očí: 28 osob

Kombinace dvou a více zdravotních potíží: 20 osob

Používání OOPP: Ochrana pokožky, rukavice: stále: 106 osob

jen při kritických operacích: 28 osob

zřídka nebo nikdy: 13 osob

Ochrana dýchacích cest: stále: 37 osob

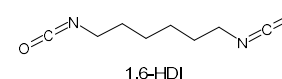
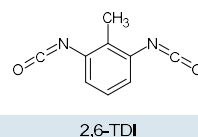
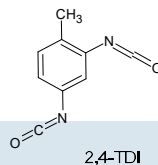
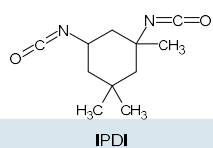
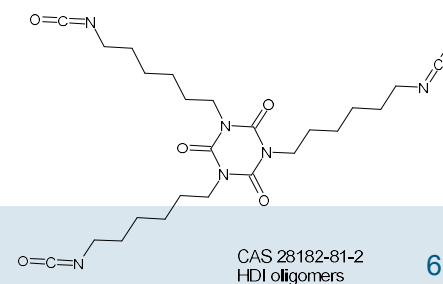
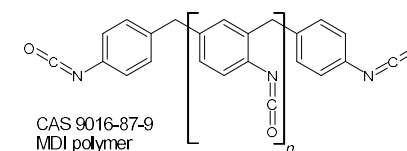
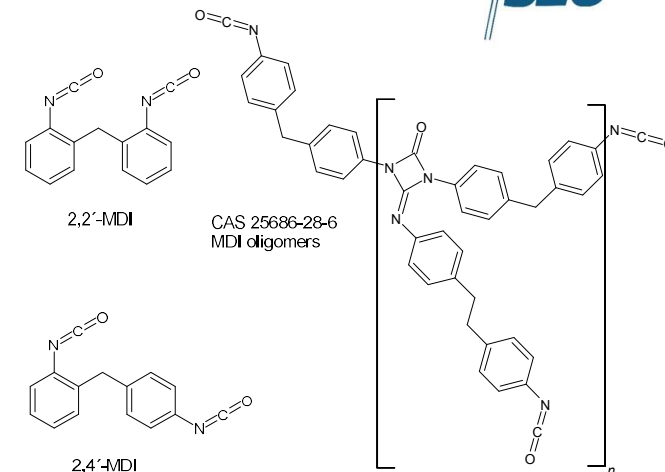
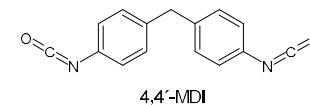
jen při kritických operacích: 29 osob

zřídka nebo nikdy: 81 osob

# Používané diisokyanáty



Číslo CAS	Název látky uváděný v BL	Počet podniků s použitím látky
101-68-8	4,4'-methylendifenyldiisokyanát (4,4'-MDI)	16
5873-54-1	2,4'-Methylendifenyldiisokyanát (2,4'-MDI); (o-(p-Isokyanatobenzyl)fenylisokyanát)	4
2536-05-2	2,2'-Methylendifenyldiisokyanát (2,2'-MDI)	3
26447-40-5	Reakční směs MDI a o-(p-isokyanátbenzyl)fenylisokyanátu; Methylendifenyldiisokyanát; MDI generic (= směs isomerů)	9
9016-87-9	MDI isomery a homology	17
25686-28-6	MDI oligomers	5
39310-05-9	Benzen-1,1'-metylen bis(isokyanato)homopolymer	1
9048-57-1	4,4'-MDI, oligomere reaktionsprodukte mit alpha-hydro-omega-hydroxypoly(oxy-1,2-ethandiyl); 4,4'-MDI/PPG	2
58228-05-0	Polymethylenpolyfenylpolyisokyanát, glycerol ethoxylovaný/ propoxylovaný, kopolymer	3
584-84-9	2,4-Toluendiisokyanát (2,4-TDI)	3
91-08-7	2,6-Toluendiisokyanát (2,6-TDI)	3
26471-62-5	m-Tolyldiisokyanát (= směs 2,4-TDI a 2,6-TDI v různých poměrech)	2
822-06-0	1,6-Hexamethylendiisokyanát (1,6-HDI, HDI)	3
28182-81-2	HDI oligomers; HDI homopolymer; Polyisocyanate, aliphatic	5
613222-52-9	1,6-Hexandialdimine	1
4098-71-9	Isoforondiisokyanát (IPDI); 3-Isokyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexylisokyanát	3



# Pracovní ovzduší

Osobní odběry pracovního ovzduší – akreditované metody ZÚ – odběr osobními odběrovými čerpadly z dýchací zóny pracovníka, průtok 1 l/min přes filtry ze skleněných vláken impregnované derivatizačním činidlem 2-pyridylpiperazinem (2-PP), např. ORBO-GF, ORBO-80 (Supelco) nebo SKC 225-9009, ZÚ Ústí nad Labem SOP VZ 215 a ZÚ Ostrava SOP VZ OV 110.

Odběry byly provedeny tak, aby z výsledků měření mohl být vypočten celosměnový 8-hodinový časově vážený průměr koncentrace diisokyanátů pro porovnání s PEL (2 – 5 hodin).

Zpracování odebraných vzorků ovzduší - laboratoře ZÚ v Ústí nad Labem a Olomouci - akreditované metody SOP 326 (ZÚ Ústí) a SOP OV 316 (ZÚ Ostrava) vycházejících ze standardních metod OSHA No. 42, 47 nebo NIOSH 5521.

Popis metody: eluce filtrů směsí acetonitril-dimethylsulfoxid 90:10, následná analýza eluátů obsahujících stabilní 2-PP deriváty diisokyanátů pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s UV detektorem (ZÚ Ostrava) nebo fluorescenčním detektorem (ZÚ Ústí).

Protokoly z měření byly zaslány KHS a následně i SZÚ.

# BET



Odběry močí na konci 8-hodinové pracovní směny do plastových nádobek zajistili pracovníci ZÚ a vzorky dopravili do laboratoře SZÚ (chlazené či mražené), kde byly do doby analýzy vzorky uchovávány v mrazáku.

Stanovení příslušných diamínů v moči provedla laboratoř SZÚ svojí akreditovanou metodou (SOP 11/1.7)

Popis metody: moč byla podrobena kyselé hydrolyze, uvolněné diaminy byly extrahovány toluenem, chemicky derivatizovány činidlem heptafluorobutyranhydridem (HFBA) a stanoveny metodou GC/MS. Detekce iontů ionizací nárazem elektronů (electron impact ionization, EI) je vhodná pouze pro deriváty MDA a TDA. Detekcí iontů za pomoci negativní chemické ionizace (NCI) je možno stanovit i HFBA derivát alifatického diaminu HDA.

Každá hodnota koncentrace diamínů je průměrem dvou naměřených hodnot. Pokud se tyto dvě hodnoty lišily o více než 0,04  $\mu\text{g/g}$  kreat. (při hodnotách  $\leq 0,20 \mu\text{g/g}$  kreat.) nebo o více než 25 %, bylo měření opakováno a finální výsledek byl spočten jako průměr z těch dvou měření, jejichž výsledky vykazovaly menší rozdíl.

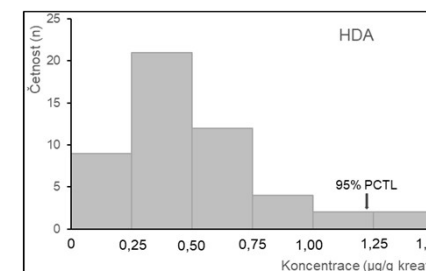
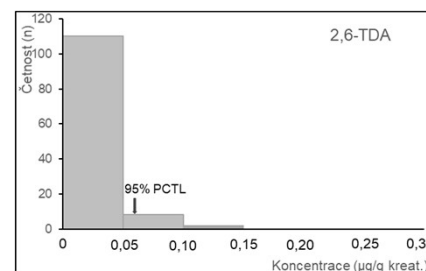
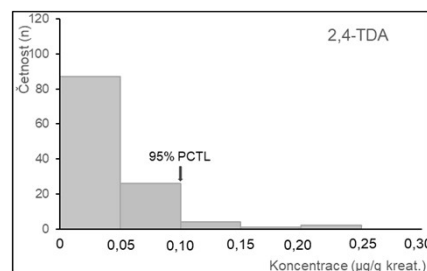
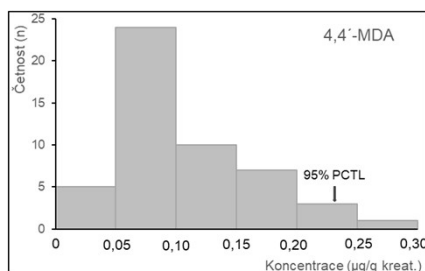
Ve všech vzorcích moči byl stanoven kreatinin pro výpočet hodnot koncentrace diamínů korigovaných na koncentraci kreatininu. Pro stanovení byla použita HPLC/UV metoda akreditovaná jako SOP 6/1.7.



# Pozitivní nález

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.



*Koncentrace diaminů v moči neexponované populace: distribuční histogramy*

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

# Výsledky 4,4'-MDI

Expozice v 24 podnicích – 127 osob

Koncentrace 4,4'-MDI v pracovním ovzduší	
< LOQ	103 osob
LOQ – 0,0067 mg/m <sup>3</sup>	24 osob

*PEL 0,050 mg/m<sup>3</sup>, NPK-P 0,10 mg/m<sup>3</sup> (NV č. 361/2007 Sb.)*

*LOQ 0,0003 – 0,0010 mg/m<sup>3</sup>*

Koncentrace 4,4'-MDA v moči exponovaných osob		
neexponované	< 0,23 µg/g kreat.	56 osob
exponované	0,23 -1 µg/g kreat.	55 osob
	1 - 5 µg/g kreat	11 osob
	5 -10 µg/g kreat	3 osoby
	> 10 µg/g kreat	2 osoby

*německý limit BLW 10 µg/l moče – zhruba odpovídá 10 µg/g kreatininu*

*referenční hodnota 0,23 µg/g kreat.*

# Výsledky TDI

Expozice v 4 podnicích – 28 osob

Koncentrace TDI v pracovním ovzduší	2,4-TDI	2,6-TDI
< LOQ (neměřeno)	7 osob	13 osob
0,0010 – 0,0500 mg/m <sup>3</sup>	21 osob	15 osob

PEL 0,050 mg/m<sup>3</sup>, NPK-P 0,10 mg/m<sup>3</sup> (NV č. 361/2007 Sb.)

LOQ 0,0010 mg/m<sup>3</sup>

Koncentrace TDA v moči exponovaných osob		2,4-TDA	2,6-TDA
neexponované	< ref.hodnota	-	-
exponované	ref.hod. -1 µg/g kreat.	11 osob	5 osob
	1 - 5 µg/g kreat	11 osob	6 osob
	5 -10 µg/g kreat	3 osoby	9 osob
	> 10 µg/g kreat	2 osoby	7 osob

německý limit BAT 5 µg/g kreatininu (odpovídá našemu BET)

referenční hodnota 0,10 µg/g kreat.pro 2,4-TDA, 0,06 µg/g kreat.pro 2,6-TDA

# Výsledky 1,6-HDI

Expozice v 5 podnicích – 25 osob

Koncentrace 1,6-HDI v pracovním ovzduší		
< LOQ		24 osob
0,001 mg/m <sup>3</sup>		1 osoba

*PEL 0,035 mg/m<sup>3</sup>, NPK-P 0,07 mg/m<sup>3</sup> (NV č. 361/2007 Sb.)*

*LOQ 0,0010 mg/m<sup>3</sup>*

Koncentrace 4,4'-MDA v moči exponovaných osob		
neexponované	< 1,22 µg/g kreat.	23 osob
exponované	1,22 - 2 µg/g kreat.	2 osoby

*BLV (hodnota navržená ACGIH) je 15 µg/g kreatininu  
referenční hodnota 1,22 µg/g kreat.*



**Děkuji za pozornost  
a především  
za spolupráci pracovníkům MZČR, KHS a ZÚ**

Úkol cíleného SZD (MZDR 21170/2022-1/OVZ)