



Institut de recherche
Robert-Sauvé en santé
et en sécurité du travail

Évaluation de l'exposition aux isocyanates :

Recherche et développement depuis 2013 et
perspectives

Sébastien Gagné

Simon Aubin

Direction des laboratoires
IRSST



Équipe / contribution

Étudiants

Silvia Puscasu
Camille Brunet
Audrey Joly
Maggy Lépine
Aleksandra Donchenko
El Mekki Hamdi
Eve Sasseville
Asma Daoud

Collaborateurs & co-chercheurs

Silvia Puscasu
Philippe Sarazin
Yves Cloutier
Brigitte Roberge
Mark Spence
Robert West
III AAG group
Loïc Wingert
Capucine Ouellet
Pierre-Luc Cloutier

UQAM

Jacques Lesage
Huu Van Tra
Livain Breau
Lekha Sleno
David Dewez

Techniciens

Lucile Richard
Marielle Carrier
Claude Létourneau
Pierre Drouin
François Gouin
Éric Langlois

Usage des isocyanates en général

- Peinture (HDI, IPDI)
- Mousse isolante (MDI)
- Colle et adhésifs (MDI)
- Mousse de rembourrage (TDI)

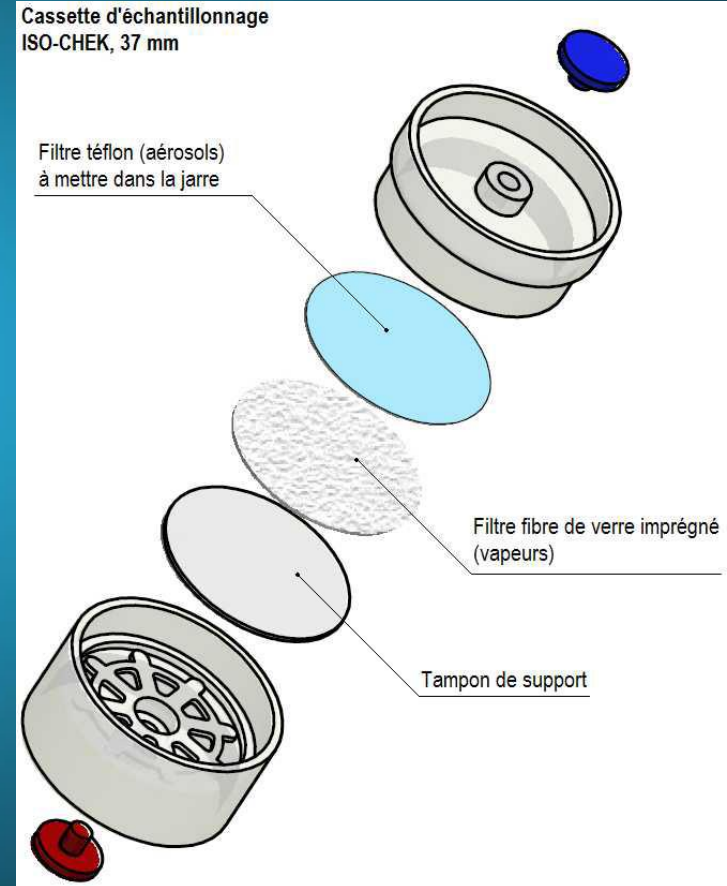
Abréviation	Nom isocyanate
HDI	Diisocyanate d'hexaméthylène
IPDI	Diisocyanate d'isophorone
MDI	Diisocyanate de diphénylméthane
TDI	Diisocyanate de toluène

Isocyanates - résumé

- Groupement « **-NCO** » = fonction chimique **isocyanate**
- Puissants **sensibilisants**, irritants respiratoires et cutanés
- Atteinte principale : **asthme** professionnel
- Valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) : **5 ppb ou inférieure** (dans l'air)
- **Deux formes chimiques** à mesurer : monomère et oligomères
- **Deux formes physiques** à prélever : vapeur et particules
- **Réactivité élevée** : stabilisation requise lors du prélèvement en milieu de travail

Laboratoires de l'IRSST – années 80-90

- Mise au point du dispositif Iso-Chek®
- Pionniers de la mesure d'isocyanates au Québec en réponse aux enjeux de santé au travail :
 - Occurrence sensibilisation travailleurs
 - Programme intervention intégrée (PII)



2014 : Preuve de concept du CIP10M (Mousse isolante MDI pulvérisée)



CIP10M
(configuration « Fraction Totale »)

- Comparable aux barboteurs pour le MDI pulvérisé
- Plus convivial pour l'échantillonnage en mode personnel

Silvia Puscasu, Simon Aubin, Huu Van Tra and Sébastien Gagné, « Adaptation of CIP10 for the sampling of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate aerosols. » *Analytical Methods*, 2014, 6, 1101-1107

Silvia Puscasu, Simon Aubin, Yves Cloutier, Philippe Sarazin, Huu Van Tra, Sébastien Gagné, «CIP10 Optimization for 4,4-Methylene Diphenyl Diisocyanate Aerosol Sampling and Field Comparison With Impinger Method. » *Ann Occup Hyg* 2015 Apr;59(3):347-57.

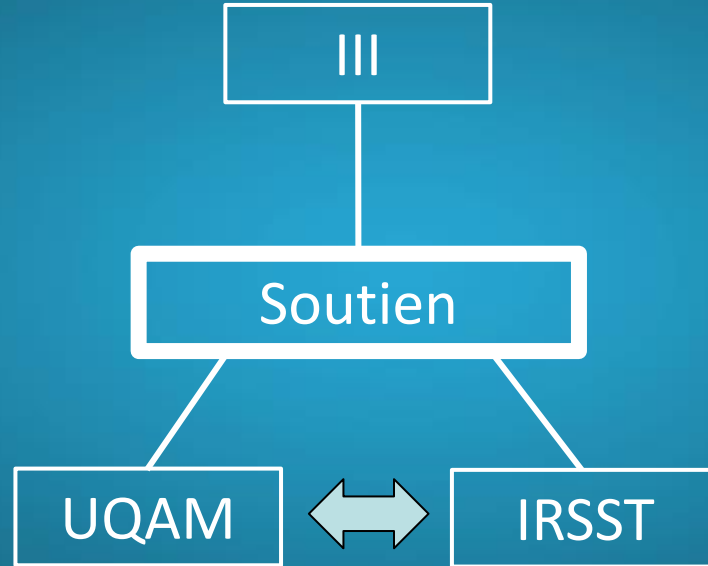
2015 : Évaluation du ASSET EZ4-NCO (Mousse isolante MDI pulvérisée)

- Procure des concentrations plus basses que les barboteurs pour le MDI pulvérisé



Silvia Puscasu, Simon Aubin, Yves Cloutier, Philippe Sarazin, Huu Van Tra, Sébastien Gagné, «Comparison between the ASSET EZ4 NCO and Impinger Sampling Devices for Aerosol Sampling of 4,4'-Methylene Diphenyl Diisocyanate in Spray Foam Application.» Ann Occup Hyg 2015 Apr;**59**(7):872-81.

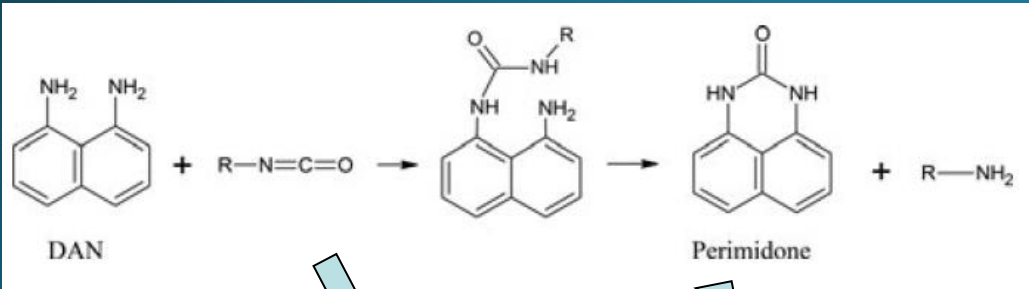
Soutien (*sponsor*) de l'International Isocyanate Institute (III)



The research herein reported was performed under Agreement with the International Isocyanate Institute, Inc. Any conclusions are those of the author and not of the Institute.

2016 : Évaluation d'un nouveau réactif de dérivation

Soutien III



Signification :

1 NCO = 1 Périmidone

- **Peu importe l'isocyanate**
- **Peu importe si monomère ou oligomère**

- Réagit avec les fonctions NCO
- Difficile de trouver un échantillonneur adapté pour ce réactif

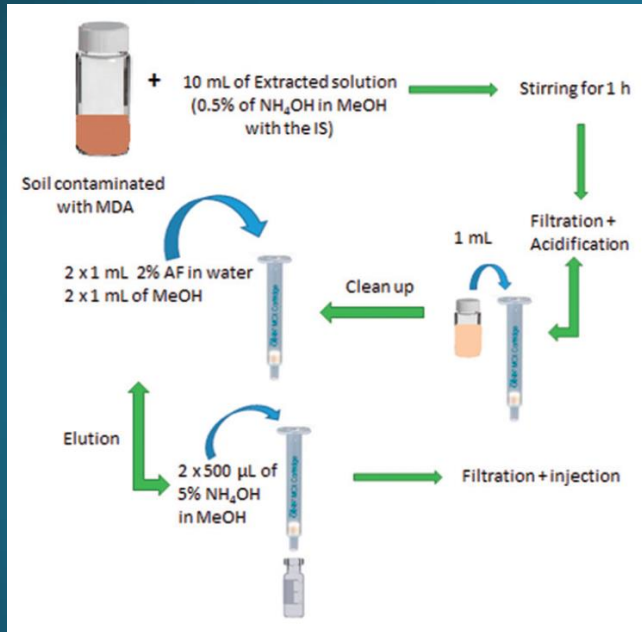
Potentiel majeur

Silvia Puscasu, Simon Aubin, Mark Spence, Sébastien Gagné, «Implementation and evaluation of an analytical method for a novel derivatizing agent to measure 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate atmospheres.» J Occup Environ Hyg. 2016 Aug; **13**(8):598-603.

Silvia Puscasu, Simon Aubin, Philippe Sarazin, Lucile Richard, Mark Spence, Sébastien Gagné, «Use of the novel derivatizing agent 1,8-Diaminonaphthalene with the CIP10 sampler to measure 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate atmospheres. » Ann Work Expo Health. 2017 Jun 1;**61**(5):566-574.

2018 : Mesure du MDA dans les sols

Soutien III

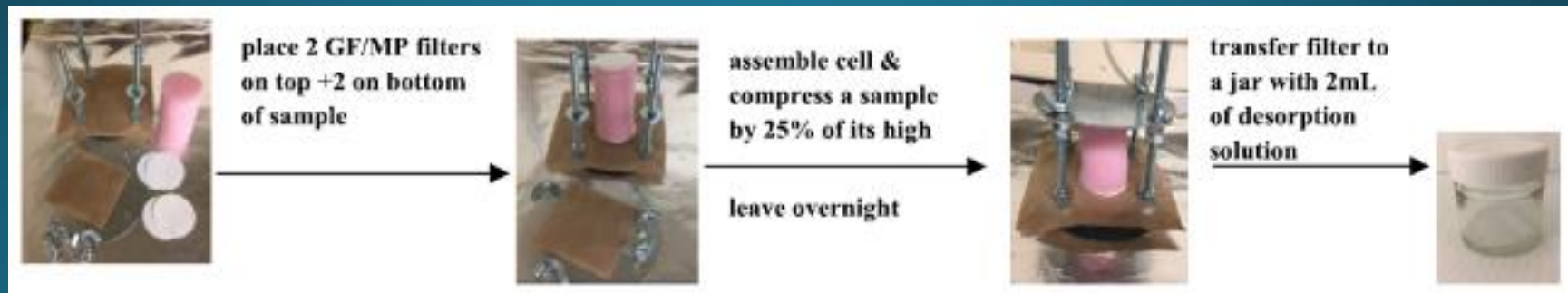


- Méthode par SPE UPLC-MS/MS
- Permet de déterminer la présence ou l'absence de MDA dans le cadre d'études ciblées ou non sur les sols

Camille Brunet, Simon Aubin, Sébastien Gagné, Robert West et Jacques Lesage, «Development of a method for extraction and determination of 4,4'-methylenedianiline in soils by solid-phase extraction and UPLC-MS-MS » J Liq Chromatogr Relat Technol. 2018, 41(15-16), 919-926.

Audrey Joly, Sébastien Gagné, Robert West, Simon Aubin, David Dewez and Jacques Lesage, «Development of a method for preservation, extraction, and quantitation of 4,4'-methylenedianiline (MDA) in soils of varied texture and organic matter content » LCGC North America, 2021, soumis.

2020 : Migration des isocyanates à la surface des matériaux



Soutien III

- Potentiel d'exposition cutanée liée aux isocyanates résiduels
- Utilisation du protocole de EPA adapté aux isocyanates
- Aucune migration de MDI ou de TDI n'a été observée dans les matériaux testés

Aleksandra Donchenko, Simon Aubin, Sébastien Gagné, Mark Spence, Llvain Breau and Jacques Lesage, «Development of a method for quantification of toluene diisocyanate and methylenediphenyl diisocyanate migration from polyurethane foam sample surface to artificial sweat by HPLC-UV-MS» Journal of Chromatography B, 2020, 1142 (1), 122027

2019 : Surveillance biologique de l'exposition des isocyanates



- Méthodes LLE LC-MS/MS et SPE LC-MS/MS

Biomarqueur urinaire (hydrolysé)	Isocyanate
HDA	HDI
TDA	TDI
MDA	MDI

- Réussite de CQ interlaboratoire du G-EQUAS

Maggy Lépine, Lekha Sleno, Jacques Lesage et Sébastien Gagné, « A validated LC/MS/MS method for 4,4'-methylenedianiline quantitation in human urine as a measure of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate exposure » Rapid Commun. Mass Spectrom. 2019, 33, 600-606.

Maggy Lépine, Lekha Sleno, Jacques Lesage et Sébastien Gagné, «A validated UPLC-MS/MS method for the determination of aliphatic and aromatic isocyanate exposure in human urine.» Anal Bioanal Chem. 2020, 412, 753-762.

2020 : Surveillance biologique (activité en cours 2019-0026)



- Pertinence de la surveillance biologique chez les pulvérisateurs de mousse isolante à base de MDI
- Sous-objectifs
 - Mesurer un biomarqueur urinaire de MDI pour la première fois au Québec pour ce type d'exposition
 - Comparer les valeurs mesurées avec la valeur de référence
- Prélèvement air/urine de pulvérisateurs et d'aides-pulvérisateurs dans 10-15 équipes différentes de travail

2020 : Comparaison de 5 méthodes

Soutien III



Campagne d'échantillonnage production panneaux *oriented strand board* (OSB)

- Met l'accent sur isocyanates en phase vapeur :
 - panneaux OSB (MDI)
 - colle chaude (MDI)
 - mousse flexible (TDI)
- Des différences significatives ont été trouvées entre certaines méthodes
- Difficile de trouver une méthode universelle

Simon Aubin, El Mekki Hamdi, Audrey Joly, Philippe Sarazin, Jacques Lesage, Livain Breau, Mark Spence and Sébastien Gagné, «On Site Comparison of the OSHA 42, Asset EZ4-NCO, Iso-Chek, DAN and CIP10 Methods for Measuring Toluene Diisocyanate (TDI) at a Polyurethane Foam Factory» J Occup Environ Hyg. 2020, May;17(5):207-219.

Simon Aubin, El Mekki Hamdi, Audrey Joly, Philippe Sarazin, Jacques Lesage, Livain Breau, Mark Spence and Sébastien Gagné, «On-site comparison of the OSHA 47, Asset EZ4-NCO, Iso-Chek, DAN, and CIP10 methods for measuring methylene diphenyl diisocyanate (MDI) at an oriented-strand board (OSB) factory» J Occup Environ Hyg. 2020 Nov-Dec;17(11-12):560-573.

Méthode universelle = mission impossible

- Opportunité de recherche :
 - Pourquoi ?
 - Comment ?
- Projet de doctorat Simon Aubin démarré en 2018
 - Département de chimie, UQAM, dirigé par Livain Breau et Jacques Lesage
 - Supervision aspect science aérosols par Loïc Wingert
 - Supervision aspect chimie analytique par Sébastien Gagné

Résumé du projet

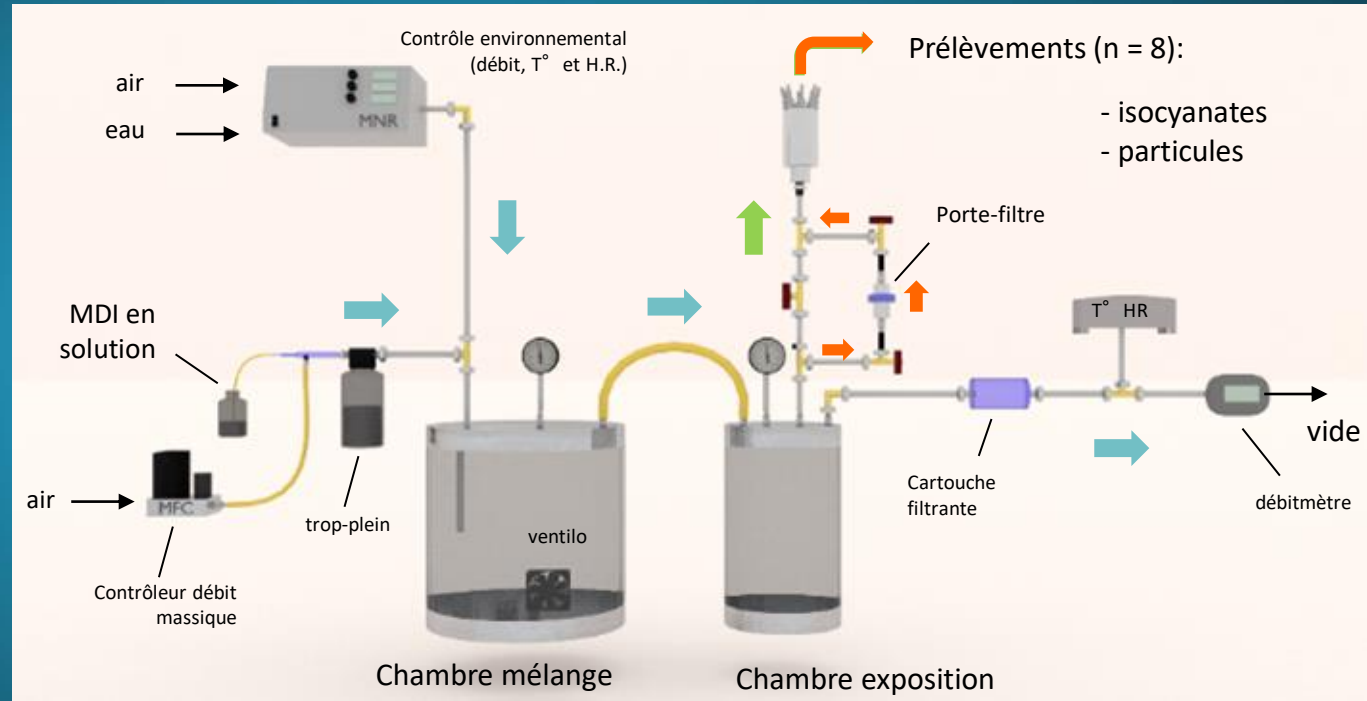
Titre: Détermination des performances des dispositifs de prélèvement d'isocyanates dans l'air pour plusieurs applications de procédé industriel

Objectifs:

- Développer un banc d'essai capable de générer des atmosphères contrôlées d'isocyanate
- Caractériser l'efficacité de collection des isocyanates à l'intérieur de dispositifs de prélèvement
- Déterminer les performances des méthodes existantes pour les principaux procédés générant des isocyanates dans l'air en situations simulées et réelles.

Banc d'essai développé et validé

- **Modulaire**
- Basé sur la nébulisation d'isocyanates en solution
- Simple
- Stable
- Reproductible
- Fines particules ($<1 \mu\text{m}$)
- 8 ports prélèvement sur même prise d'échantillon



Validation/caractérisation - résumé

4 méthodes isocyanates utilisées :

- Filtre FV MAMA
- Impacteur cascades filtre FV MAMA
- Filtre FV MOPIP
- Asset EZ4-NCO (*denuder* + filtre)

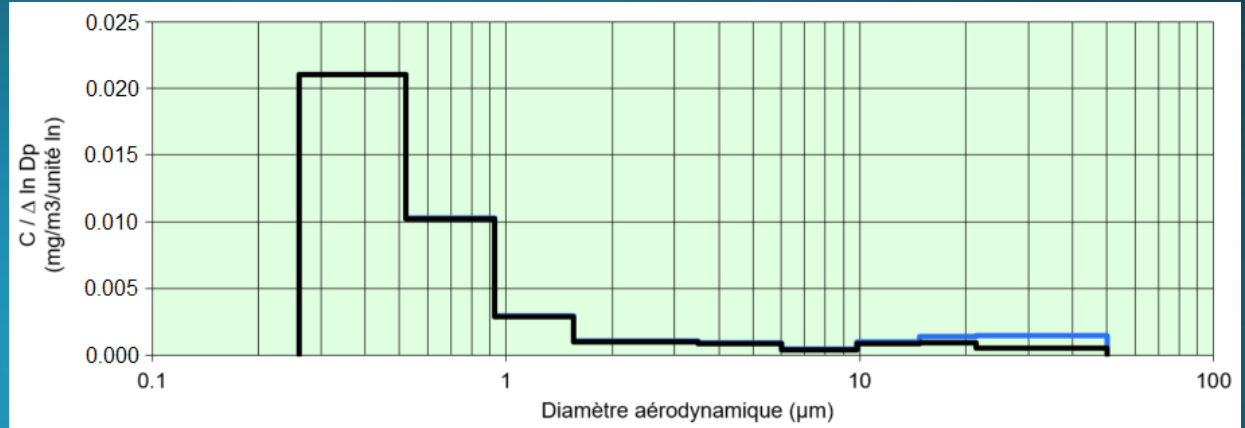
Analyseur de particules :

- Compteur optique (Palas Frog)
- Compteur noyaux condensation (TSI 3007)
- *Electrical Low Pressure Impactor* (ELPI+, Dekati)

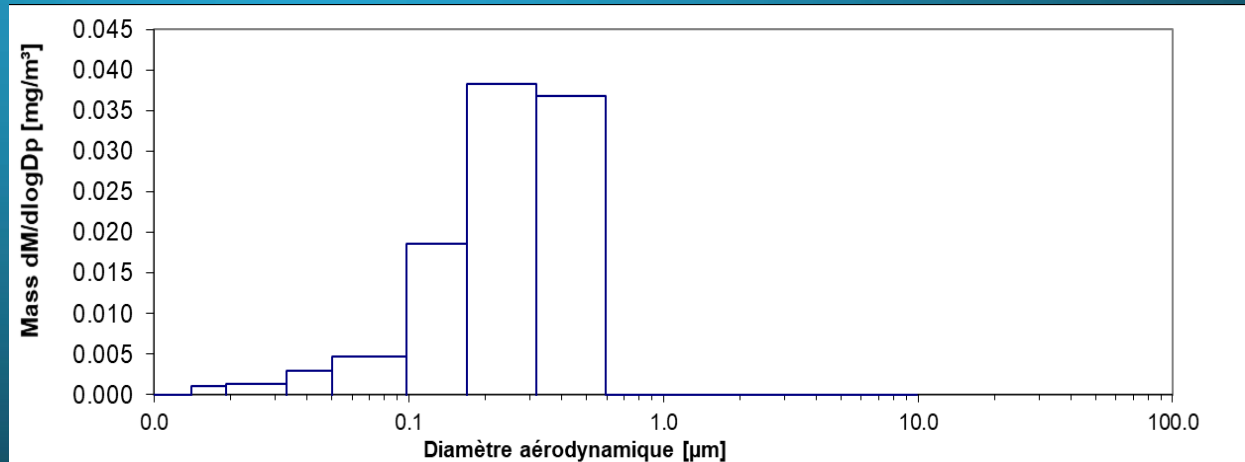
Paramètres	Résultats (MDI)
Domaine (n = 17)	4 – 58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Variabilité intra (CV) (n = 17)	4%
Variabilité inter test (CV) MDI 20 mg/L (n = 3) MDI 40 mg/L (n = 5)	15% (8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 15% (21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Stabilité temporelle (30 min)	2%

Nébulisat MDI – distribution granulométrique (masse)

Impacteur
cascades Marple



ELPI+



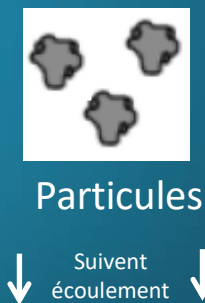
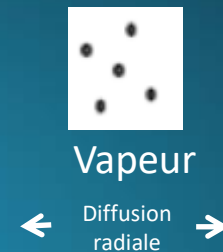
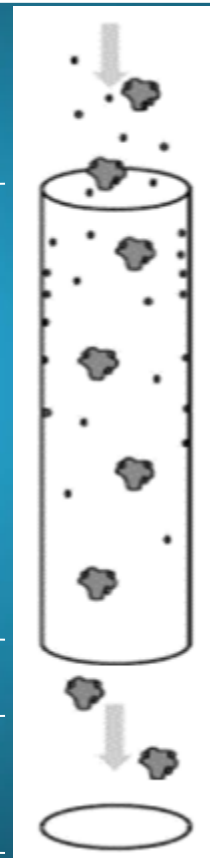
Nébulisat MDI – partition vapeur vs particules



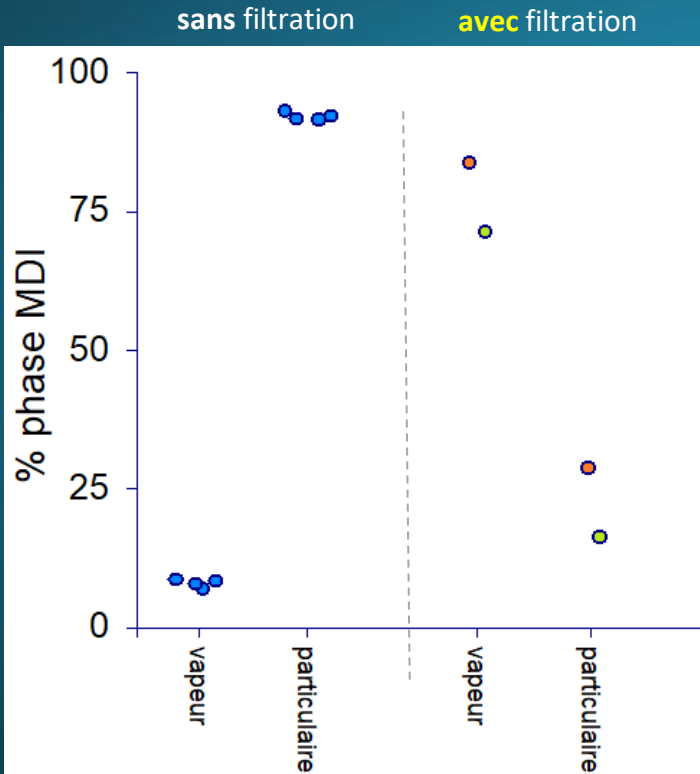
Mise à profit du Asset EZ4-NCO
Analyse séparée des 2 composants :

Denuder
capte MDI
vapeur

Filtre capte MDI
particulaire



Résultats (aperçu) – partition vapeur vs particules



1 point = moyenne duplicats

	MDI (méthode MAMA)	Particules totales (ELPI+)
Diminution due à filtration	88%	98.4%

Suite projet doctorat

- Caractérisation plus poussée avec MDI nébulisé;
- Mise en place de modules pulvérisation permettant l'étude « d'aérosols réactifs » en environnement de travail simulé;
- Validation des résultats laboratoire par une étude terrain (Projet IRSST 2019-0008, en élaboration).

Conclusion générale

- **Des retombées probantes :**
 - Des développements qui visent à fournir les meilleurs outils pour les intervenants en hygiène du travail.
- **Encore beaucoup à accomplir...**

Remerciements

- Toutes les entreprises qui nous ouvrent leur porte
- III
- Équipes SPSAT
- Toutes les équipes de l'IRSST pour leur soutien :
 - Laboratoires
 - Recherche
 - Communications, valorisation et mobilisation
 - Finances et administration