

Cette présentation a été effectuée le 4 décembre 2018 au cours de la journée « Nouvelles perspectives en surveillance et contrôle des maladies pulmonaires au Québec » dans le cadre des 22es Journées annuelles de santé publique (JASP 2018). L'ensemble des présentations est disponible sur le site Web des JASP à la section Éditions précédentes au : <https://www.inspq.qc.ca/jasp>.



Enjeux et nouveautés en évaluation de l'exposition

*Journées annuelles de santé publique 2018
Montréal, 4 décembre 2018*



Simon Aubin

*M.Sc., chimiste, CIH, ROH
Direction des laboratoires
IRST*

*Étudiant au doctorat, chimie
UQÀM*

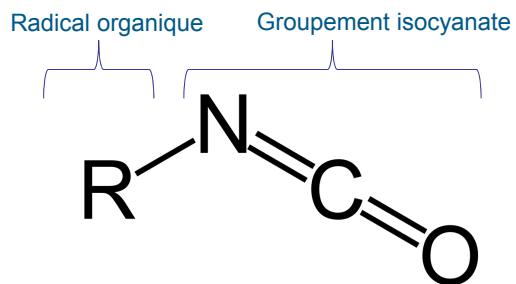
Référence principale



2

Introduction et mise en contexte

- Isocyanate: définition



- Effets à la santé:
 - Irritants, sensibilisants (respiratoires et cutanés)
 - Aigus et chroniques



3

Utilisation des isocyanates



Source: Center for the Polyurethanes Industry (CPI)

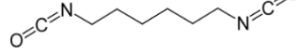
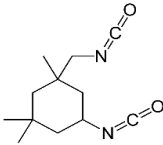
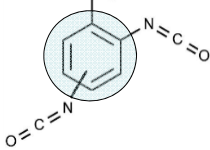
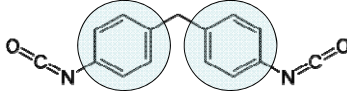

Types d'isocyanates

- Monoisocyanates $R-N=C=O$
 - Diisocyanates (*monomères*) $O=C=N-R-N=C=O$
 - Polyisocyanates (*oligomères*) $(R-N=C=O)_x$
Où $x \geq 3$
- Abordés aujourd'hui



5

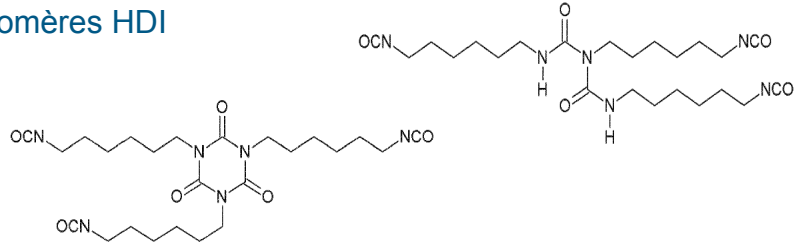
Principaux monomères

- Diisocyanate d'hexaméthylène (HDI) 
 - Diisocyanate d'isophorone 
 - Diisocyanate de toluène (2,4 et 2,6 TDI) 
 - Diisocyanate de diphenylméthane (4,4' MDI) 
-  = aromatiques

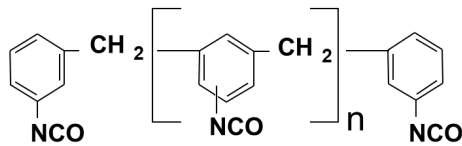
6

Principaux oligomères

- Oligomères HDI



- Oligomères MDI



7



Données comparatives: volatilité

Isocyanate	Volatilité relative
pHDI (isocyanurate trimère)*	0,000 52
pHDI (biuret)*	0,93
pMDI*	1
MDI	1
HMDI	1
IPDI	48
HDI	1 100
TDI	2 500
eau	1 800 000
Méthyl éthyl cétone	9 100 000
Méthyl isocyanate	34 800 000



* oligomères

Données comparatives: réactivité

Isocyanate	Réactivité relative*		
	k_1	k_2	
TDI	400	33	Aromatiques
MDI	320	110	
HDI	1	0.50	Aliphatiques
IPDI	0.62	0.23	
HMDI	0.57	0.40	

* k_1 : 1^{er} groupe NCO, réaction avec alcool

k_2 : 2^e groupe NCO, " " "

Procédé typique polymérisation: Parties A + B

- **Partie A** : isocyanate (monomère(s) et oligomères)

Synonymes d'oligomères:

- polyisocyanates
- homopolymères
- prépolymères
- Intermédiaires

Vigilance requise
sur fiche
signalétique

- **Partie B** : poly-alcools et/ou poly-amines pour réagir avec isocyanates
(en plus de COV, catalyseurs (amines), retardateurs de flamme, etc.)

Synonyme de partie B: copolymère

Valeurs limites d'exposition typiques

Type de valeur limite	MDI	TDI	HDI	HMDI	IPDI
	(ppb)				
8 heures	5	5 (1*)	5	5	5
Courte durée		20 (5*)			
Plafond	20	20	20	10	20

*ACGIH TLV 2018

Autres précisions:

- notations sensibilisant et exposition minimum (EM)
- article 42 du RSST

11



Autres types de VLE

D'autres juridictions stipulent des VLE exprimées en "fonction isocyanates totales", exemple avec le Royaume-Uni

VLE 8 heures : $20 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$
 VLE Courte durée: $70 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$

Significations / enjeux adressés:



- Toutes les fonctions NCO libres sont considérées nocives.
- Les monomères autant que les oligomères sont à "comptabiliser".
- Cohérence avec la notation EM du RSST.

Bello et al., Polyisocyanates in occupational environments: A critical review of exposure limits and metrics. Am. J. Ind. Med. 2004, 46 (5), 480-491.

RSST : Règlement sur la santé et la sécurité du travail

12



Principaux enjeux

Caractéristiques des isocyanates:

- Plusieurs formes chimiques (monomère et oligomère^S)
- Semi-volatils: vapeur et particules
- Très réactifs
- Variété importante des procédés en milieu de travail

➔ **Ça peut être encore complexe, en 2018, de mesurer les isocyanates dans l'air.**

➔ **Recherche encore active dans ce domaine.**

13



Nouveauté

- Surveillance biologique de l'exposition aux isocyanates.
- Projet mis de l'avant à l'IRSST
- Développement analytique au laboratoire
- Équipe:
 - Responsable: Sébastien Gagné, IRSST
 - Étudiante M.Sc.: Maggy Lépine, UQAM/IRSST
 - Collaborateurs:
 - Pre Lekha Sleno, UQAM (chimie)
 - Pr Jacques Lesage, UQAM (chimie)

14



Surveillance biologique de l'exposition du MDI

- Diamino-4,4' diphénylméthane (MDA) dans l'urine
- **Nouvelle méthode d'analyse** en tant que biomarqueur d'exposition du MDI



Information / performances	Valeur
Biological guidance value* (BGV)	50 nM
Domaine d'application	5 – 500 nM
Limite de détection	0,8 nM
Limite de quantification	2,7 nM
Précision intra-jour	4,3%
Précision inter-jour	4,3%

Biological guidance value: valeur proposée par German Research Foundation (DFG)



15

Surveillance biologique MDI: autres informations

- Analyse par UPLC-MS/MS: haute sélectivité et sensibilité.
- L'étape d'hydrolyse permet d'analyser toutes les formes de MDA (conjuguées ou acétylées)
- Note parfaite après 8 participations au programme inter-laboratoires G-EQUAS (Allemagne)

- **Nouvelle méthode IRSST 392**

- **Complète les mesures environnementales**
- **Prends compte l'exposition cutanée**
- **Intègre quart complet, accumulation possible avec les jours**
- **Permet d'évaluer les moyens de contrôle (ventilation, EPI, etc.)**
- **Ouvre la porte à beaucoup d'idées de recherche**



16

Surveillance biologique : à venir

- Séances d'essais avec travailleurs pour finaliser le déploiement du service analytique à l'IRSST pour le MDA urinaire.
 - **L'implication des équipes SAT du Réseau est requise pour aller de l'avant.**
- Développement des méthodes pour les biomarqueurs suivants:
 - TDI → TDA
 - HDI → HDA

(pour lesquels un BEI a été documenté par l'ACGIH)

17



Autres enjeux: Procédés vs Méthodes

- **Le procédé détermine :**
 - Forme chimique: monomère vs oligomères
 - Forme physique: vapeurs vs particules
 - Réactivité: lent vs très rapide (tout est relatif !)
- **Ce qui détermine la méthode à utiliser.**



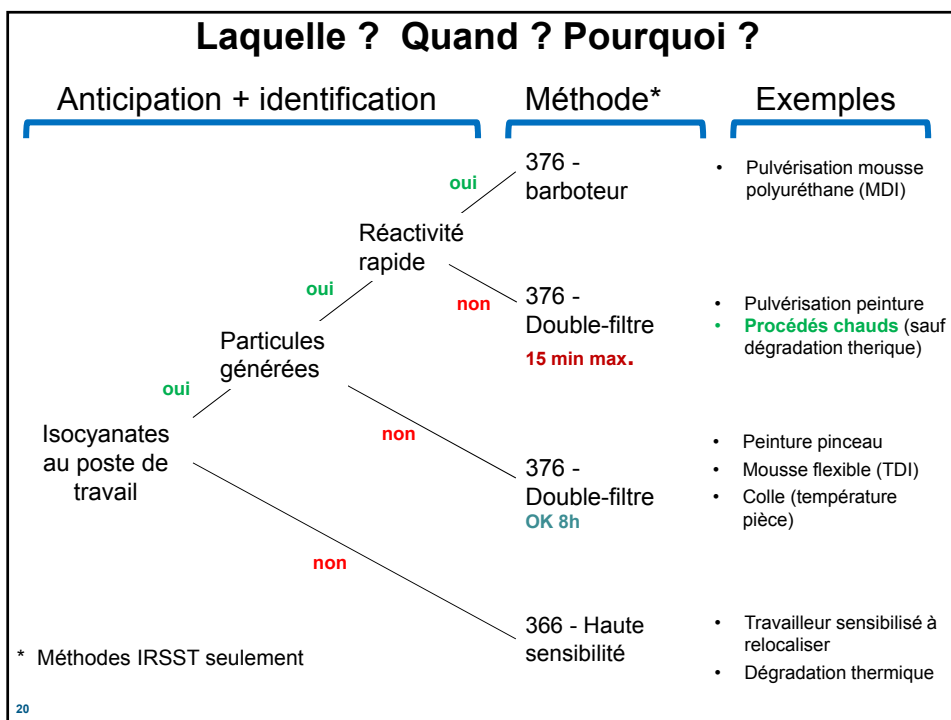
18



Résumé comparatif des méthodes d'analyse dans l'air

	IRSST 376 DOUBLE-FILTRE	IRSST 376 BARBOTEUR	IRSST 366 HAUTE SENSIBILITÉ
Isocyanates	HDI, IPDI, TDI et MDI	HDI, IPDI, TDI et MDI	HDI, IPDI, TDI et MDI
Échantillonneur	Cassette de 37 mm, filtre téflon et FV imprégné	Barboteur, cassette de 37 mm (optionnelle)	Cassette de 37 mm, 2 filtres FV imprégnés
Code matériel IRSST	917	1415	970
Durée de vie du matériel	3 mois	3 mois	3 mois
Oligomères	Oui	Oui	Non
Vapeurs	Oui	Oui	Oui
Aérosols	Oui	Oui (si <2 µm, ajouter cassette)	Non
Débit (L/min) Volume max. (L)	1,0 15*	1,0 -	1,0 -
Désorption sur le terrain	Oui	Non (sauf si cassette utilisée)	Non
Conservation de l'échantillon	4 semaines à 4 °C, obscurité	4 semaines à 4 °C, obscurité	4 semaines à 4 °C, obscurité
Instrumentation laboratoire	CLHP-UV	CLHP-UV	CLHP-SM
VMR (µg/prélèvement)	0,014-0,041 (varie selon l'isocyanate)	0,025-0,041 (varie selon l'isocyanate)	0,00075 (varie selon l'isocyanate)

Laquelle ? Quand ? Pourquoi ?



Le point sur la méthode 366 – Haute sensibilité

- Faits saillants:
 - Analyse monomère phase vapeur seulement
 - Dosage par LC-MS
- Match comparatif en fonction de leur usage habituel avec MDI

Méthode	Temps éch. (min)	Vol. (L)	VMR MDI (μg)	CMR MDI ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
376 Double-filtre	15	15	0,018	1
366 Haute sensibilité	240	240	0,0007	0,003

VMR: valeur minimale rapportée
 CMR: concentration minimale rapportée



21

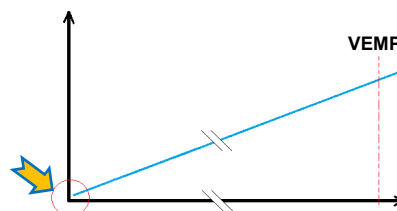
Le point sur la méthode 366 – Haute sensibilité (suite)

Méthode	CMR* MDI ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	% VEMP**
376 Double-filtre	1	2%
366 Haute sensibilité	0,003	0,006%



Si valeur d'exposition $\approx 0,003 \mu\text{g}/\text{m}^3$

- Interprétation du risque ?
- Bruit de fond environnemental ?
- Travailleur exposé ?
- Approche présence/absence ?



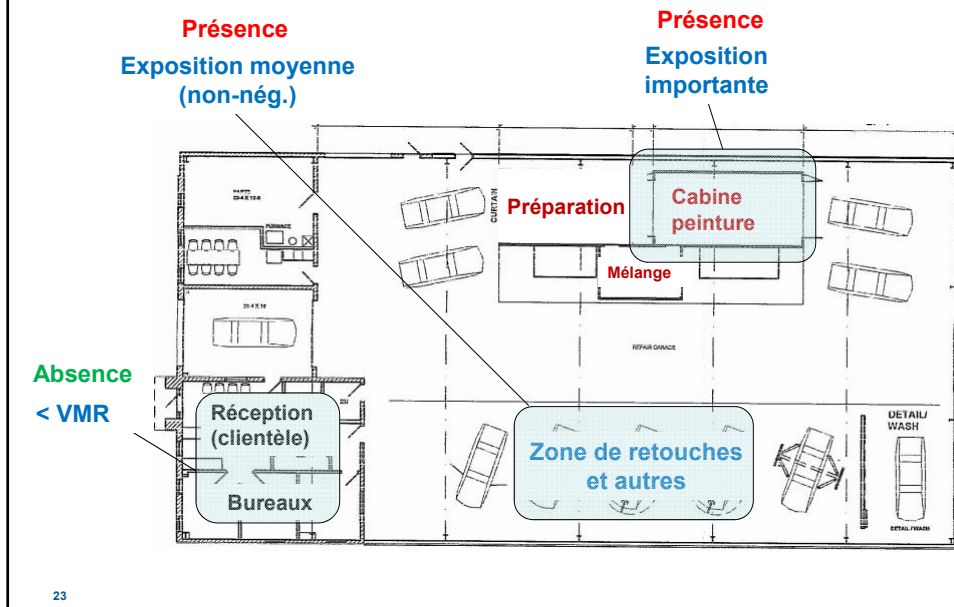
* CMR: concentration minimale rapportée

** VEMP MDI : $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$

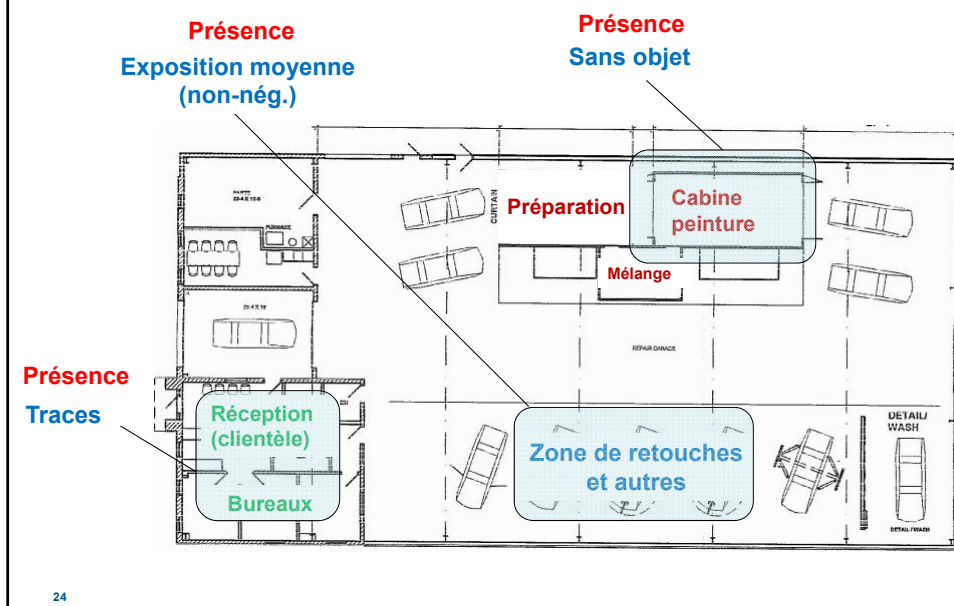


22

Cas de figure Carrossier – HDI avec méthode « standard »



Cas de figure Carrossier – HDI avec méthode haute sens.



Interprétation résultats d'analyse – IRSST 376 double-filtre

Résultats analytiques

N° Échant. : 2017-02-27-10	Média : Cass. 2 filtres - 917	Vol d'échant. (L) : 16.80				
IdClient : 2017-02-27-10	Matériel : Teflon + Fibre de verre + jarre	Date d'échant. : 2017-02-27				
Substance	Conc. totale (mg/m ³)	Résultat total (µg)	CVa (%)	Incertitude (µg)	VMR (µg)	Date d'analyse
HDI (monomère) vapeur	0,014	0,23	5,90	0,014	0,014	2017-02-27
HDI (monomère) aérosol	0,0050	0,084	12,00	0,010	0,052	2017-02-28
HDI (monomère) total	0,019	0,32	13,00	0,041	NA	2017-02-28
HDI (oligomère)	2,8	47		NA	0,052	2017-02-28

- Monomère vapeur et aérosol: information « qualitative »
- Monomère total: à utiliser pour calcul EQM
- Oligomère : résultat exprimé en « équivalent monomère »
 - Utile dans un contexte de notation EM
 - Voir explications diapo suivante



25

équivalent monomère vs NCO total (TRIG)

- Exemple avec le rapport de la diapo précédente:
 - Monomère HDI 0,019 mg/m³
 - Oligomères HDI 2,8 mg/m³ (*équivalent monomère*)

HDI M.M. : 168 g/mol
 NCO M.M.: 42 g/mol
 % NCO dans HDI (2 fonctions NCO): $(2 \times 42 / 168) = 50\%$

Avec résultats ci-haut: Contribution monomère :
 $0,019 \times 50\% = 0,0095 \text{ mg NCO} / \text{m}^3$

Contribution oligomères:
 $2,8 \times 50\% = 1,4 \text{ mg NCO} / \text{m}^3$



Concentration NCO total:
 $1,4 \text{ mg NCO} / \text{m}^3$

Conclusions:

- Surexposition
 $VLE = 0,02 \text{ mg/m}^3$ (R.-Uni)
- Contribution du monomère = négligeable

TRIG: Total reactive isocyanate group

Bello et al., Polyisocyanates in occupational environments: A critical review of exposure limits and metrics. Am. J. Ind. Med. 2004, 46 (5), 480-491.



Synthèse / questionnements (1 / 2)

- Bases de sélection de méthodes de mesure dans l'air;
- Prendre aussi en compte les oligomères;
- Niveau d'action(conc.) appliqué ou présence/absence?
 - Lien avec les seuils de détection des méthodes;
 - Pics d'exposition vs faible exposition en continu ?

27



Synthèse / questionnements (2 / 2)

- Autres composés présents, ex. des amines(catalyseur)
- Exposition cutanée;
- Surveillance biologique;
- Recherche en cours.

28



Questions / discussion

- Merci de votre attention.

simon.aubin@irsst.qc.ca

29



Matériel supplémentaire aux diapos suivantes

30



Notation EM du RSST

Extrait du Guide IRSST (RG-764):

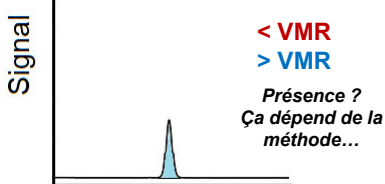
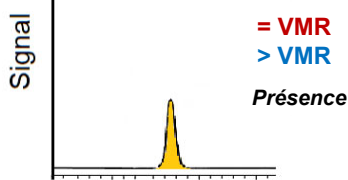
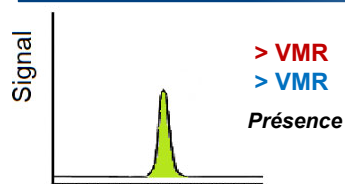
La notion d'exposition minimale (EM) peut être interprétée comme suit :

Une étude du **niveau de risque** associé au procédé et à la substance (volatilité, état physique) est effectuée. L'objectif est de revoir les différents moyens de maîtrise pouvant s'adapter à la situation spécifique. Il s'agit de cas par cas. La hiérarchie des moyens de maîtrise est passée en revue : substitution, isolement du procédé, ventilation... et, en dernier recours, appareils de protection respiratoire (APR) à cartouche, si l'exposition est de courte durée et si aucun aérosol n'est émis. Dans les cas d'émissions d'aérosols, l'adduction d'air est privilégiée.

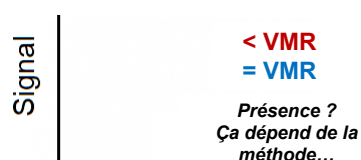
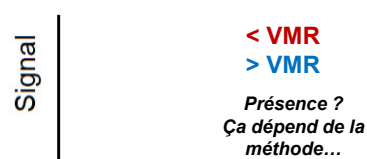
31



VMR vs « Présence »



Rouge = standard (376)
Bleu = Haute sensibilité (366)



VMR: valeur minimale rapportée

32



Revêtement (peinture, vernis, laque, apprêt, etc.)

- Isocyanates: HDI et IPDI (rarement TDI et MDI sauf sous-couche)
- Forme chimique: oligomères (75%*) et monomère (<1%*)
- Forme physique: vapeurs et particules
- Réactivité: lente (HDI et IPDI)

- Types d'application:
 - Pulvérisation
 - pinceau/rouleau

* Proportion dans partie A



33

Démarche suggérée

Aucune pulvérisation: exposition négligeable sauf exception

- Méthode 376 double-filtre
 - Monomère vapeur seulement
 - Temps > 15 min = OK
 - Aucune désorption terrain



Pulvérisation: exposition très importante

- Méthode 376 double-filtre
 - Monomère vapeur et particules (faibles)
 - Oligomères particules (très élevées)
 - Temps 15 min (30 min = OK car vitesse lente)
 - Désorption terrain

34



Pose d'isolation, mousse polyuréthane

- Isocyanate: MDI
- Forme chimique: oligomères (50%*) et monomère (50%*)
- Forme physique: vapeur (négligeable) et particules
- Réactivité: très rapide

- Types d'application:
 - Injection
 - Pulvérisation (photo)

* Proportion dans partie A



35

Démarche suggérée

Injection: exposition négligeable (voir pulvérisation si fuites)

- Méthode 376 double-filtre
 - Monomère vapeur seulement
 - Temps > 15 min = OK
 - Aucune désorption terrain



Pulvérisation: exposition très importante

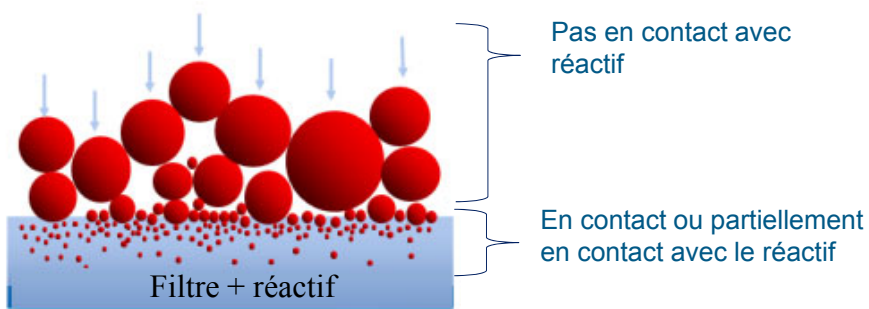
- Méthode 376 **barboteur**
 - Monomère vapeur (faible) et particules (très élevé)
 - Oligomères particules (très élevés)
 - Temps: 60-120 min (lié à l'évaporation du solvant)

36



Pourquoi le barboteur ?

- La réaction de polymérisation est trop rapide (parties A et B ensemble dans les particules aéroportées)
- Même si le filtre était imprégné, ça ne suffirait pas, voir image.



37



Colle ou liant

- Isocyanate: MDI
- Forme chimique: oligomères (50%*) et monomère (50%*)
- Forme physique: vapeur (traces)
- Réactivité: lente (réaction avec humidité ou groupe –OH du bois)
- Types d'application:
 - Application directe, à froid ou à chaud
 - Mélange (particules de bois)

* Généralement un produit à une seule partie



38



Démarche suggérée

Application directe: exposition négligeable (sauf si chauffage)

- Méthode 376 double-filtre
 - Monomère vapeur seulement
 - Temps > 15 min = OK
 - Aucune désorption terrain



Mélange (enrobage de copeaux de bois, fabrication de panneaux):

- Exposition potentiellement élevée
- Méthode 376 double-filtre
 - Monomère vapeur (faible) et particules (élevé)
 - Oligomères particules (élevés)
 - Désorption terrain
 - Temps: jusqu'à 60 min



39

Mousse flexible, fabrication

- Isocyanate: TDI
- Forme chimique: Monomère 2,4 - 2,6 TDI (80:20) (100%*)
- Forme physique: vapeur
- Réactivité: très rapide
- Principales sources d'exposition:
 - ligne de production
 - Dégazage
 - Coupage au fil chaud



* Proportion dans partie A

40



Démarche suggérée

Toutes les sources:

- Méthode 376 double-filtre
 - Monomère vapeur seulement
 - Temps > 15 min = OK
 - Aucune désorption terrain



Procédé de production habituellement confiné

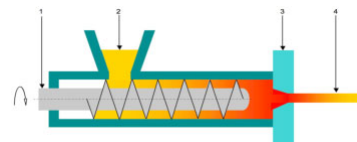
- Attention aux fuites
- Temps de dégazage requis (en espace confiné)

41



Dégradation thermique

- Source chaleur + matériau polyuréthane:
 - Isocyanates: multiples, fonction du matériau
 - Forme chimique: Monomère (proportion élevée), oligomères (faible)
 - Forme physique: vapeur et particules (recondensation, traces)
 - Réactivité: lente
- Autre source observée: extrusion thermoplastique
 - Présence d'additifs carbodiimides
 - Se décomposent en isocyanates
 - Isocyanate de 2,6-diisopropylphényle (DIPPI)*
 - 2,4,6-Triisopropyl-m-phenylene diisocyanate (TRIDI)



42

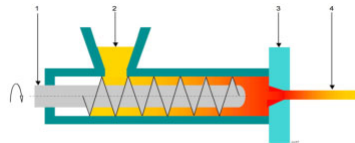
* Aubin et coll., Conférence, Congrès de l'AQHSST, 2014



Démarche suggérée

- Méthode 366 – Haute sensibilité
 - « Balayage » tous les monomères (HDI, IPDI, TDI, MDI, DIPPI*)
 - Vapeur seulement (sous-estimation possible)
 - Temps : jusqu'à 8h
- Niveaux d'exposition très bas sauf directement à la source
 - La méthode 366 sert à « dépister » la présence ou l'absence d'isocyanates
 - L'évaluation de l'exposition n'est pas considérée pertinente dans ce contexte.

* Méthode partiellement validée



43

Autres procédés

- Peinture électro-déposée avec IPDI
 - Pas de pulvérisation
 - À surveiller :
 - Fuites IPDI vapeur du four
 - Recondensation (présence potentielle de la forme particulaire)
- Fabrication dossieret cuisine avec résine IPDI
 - Pulvérisation automatisée
 - Durcissement dans un four confiné



44

Autres procédés (suite)

- Revêtement de plancher / plinthes sanitaires
 - Mélange complexe contenant notamment des oligomères d'isocyanates
 - Volatilité très faible
 - Aucune pulvérisation
 - Exposition par inhalation négligeable ?
 - Autres composés ?



45

Autres procédés (suite)

- Mousse polyuréthane MDI: autres applications
 - Moulage:
 - Emballage:
 - Soulèvement / nivellement béton:

46