

Diisokyanáty na pracovištích (I)

Přehled mezinárodních aktivit



Jaroslav Mráz

Státní zdravotní ústav, Praha

Centrum hygieny práce a pracovního lékařství

Oddělení pro hodnocení expozice chemickým látkám na pracovištích

Diisokyanáty

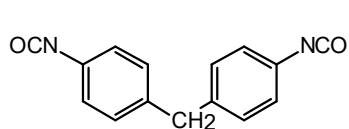
- Alifatické nebo aromatické sloučeniny s dvěma skupinami –NCO
- Vysoká reaktivita –NCO skupin využívána v chemickém průmyslu, zejména při výrobě polyurethanových materiálů
- Škodlivé zdravotní účinky: bronchiální astma, hypersenzitivní pneumonitida, alergická rinitida, konjunktivitida, kontaktní dermatitida → nemoci z povolání
- Klasifikace dle nařízení 1272/2008 (CLP):
 - H 317 Může vyvolat alergickou kožní reakci
 - H 334 Při vdechování může vyvolat příznaky alergie nebo astmatu nebo dýchací potíže

Průmyslově významné diisokyanáty

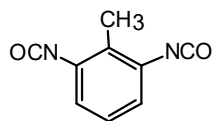
Látka	Zkratka	CAS
4,4'-methyldifenyl-diisokyanát	4,4'-MDI	101-68-8
2,4-toluendiisokyanát	2,4-TDI	584-84-9
2,6-toluendiisokyanát	2,6-TDI	91-08-7
1,6-hexamethylendiisokyanát	1,6-HDI	822-06-0
isoforondiisokyanát	IPDI	4098-71-9
1,5-naftalendiisokyanát	1,5-NDI	3173-72-6



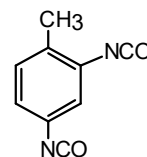
diisokyanát



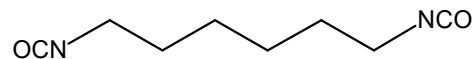
4,4'-MDI



2,4-TDI



2,6-TDI



1,6-HDI

Isokyanáty nebo Diisokyanáty ?

Diisokyanáty: sloučeniny se 2 skupinami –NCO

Isokyanáty: sloučeniny s libovolným počtem skupin –NCO, ale lze uvažovat i jako sloučeniny s 1 skupinou –NCO (tj. monoisokyanáty)

Z hlediska ochrany zdraví mají hlavní význam pouze diisokyanáty, které všechny mají senzibilizující vlastnosti (H 317, H 334) a v průmyslu jsou běžně užívané (odhadem 50 – 100 pracovišť v ČR). Monoisokyanáty jsou také velmi toxické, ale nikoli senzibilizující, a pracovní expozice těmto látkám jsou velmi vzácné.

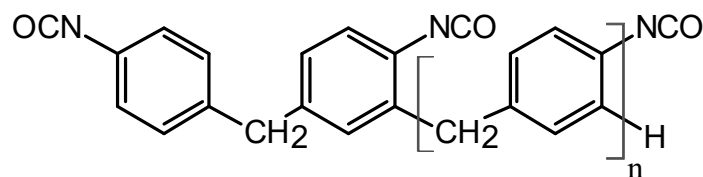
Užívání pojmu „izokyanáty“ v případech, kdy se s jistotou jedná o diisokyanáty (např. ve stávající české hygienické a pracovnílékařské terminologii) může být považováno za méně přesné. Proto zde **doporučujeme užívat pojem „diisokyanáty“**.

Reálný příklad nedorozumění: protože vyhláška 79/2013 hovoří o preventivních prohlídkách při expozici izokyanátům, bylo z toho nesprávně usuzováno, že práce s diisokyanáty těmto prohlídkám nepodléhá ☹.

Isokyanáty nebo Diisokyanáty ?

Poznámka

Senzibilizující vlastnosti vykazují nejen diisokyanáty, ale i sloučeniny s vyšším počtem skupin -NCO, např. oligo- nebo polyisokyanáty, které v průmyslových přípravcích bývají přítomny spolu s diisokyanáty.



oligoisokyanáty

Diisokyanáty na pracovištích (I)

Přehled mezinárodních aktivit

- **Nařízení Komise (EU) 2020/1149 na ochranu zdraví při expozici diisokyanátům**
- **Návrh směrnice EP a Rady EU rozšiřující směrnice 98/24/EC a 2004/37/EC ohledně limitních hodnot pro olovo a jeho anorganické sloučeniny a pro diisokyanáty**
- **Společný evropský projekt HBM4EU: Biomonitoring profesionálních expozic diisokyanátům**

■

NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) 2020/1149

ze dne 3. srpna 2020,

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

Nařízení REACH, příloha XVII Omezení výroby, uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek, směsí a předmětů:

nově zavedena **položka 74: Diisokyanáty, $O=C=N-R-N=C=O$** , kde R je alifatická nebo aromatická uhlovodíková jednotka nespecifikované délky

- 1) Nesmí se používat jako samotné látky, jako složky jiných látek nebo ve směsích pro průmyslové a profesionální použití po dni **24.8.2023**, pokud:
 - a) koncentrace diisokyanátům jednotlivě a dohromady není nižší než 0,1 % hmotnostních, nebo
 - b) **zaměstnavatel nebo OSVČ** nezajistí, aby průmysloví nebo profesionální uživatelé před použitím látky nebo směsi úspěšně absolvovali **odbornou přípravu** o bezpečném užívání diisokyanátů.

- 2) Nesmí se uvádět na trh jako samotné látky, jako složky jiných látek nebo ve směsích pro průmyslové a profesionální použití po dni **24.2.2022**, pokud:
 - a) koncentrace diisokyanátům jednotlivě a dohromady není nižší než 0,1 % hmotnostních, nebo
 - b) **dodavatel** nezajistí, aby příjemce látky (látek) nebo směsi (směsí) dostal **informace o požadavcích nařízení** uvedených v bodě 1, písm. b), a na obalu není uvedeno následující prohlášení způsobem, který se viditelně odlišuje od ostatních informací na štítku: „Ode dne 24.8.2023 se pro průmyslové nebo profesionální použití vyžaduje odpovídající odborná příprava“.

- 3) „Průmysloví a profesionální uživatelé“ = jakýkoli pracovník nebo OSVČ manipulující s diisokyanáty jakožto samostatnými látkami nebo složkami jiných látek nebo ve směsích pro průmyslové a profesionální použití, nebo dohlízející na tyto úkoly.

5) Témata odborné přípravy

a) Základní úroveň (včetně školení on-line)

- chemie diisokyanátů
- toxicita diisokyanátů (včetně akutní toxicity)
- expozice diisokyanátům
- hygienické limity pro pracovní ovzduší
- vývoj senzibilizace diisokyanáty
- význam těkavosti diisokyanátů pro riziko expozice
- viskozita, teplota a molekulární hmotnost diisokyanátů
- osobní hygiena
- osobní ochranné prostředky včetně instrukcí pro jejich použití
- riziko dermálního kontaktu a inhalační expozice
- rizika vyplývající z použitých technologií
- ochrana kůže a dýchacích cest
- ventilace
- čištění, úniky, údržba
- odstraňování prázdných obalů
- ochrana ostatních přítomných osob
- identifikace kritických operací
- národní systémy kódování
- bezpečnost na základě chování
- osvědčení nebo jiný doklad o úspěšném absolvování školení

b) Střední úroveň

c) Pokročilá úroveň

Zajištění odborné přípravy podle požadavků nařízení 2020/1149

„Tuto odbornou přípravu provádí odborník na BOZP s odbornou způsobilostí získanou příslušným odborným vzděláváním.“

Kdo v ČR uzná způsobilost pro takto specializovanou odbornost (???)

Inspirace v Německu

ISOPA European trade association for producers of (aromatic) diisocyanates and polyols – the main building blocks of polyurethanes (www.isopa.org)

ALIPA European Aliphatic Isocyanates Producers Association (www.alipa.org)

Nabídka placeného vzdělávacího kurzu Safe Use and Handling of Diisocyanates Trainings (Self-e-Learning), možnost získání certifikátu školitele

www.safeusediisocyanates.eu
traning@safeusediisocyanates.eu

Návrh směrnice EP a Rady EU rozšiřující směrnice 98/24/EC a 2004/37/EC ohledně limitních hodnot pro olovo a jeho anorganické sloučeniny a pro diisokyanáty (2023/0033 (COD))

ČR: platné hodnoty přípustných expozičních limitů (PEL) pro diisokyanáty podle NV 361/2007 v platném znění:

4,4'-MDI: 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 2,4-TDI a 2,6-TDI: 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; HDI: 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
(hodnoty NPK-P jsou dvojnásobné)

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 $\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$**

NCO: koncentrace skupin NCO vázaných pouze na monomerní molekuly diisokyanátů


Možnost přepočtu hodnot limitů:

4,4'-MDI: 3× NCO


2,4-TDI a 2,6-TDI: 2× NCO

HDI: 2× NCO













Společný evropský projekt HBM4EU: Biomonitoring profesionálních expozic diisokyanátům



International Journal of
*Environmental Research
and Public Health*



Study Protocol
**HBM4EU Diisocyanates Study—Research Protocol for a
Collaborative European Human Biological Monitoring Study
on Occupational Exposure**

Kate Jones ^{1,*}, Karen S. Galea ², Bernice Scholten ³, Marika Loikala ⁴, Simo P. Porras ⁴, Radia Bousoumah ⁵,
Sophie Ndaw ⁵, Elizabeth Leese ¹, Henriqueta Louro ^{6,7}, Maria João Silva ^{6,7}, Susana Viegas ^{8,9},
Lode Godderis ^{10,11}, Jelle Verdonck ¹⁰, Katrien Poels ¹⁰, Thomas Göen ¹², Radu-Corneliu Duca ^{10,13},
Tiina Santonen ⁴ and HBM4EU Diisocyanates Study Team [†]

Účastnické země: Belgie, Finsko, Francie, Nizozemí, UK. Doba řešení: od 2020

Cíl:

- posoudit rozsah profesionálních expozic diisokyanátům v různých (i dosud méně studovaných) výrobních sektorech
- testovat vhodnost různých biomarkerů pro hodnocení expozice diisokyanátům
- získat podklady pro regulatorní účely (= pro návrh evropských biologických limitních hodnot BLV a pro možnost vyhodnocení účinnosti nařízení 2020/1149)

Společný evropský projekt HBM4EU: Biomonitoring profesionálních expozičních diisokyanátů

Prováděné činnosti:

- výběr podniků a respondentů (50 exponovaných a 25 kontrol z každé země)
- analýza pracovního ovzduší (volné diisokyanáty)
- analýza moče (specifické diaminy + lysinový adukt 4,4'-MDI)
- analýza krve (hemoglobinový adukt 4,4'-MDI, specifické IgG a IgE, markery zánětu)
- analýza vydechaného vzduchu (FeNO)
- cytogenetická analýza (mikronukleus test v bukových buňkách)
- analýza stěrů z pokožky
- využití modelů pro odhad inhalační expozice, porovnání s experimentálními výsledky

Poděkování

Ministerstvu zdravotnictví ČR:

**projekt institucionální podpory RVO
(Státní zdravotní ústav –SZÚ, IČ 75010330)**