

ÉVALUATION DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AU PHTALATE DE DI-(2-ÉTHYLHEXYLE) (DEHP)

- Phtalate de di(2-éthylhexyle)
- Matière plastique
- Transformation
- Évaluation de l'exposition

► Jean-Claude PROTOIS, Véronique BLACHÈRE, Yves MORÈLE, INRS, département Métrologie des polluants

Le phtalate de di-(2-éthylhexyle) (DEHP) est une substance classée toxique pour la reproduction (R2). Le DEHP est un plastifiant essentiellement utilisé dans le domaine de la plasturgie du chlorure de polyvinyle. Ce polymère est mis en œuvre par différentes techniques telles que l'extrusion, l'injection, l'enduction, le moulage et le trempage. Des mesurages atmosphériques individuels et d'ambiance ont été réalisés. Les expositions aux DEHP sont en général faibles. Certains types de mise en œuvre générant des poussières ou des fumées riches en DEHP, il convient de doter les installations de captages localisés ou plus simplement d'accélérer la stratégie de substitution déjà bien engagée dans des secteurs comme l'enduction textile, en utilisant des phtalates non classés ou des plastifiants d'autres familles moins dangereuses.

Les phtalates ou esters phtaliques constituent une famille de substances chimiques largement utilisée dans l'industrie. Ils sont pratiquement toujours présents dans notre environnement que ce soit au poste de travail, dans nos produits de consommation courante ou dans le milieu naturel [1].

Le *Tableau ci-dessous*, non exhaustif, liste les phtalates, leur numéro CAS et leur sigle habituel.

À noter que le phtalate de dicyclohexyle est un solide alors que tous les autres phtalates sont des liquides de viscosité croissante avec le poids moléculaire.

ASSESSMENT OF OCCUPATIONAL EXPOSURE TO DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE (DEHP)

Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) is a classified reprotoxic substance (R2). DEHP is a plasticizer mainly used in the polyvinylchloride plastics industry. This polymer is processed using various methods such as extrusion, injection molding, coating, melt processing and dip coating. Personal and area samples were taken in workplace air. Exposure to DEHP is usually low, but some types of process produce dust or fumes rich in DEHP. Installations should therefore be fitted with local collection systems or, more simply, the substitution strategy, already well advanced in sectors such as textile coating, should be accelerated by using unclassified phtalates or plasticizers belonging to other less dangerous families.

- Di(2-ethylhexyl)phthalate
- Plastic
- Transformation
- Exposure assessment

NOM	N° CAS	SIGLE
Phtalate de diméthyle	131-11-3	DMP
Phtalate de diéthyle	84-66-2	DEP
Phtalate de di-isobutyle	84-69-5	DiBP
Phtalate de di-n-butyle	84-74-2	DBP
Phtalate de di-n-pentyle	131-18-0	DPP
Phtalate de di-n-hexyle	84-75-3	DHexP
Phtalate de di-isoheptyle	71888-89-6	DiHP
Phtalate de di-allyle	131-17-9	DAP
Phtalate de di-méthoxyéthyle	117-82-8	DMEP
Phtalate de butyle et de benzyle	85-68-7	BBP
Phtalate de di-(2-éthylhexyle)	117-81-7	DEHP
Phtalate de di-cyclohexyle	84-61-7	DCHP
Phtalate de di-isononyle	68515-48-0	DiNP
Phtalate de di-isodecyle	68515-49-1	DiDP
Phtalate de di-undécyle	3648-20-2	DUP
Phtalate de dialkyle en C ₇ - C ₉	68515-41-3	
Phtalate de dialkyle en C ₉ - C ₁₁	68515-43-5	

LEURS UTILISATIONS

Les deux plus légers en poids moléculaire (DMP et DEP) sont des plastifiants de polymères celluloseux, des additifs de parfums (stabilisant des fragrances), des répulsifs vis-à-vis des insectes, des agents de flegmatisation des peroxydes.

Pour les autres phtalates, les utilisations concernent la plastification des polymères essentiellement le chlorure de polyvinyle. On en utilise de faibles quantités dans les formulations d'encres, de peintures, colles ou cosmétiques.

LA TOXICITÉ DES PHTALATES

Les phtalates ont longtemps été considérés comme sans effet sur la santé humaine et n'ont fait l'objet que de peu de campagnes de mesures d'expositions et de conseils de prévention.

Durant la dernière décennie, de très nombreuses études ont mis en évidence la toxicité de plusieurs phtalates sur la reproduction et le développement du fœtus. L'INRS s'est particulièrement impliqué dans les études et la communication sur le sujet [2, 3].

Le *Tableau ci-dessous* résume le classement et l'étiquetage des phtalates actuellement visés par la législation européenne.

PHTALATES	CLASSIFICATION
Di-(méthoxyéthyle)	T ; Repr. Cat. 2., R. 61 Repr. Cat. 3., R. 62
Di-isobutyle	T ; Repr. Cat. 2., R. 61 Cat. 3., R. 63
Di-n-butyle	T ; Repr. Cat. 2., R. 61 Repr. Cat. 3., R. 62
Di-n et iso-pentyle	T ; Repr. Cat. 2., R. 61 Repr. Cat. 2., R. 6
Butyle et benzyle	T ; Repr. Cat. 2., R. 61 Repr. Cat. 3., R. 62
Di-(2-éthylhexyle)	T ; Repr. Cat. 2., R. 60 - 61
Di-isoheptyle	T ; Repr. Cat. 2., R. 61
Esters de dialkyles en C ₇ - C ₁₁	T ; Repr. Cat. 2., R. 61 Repr. Cat. 3., R. 62

Chez le rat, les effets toxiques des phtalates sont relatifs à la fertilité et au développement pré- et postnatal, les principales altérations concernant l'appareil de reproduction mâle.

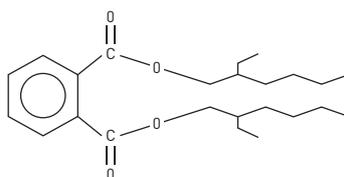
La longueur de la chaîne ester principale semble jouer un rôle déterminant, les phtalates intermédiaires (esters de dialkyles en C₄ - C₇) ayant un potentiel toxique plus important.

On ne dispose pas de données relatives à ce type de toxicité chez l'homme.

LE PHTALATE DE DI-(2-ETHYLHEXYLE)

Ce phtalate a été synthétisé pour la première fois en 1933. Avant son classement CMR, on consommait environ 4 000 000 tonnes de DEHP en France. Actuellement et grâce à la volonté de substitution des utilisateurs, la consommation serait tombée en dessous de 25 000 tonnes ce qui reste considérable. C'est le plastifiant de choix pour toutes les fabrications en chlorure de polyvinyle essentiellement souple : dalles et revêtements de sol, câblerie, nappage, bâches, films plastiques, gants, chaussures, flaconnage, matériel de sports et loisirs... [4].

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES [5]



- Aspect : liquide huileux, incolore et d'odeur très faible.
- Formule moléculaire : C₂₄H₃₈O₄.
- Poids moléculaire : 390,6.
- Pureté : > 99,5 %. Les impuretés sont en général d'autres phtalates (essentiellement di-n-octylphtalate).
- Point d'ébullition : environ 230°C suivi de décomposition.
- Pression de vapeur :
20°C : 0,000034 Pa
70°C : 0,011 Pa
100°C : 0,29°C Pa
160°C : 4,5 Pa
180°C : 80 Pa
- Solubilité : pratiquement insoluble

dans l'eau, soluble dans la plupart des solvants organiques.

PROPRIÉTÉS TOXICOLOGIQUES [5]

Le DEHP affecte la fertilité des rats mâles et femelles et provoque des altérations testiculaires sévères. Les mâles en développement et pré-pubères paraissent plus sensibles que les adultes.

On admet que la cancérogénicité hépatique du DEHP chez le rongeur, fait intervenir la prolifération des peroxysomes. La formation de tumeurs hépatocellulaires est le résultat de mécanismes auxquels l'espèce humaine est beaucoup moins sensible.

Chez l'homme, les données sont rares et peu sûres. Le DEHP est un irritant cutané, oculaire et respiratoire avec quelques cas répertoriés d'asthme professionnel [6, 7]. En ce qui concerne un éventuel risque cancérogène et la possibilité d'effets sur la reproduction, aucune étude cohérente n'est disponible.

OBJECTIFS

L'évaluation des risques au DEHP passe nécessairement par l'évaluation de l'exposition des salariés à cette substance CMR.

La base de données COLCHIC¹ ne contient que peu de données d'exposition relatives au DEHP. En particulier aucun mesurage de DEHP dans le secteur de l'enduction de tissus n'y figure alors que dans ce même secteur on trouve 1 500 résultats de mesures de composés organiques volatils et d'isocyanates pour la période de 1986 à nos jours.

Depuis 1987, la base COLCHIC recense 80 résultats de mesures concernant le DEHP :

- Moyenne : 2 mg/m³,
- Médiane : 0,05 mg/m³,
- Étendue : 0,01 - 87 mg/m³,
- 90 % des résultats sont inférieurs à 2 mg/m³,
- 75 % des résultats sont inférieurs à 0,2 mg/m³.

¹ COLCHIC : système de collecte de données recueillies par les Laboratoires de chimie des Caisses régionales d'assurance maladie

Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées en 2000 dans une entreprise réalisant des travaux de calandrage de films PVC : l'étendue des mesures est de 14 à 87 mg/m³.

Actuellement, le DEHP fait l'objet de valeurs limites d'exposition professionnelle dans plusieurs pays :

France : VME : 5 mg/m³
 États Unis : TWA : 5 mg/m³
 STEL : 10 mg/m³
 Allemagne : MAK : 10 mg/m³

Il est évident que ces valeurs sont anciennes et ne tiennent pas compte du caractère reprotoxique de la substance. C'est ainsi qu'en France la valeur de 5 mg/m³ correspond à celle fixée pour les concentrations moyennes en poussières alvéolaires inhalées sur huit heures et réputées sans effet spécifique.

Pour le DEHP, les toxicologues préconisent d'abaisser la VME d'au moins un facteur 10.

Le passage percutané du DEHP paraissant très limité chez l'homme (estimé à environ 5 % de la dose appliquée), la voie de pénétration privilégiée est la voie inhalatoire.

C'est d'ailleurs celle pour laquelle on dispose de preuves d'absorption pulmonaire par dosages urinaires des métabolites formés (essentiellement phtalate de mono-(2-éthylhexyle) ou MEHP, acide 2-éthylhexanoïque ou 2-EHA, phtalate de mono-(2-carboxyéthylpentyle) ou MCEPP) [8].

Le présent travail porte sur l'évaluation de l'exposition professionnelle au DEHP dans les secteurs où ce plastifiant est largement utilisé, c'est-à-dire essentiellement la mise en œuvre de PVC. De nombreuses campagnes de prélèvement-analyse ont été menées, priorité étant donnée aux activités de mise en œuvre à chaud du PVC, compte tenu de sa très faible tension de vapeur à température ambiante (3,5 x 10⁻⁵ Pa).

À chaud, le DEHP peut être généré, sous forme de brouillards ou de fumées, lors d'opérations de pulvérisation ou, surtout, par condensation de vapeurs de phtalate.

MATÉRIELS, MÉTHODES ET SITES EXPLORÉS

Les recueils de méthodes de prélèvements-analyse des organismes homologues de l'INRS en hygiène du travail proposent des solutions qui varient essentiellement en fonction de la volatilité des phtalates concernés :

NIOSH : Di-(2-éthylhexyl) phtalate et dibutylphtalate [9].

Prélèvement sur filtre d'ester de cellulose à un débit de 1 à 3 L/min. Désorption par le sulfure de carbone pendant 30 minutes aux ultra-sons. Dosage par chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme.

La méthode est critiquable puisqu'elle considère que le phtalate de dibutyle n'existe pas sous forme vapeur, ce qui est inexact comme nous le verrons plus loin.

D'autre part, la désorption par le sulfure de carbone des phtalates piégés sur ester de cellulose est généralement incomplète.

HSE : dioctylphtalate dans l'air [10].

Prélèvement sur tube de TENAX GC® à un débit de 500 mL/min. Désorption par le cyclohexane. Dosage par chromatographie en phase gazeuse, détection ionisation de flamme.

Curieusement, et bien que la capacité du TENAX soit très importante, il est constaté la présence de phtalates sur un second tube, ceci étant expliqué par un « breakthrough » d'environ 20 %. La méthode recommande donc d'utiliser systématiquement un deuxième tube.

BIA : di-(2-éthylhexyl) phtalate [11].

Prélèvement sur filtre d'acétate de cellulose en cassette associé à un tube de gel de silice à un débit de 1 L/min. Désorption par le méthanol. Dosage par chromatographie liquide haute performance, détection U.V. à 240 nm.

OSHA : diméthylphtalate ; diéthylphtalate ; dibutylphtalate ; di-(2-éthylhexyl) phtalate ; di-(n-octylphtalate) [12].

Prélèvement par pompage de l'atmosphère sur l'échantillonneur OVS-TENAX® comprenant un filtre en fibre de verre, une plaque de Tenax, un tampon de mousse, une deuxième plaque de Tenax. Désorption au toluène, dosage par chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme.

Si l'on exploite ces différentes positions, il semble que le DEHP puisse être prélevé efficacement sur filtre, la présence de phtalates plus légers nécessitant l'association d'un filtre et d'un tube adsorbant.

Pour contrôler le bien-fondé de cette stratégie, nous avons chargé un filtre en fibre de verre avec une gamme de phtalates allant des plus légers aux plus lourds (150 µg de phtalate sur le filtre) ; puis nous avons pompé au travers de l'ensemble à un débit de 1L/min pendant 30 minutes.

Le *Tableau ci-après* donne, pour chaque phtalate testé, les masses retrouvées sur le filtre et sur le tube d'XAD2

PHTALATE	RÉCUPÉRATION FILTRE % / XAD 2 en %
Phtalate de diméthyle	12,5 / 87,5
Phtalate de diéthyle	69,1 / 30,9
Phtalate de dibutyle	99,2 / 0,8
Phtalate de benzyle et butyle	100 / 0
Phtalate de diéthylhexyle	100 / 0
Phtalate de dinonyle	100 / 0

Il est clair que le prélèvement des 3 phtalates les plus lourds peut se faire uniquement sur filtre alors que les plus légers nécessitent l'utilisation d'un adsorbant complémentaire, la phase vapeur pouvant être importante.

Pour les campagnes de prélèvement en entreprise, nous avons initialement choisi le prélèvement sur filtre de quartz en cassette Millipore® configuration fermée (ouverture de 4 mm) à un débit de 1 L/min correspondant à la fraction inhalable.

En présence de phtalate de dibutyle, nous avons associé à la cassette un tube d'adsorbant XAD2®. Très rapidement, nous avons effectué tous les prélèvements avec cet assemblage puisque, d'une part, l'association DEHP - DBP est fréquente et, d'autre part, l'étanchéité entre la cassette et le filtre est souvent défectueuse. Compte tenu de l'étanchéité périphérique que nous confortons avec un ruban adhésif, les fuites ne peuvent se produire qu'entre le pourtour du filtre et l'étage inférieur de la cassette.

Le dosage après désorption solvant se fait classiquement par chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme.

Cette méthode de prélèvement a été récemment ré-évaluée au laboratoire avant son insertion dans la base de données METROPOL² [13]. Le coefficient d'absorption-désorption (Kt) du DHEP sur le filtre en fibre de quartz peut descendre jusqu'à 85 % sans que l'on ait compris le phénomène. Actuellement, nous conseillons pour l'ensemble des phtalates, légers ou lourds, l'utilisation de tubes remplis de mousse polyuréthane suivie d'une désorption au toluène.

Les sites explorés correspondent aux techniques suivantes de mises en œuvre du PVC :

Calandrage : cette technique concerne la fabrication de films, feuilles, plaques (épaisseur de 50 µm à quelques mm). Des films d'étanchéité de toitures, des revêtements de sol, des feuilles gonflables, des nappages, des emballages de droguerie (gainés pour doses), des éléments pour petite maroquinerie, des poches de sang et de soluté sont ainsi fabriqués. La fabrication sur calandreuses se fait en continu. La composition du compound utilisé peut varier suivant la destination du produit fabriqué.

Extrusion : le compound chauffé est extrudé par une vis sans fin à travers une filière. Cette technique est utilisée dans la fabrication de granulés de compound et surtout de câblerie et profilés (huisseries, industrie automobile...). L'extrusion soufflage est un cas particulier. Elle conduit à la fabrication de corps creux et de films (flaconnages alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques). Il s'agit également d'une fabrication continue.

Injection : fabrication de semelles de chaussures, joints pour l'électroménager, surmoulage de pièces électriques. L'injection-soufflage est un cas particulier utilisé dans la fabrication de corps creux (soufflets, garnitures intérieures d'automobiles...).

Induction : fabrication des cuirs artificiels dans l'ameublement, la bagagerie, l'automobile (skai), revêtements de sol, papiers peints, bâches. Le procédé

consiste à enduire de « plastisol » (particules de PVC de granulométrie comprises entre 10⁻¹ et 10⁻⁴ mm en suspension dans un plastifiant liquide) un support tel que tissu, feutre, papier puis à le gélifier dans une étuve. Il permet également la fabrication de mousses en PVC.

Moulage : on coule le plastisol dans un moule qui est ensuite chauffé. Le démoulage s'effectue à froid. C'est ainsi que l'on fabrique des joints, des capsules, des cylindres d'imprimerie. Le rotomoulage est une variante du moulage. Le plastisol est introduit dans le moule puis dans le four, où il est soumis à une rotation lente suivant deux cas perpendiculaires.

Trempage : fabrication par trempage dans le plastisol de la pièce préchauffée. Fabrication de bouteilles, gants, bottes, manches d'outils.

Pistolage : application de plastisol par pulvérisation. Traitement du dessous des carrosseries, étanchéité des joints.

À cette liste de techniques de mise en œuvre du PVC plastifié, nous ajoutons la fabrication du phtalate lui-même par réaction de l'anhydride phtalique sur le 2-éthylhexanol.

RÉSULTATS

Douze entreprises mettant en œuvre du PVC plastifié au DEHP ou par un mélange DEHP-DBP ont été visitées et ont fait l'objet de campagnes de prélèvement.

Deux entreprises ont été visitées et n'ont pas donné lieu à prélèvements : pour l'une, entreprise de synthèse du DEHP, il a été constaté que l'ensemble

de la fabrication se faisait en système clos avec une exposition des salariés négligeable ; pour l'autre, câblerie industrielle, la substitution du DEHP par le DiDP venait d'être effectuée.

Nous verrons dans le chapitre « Discussion » toute la difficulté qu'il y a à comparer des résultats de mesurages effectués lors d'opérations très diverses, plus ou moins automatisées, des rythmes de travail propres à chaque entreprise, des dimensionnements d'ateliers pouvant varier énormément, des quantités de compound de PVC allant de quelques kilos à quelques tonnes par jour, des taux de plastification allant de quelques % à plus de 50 %. Le *tableau ci-dessous* résume cependant le travail que nous avons effectué en indiquant la technologie utilisée, le nombre d'entreprises visitées utilisant cette technologie, le nombre et l'étendue des mesurages d'ambiance, le nombre et l'étendue des mesurages individuels.

Au cas par cas ont été réalisés les prélèvements et déterminations suivants :

- prélèvements d'aérosols sur filtres tarés pour déterminations gravimétriques ;
- comptages particuliers avec l'appareil de GRIMM (photométrie laser) dans la gamme 0,5 – 10 µm ;
- prélèvement surfaciques (contamination des gants de protection) ;
- échantillonnages du DEHP pour identification des impuretés.

Pour mieux appréhender les problèmes de l'exposition professionnelle au DEHP, il nous a semblé nécessaire d'expliciter les résultats, technique par technique, et entreprise par entreprise.

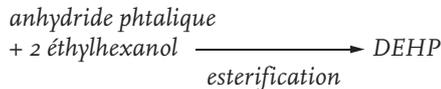
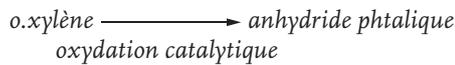
Technologie	Nombre d'entreprises visitées	Prélèvements d'ambiance Étendue (mg/m ³)	Prélèvement individuels Étendue (mg/m ³)
Synthèse DEHP	1	18 [0,002* - 0,009]	10 [0,002* - 0,012]
Extrusion (Calandrage – Soufflage – Profilage)	4	29 [0,003 - 2470]	10 [0,004 - 0,265]
Thermosoudage	2	11 [0,02 - 0,04]	5 [0,02 - 0,05]
Injection	2	18 [0,016 - 0,424]	4 [0,02 - 0,180]
Compoundage	2	12 [0,02 - 0,163]	10 [0,018 - 1889]
Trempage	1	6 (< 0,005*)	3 (< 0,005*)

* Limite de dosage chromatographique suivant les volumes prélevés.

² *Métrologie des polluants. Base METROPOL accessible sur le site de l'INRS : www.inrs.fr*

FABRICATION DU DEHP

La synthèse est simple, suivant le schéma suivant :



L'entreprise visitée produit environ 70 000 tonnes de DEHP par an. La synthèse s'effectue dans des réacteurs fermés avec transferts automatisés des matières premières.

L'intervention a été effectuée par une équipe du Département « Polluants et Santé » de l'INRS dans le cadre de l'étude « Évaluation de l'exposition professionnelle au phtalate de di-(2-éthylhexyle). Étude de terrain ».

Dans ce cadre l'intervention a donné lieu à des prélèvements urinaires avec pour objectif de doser les principaux métabolites du DEHP (voir *Chapitre Objectifs*) et des prélèvements atmosphériques pour vérifier une éventuelle corrélation. Les prélèvements individuels ont été effectués sur les rondiers qui sont, a priori, les salariés pouvant être exposés, en particulier lors des prises d'échantillons. Des prélèvements d'ambiance ont été effectués au laboratoire, aux postes d'enfûtage et de chargement des citernes.

Les concentrations atmosphériques en DEHP sont toutes du même ordre que la limite de dosage analytique ($\approx 0,002 \text{ mg/m}^3$) et ne traduisent pas d'exposition atmosphérique. Cette constatation est corroborée par la comparaison des concentrations urinaires en MEHP et MCEPP en fin de poste de travail pour les salariés exposés et pour les témoins ; aucune différence significative n'est enregistrée.

L'ensemble de ces données ne diffèrent pas des valeurs environnementales citées dans la littérature.

TREMPAGE

Cette technologie est utilisée pour l'application d'un revêtement protecteur de chlorure de polyvinyle sur différents supports, en particulier métalliques. Il s'agit de protéger le support de la corrosion ou de le rendre isolant électrique-

ment ou encore de le protéger d'éventuelles agressions chimiques.

L'entreprise visitée fabrique de l'outillage à main depuis le forgeage des métaux et leur traitement thermique jusqu'à la plastification des manches (pinces de toutes sortes, tournevis...). Celle-ci est destinée à améliorer l'esthétique de l'outil, son confort à l'utilisation mais aussi sa sécurité d'emploi puisque pour certains tournevis d'électriciens, l'isolation doit résister à des tensions de 1000 V.

Le processus des opérations est le suivant :

- dégraissage des outils à plastifier,
- application d'une sous-couche d'accrochage par trempage dans un vernis à solvant,
- chauffage de la pièce,
- immersion dans le plastisol,
- gélification de l'enduit plastique.

Les prélèvements individuels ont été effectués sur les opérateurs de ligne de trempage. Les prélèvements d'ambiance ont été effectués au voisinage du bac de trempage.

Déterminations annexes :

Des échantillons de plastisol ont été prélevés sur les deux lignes de trempage. L'un est effectivement du PVC dans du DEHP, l'autre du PVC dans de l'adipate d'octyle. La connaissance préalable de cette composition (non donnée par l'entreprise) nous aurait permis d'éviter le prélèvement sur la ligne de plastisol dans l'adipate.

L'étendue des concentrations en aérosols inhalables va de 0,3 à 0,6 mg/m^3 qu'il s'agisse de prélèvements individuels ou de prélèvements d'ambiance (gravimétrie sur filtres tarés) objectivant un empoussièrément non négligeable.

Des quantités de DEHP de l'ordre de 10 mg ont été retrouvées sur les gants en coton confiés à l'opérateur de la ligne DEHP. Elles sont dues vraisemblablement à des salissures du gant lors d'opérations de remplissage des bacs de trempage faites manuellement à l'aide de brocs.

À partir de cet exemple on peut considérer que la technologie de trempage avec des plastisols au DEHP ne génère que peu d'exposition des salariés, dans la mesure où les dispositifs de captage des vapeurs au-dessus des bacs de trem-

page et équipant l'étuve sont efficaces et maintenus en bon état (ce qui était le cas de l'entreprise décrite ci-dessus).

THERMOUSOUDAGE

Cette technologie est utilisée pour l'assemblage de films plastiques ou tissus enduits.

■ La première PME visitée fabrique, entre autres, des pochettes et étuis PVC par soudage hautes-fréquences. Les machines sont capotées et équipées pour éviter tout risque des opérateurs vis-à-vis des rayonnements électromagnétiques. Les prélèvements individuels et d'ambiance réalisés sont tous inférieurs à 50 $\mu\text{g/m}^3$ de DEHP.

■ La deuxième PME concernée par le thermo-soudage confectionne des bâches et des stores par assemblage de lés de tissu polyester enduit de PVC. L'enduit PVC est plastifié par un mélange DBP, DEHP, triphénylphosphate.

Le soudage est effectué par chauffage à l'air chaud de la zone de recouvrement des pièces de tissu (130 à 140°C).

La machine à souder se déplace à une vitesse qui est fonction de l'épaisseur et de la qualité du tissu et de la température de l'air chaud. Quelques fumeroles sont émises lors du déplacement de la machine. Aucune aspiration n'est en place à l'époque des prélèvements.

L'étendue des expositions au DBP et au DEHP est de 20 à 40 $\mu\text{g/m}^3$. L'étendue des concentrations en poussières est de 0,15 à 1,1 mg/m^3 . Ces poussières sont générées par le fonctionnement pratiquement permanent de machines à coudre.

Les teneurs atmosphériques enregistrées s'expliquent par les températures relativement modérées atteintes par le polymère que l'industriel ne souhaite pas dégrader et surtout par les faibles surfaces du film plastique soudé thermiquement.

INJECTION-MOULAGE

■ La première entreprise, de taille moyenne, fabrique des pièces pour l'automobile par injection-moulage de différents élastomères. Pour certains de ces élastomères (polyoxyéthylène-épi-

chlorhydrine ; polyéthylène ; polyacrylonitrile-butadiène), les huiles minérales de malaxage ont été substituées par le DEHP. Classiquement, l'élastomère est injecté dans le moule chauffé qui assure sa vulcanisation.

Lors du démoulage, il y a émission de fumées dont la dispersion est favorisée par l'utilisation d'air comprimé. Les pièces encore très chaudes sont transférées par l'opérateur sous un capotage ventilé où il les ébavure et les vérifie. Malgré les aspirations localisées au-dessus du moule les opérateurs sont exposés aux fumées dans l'intervalle de temps qui sépare l'ouverture des moules du transfert sous le capotage.

Pour l'ensemble des presses évaluées, l'étendue de l'exposition au DEHP va de 0,036 mg/m³ à 0,180 mg/m³. L'étendue des expositions aux poussières va de 0,14 mg/m³ à 1,2 mg/m³.

L'imprégnation des gants dont nous avons équipé les opérateurs est relativement importante (de 12 à 445 mg) ; elle provient de la manipulation de pièces chaudes, souvent luisantes de plastifiants. Une étude du suivi des métabolites du DEHP à ces postes devrait être effectuée, permettant ainsi l'exploitation de ces données.

■ La deuxième entreprise est une PME fabriquant par injection-rotomoulage des capsules avec joint d'étanchéité pour flaconnage de boissons gazeuses.

La ligne de fabrication comprend :

- une presse d'emboutissage des capsules,
- une unité de pompage et réchauffage du polymère plastifié (sorte de «plastisol») contenant environ 30 % de DEHP,
- une étuve maintenue entre 165 et 170°C.

Les concentrations en DEHP sont comprises entre 0,027 et 0,424 mg/m³, la plus forte concentration correspondant à l'ouverture de l'étuve, capot de refroidissement levé. Les concentrations en poussières inhalables sont comprises entre 0,09 et 0,590 mg/m³. Des quantités de 157 mg de DEHP ont été retrouvées sur les gants.

EXTRUSION

Quatre entreprises visitées pratiquent ce type de mise en œuvre ou ses

variantes : les deux premières effectuent de l'extrusion, la troisième de l'extrusion-soufflage et la quatrième de l'extrusion de profilés souples.

■ L'entreprise fabrique des dalles de sol semi-flexibles en PVC plastifié au DEHP. Le taux de plastification des dalles est de l'ordre de 2 %. La fabrication comprend :

- la préparation des mélanges,
- le calandrage proprement dit,
- le découpage des dalles à la presse,
- la vérification de la conformité des produits,
- la chaîne d'emballage.

Les prélèvements individuels concernent le préparateur des mélanges et son aide, le conducteur des mélangeurs fermés, le conducteur des mélangeurs ouverts (marbrage des dalles) et le calandreur. Les prélèvements d'ambiance sont effectués à proximité des chaînes de fabrication.

Les teneurs en DEHP vont de 0,20 à 0,265 mg/m³ pour les prélèvements individuels, de 0,003 à 0,130 mg/m³ pour les prélèvements d'ambiance. À noter que les plus fortes expositions sont observées à la préparation des mélanges, une partie des poussières émises provenant de dalles mises au rebut, broyées et réincorporées.

Les teneurs en poussières inhalables vont de 0,23 mg/m³ pour le calandreur à 7,1 et 3,1 mg/m³ pour le préparateur et son aide. Ces fortes valeurs correspondent au chargement manuel des mélangeurs avec diverses charges minérales (carbonate de calcium, noir de carbone...).

À noter que l'entreprise commence à substituer le DEHP par le DiNP et teste un nouveau plastifiant : le dibenzoate d'oxydipropyle.

■ L'entreprise conditionne des produits assouplissants et de l'eau de Javel. Elle fabrique les contenants (doses, bouteilles) et assure leur remplissage. Seule la gaine pour doses d'eau de Javel est un film de PVC plastifié. L'atelier de fabrication du film PVC compte 3 lignes d'extrusion-calandrage. Trois types de compounds PVC sont mis en œuvre. Une seule des trois références contient un mélange DEHP-DBP, les deux autres étant plastifiées au BBP. Chaque extrudeuse est équipée d'une aspiration au plus près de l'alimentation de la calan-

dre et d'un piège à condensation des substances peu volatiles. Les prélèvements individuels concernent les deux opérateurs machine.

La concentration en DEHP est de 0,004 mg/m³ pour les deux personnes, celle de DBP est de 0,033 et 0,054 mg/m³. En poussières inhalables, l'exposition est de 0,33 et 0,34 mg/m³.

Les prélèvements d'ambiance ont été réalisés à l'entrée de l'extrudeuse et à sa sortie. La teneur en DBP s'échelonne de 0,29 à 0,84 mg/m³, la teneur en DEHP de 0,003 à 0,008 mg/m³. Les concentrations en poussières vont de 0,17 à 0,26 mg/m³. Les condensats sont surtout constitués d'adipate de dioctyle, de DBP et DEHP.

■ L'entreprise fait du conditionnement à façon. Elle conditionne surtout de l'eau de Javel en berlingots et bouteilles de différentes capacités. Elle fabrique et imprime le film PVC utilisé pour la confection des doses. Le film est fabriqué par extrusion-soufflage, méthode qui n'est pratiquement mise en œuvre que pour le polyéthylène basse densité (film agricole, film d'isolation,...). La technique consiste à extruder les granulés de PVC à travers une fente annulaire puis à former par soufflage une « bulle » que l'on tire dans le haut de la structure de l'atelier. On aplatit ensuite la bulle pour obtenir un film double que l'on enroule après passage sur plusieurs cylindres.

La température d'extrusion varie de 185 à 240°C. Au sortir de la fente annulaire le PVC est refroidi par des ventilateurs disposés en couronne. C'est à ce niveau que se forment des fumées importantes qui envahissent l'atelier par ailleurs très vaste. Le compound PVC mis en œuvre est plastifié par un mélange DBP, DEHP. Les prélèvements de poussières inhalables vont de 0,099 mg/m³ à proximité de l'une des deux extrudeuses à 4,8 mg/m³ sur la plate-forme de tirage de la bulle.

Les prélèvements d'ambiance en phtalate de dibutyle vont de 0,150 mg/m³ au voisinage d'une extrudeuse à 5,985 mg/m³ sur une plate-forme supérieure. Les concentrations en phtalate de di-2-éthylhexyle vont de 0,130 mg/m³ à proximité de l'extrudeuse à 2,470 mg/m³ sur une plate-forme.

Le salarié en charge des deux extrudeuses de l'atelier est exposé à

0,270 mg/m³ en DBP et 0,140 mg/m³ en DEHP. L'imprégnation de ses gants est de 5,6 mg en DBP et 15,3 mg en DEHP.

Les concentrations les plus importantes en phtalates se situent au niveau des plates-formes supérieures d'enroulement du film, c'est-à-dire dans les fumées qui s'élèvent de la tête de l'extrudeuse. Les salariés n'y séjournent que dans les phases de mise en route de l'installation.

Les prélèvements dans cette entreprise nous ont permis de mettre en évidence les problèmes d'étanchéité des cassettes porte-filtres. En effet sur de nombreux prélèvements nous avons retrouvé des quantités non négligeables de DEHP sur le tube d'XAD₂ placé en aval pour piéger le DBP.

L'étude fine de l'aérosol montre qu'il est caractérisé par une distribution mono-modale faiblement dispersée (diamètre médian ≈ 0,5 μm ; écart-type géométrique ≈ 1,5). Pour ces particules liquides (à la limite du domaine des particules ultra-fines) le phénomène d'impaction central se traduisant souvent par une tache colorée au milieu du filtre est moins net et les fuites existantes entre la cassette et le filtre prennent une plus grande importance.

La finesse de l'aérosol est probablement due au refroidissement rapide assuré par les ventilateurs à la sortie de l'extrudeuse. Il importe de s'assurer de la bonne étanchéité des cassettes en soignant particulièrement le serrage ou en vérifiant, avant usage, l'absence de particules en aval de la cassette, par photométrie. Le laboratoire de « Métrologie des Aérosols » de l'INRS a également profité de cet aérosol non dispersé pour comparer les résultats fournis par un compteur de GRIMM et l'impacteur basse pression à mesure électrique ELPI (Electrical Low Pressure Impactor).

Il s'avère que le compteur de particules CRIMM n'est pas adapté à cette configuration d'aérosol alors que l'ELPI permet de bien caractériser ces aérosols fins ou ultra-fins.

■ La quatrième entreprise visitée fabrique des profilés rigides en PVC à faible teneur en phtalates soit par extrusion soit par injection-moulage. Elle fabrique également des joints en PVC souple (taux de plastification au DEHP de 35 %) pour l'isolation de plaques de PMMA.

Nous avons suivi cette dernière fabrication qui comprend des extrudeuses classiques alimentées en compound PVC coloré, des filières permettant l'extrusion de joints de différents diamètres, un refroidissement à l'eau et un système d'enroulement.

Les prélèvements individuels ont été effectués sur les deux opérateurs-machine, les prélèvements d'ambiance ont été effectués à la sortie de la filière, après refroidissement du joint et au bobinage.

Les concentrations en poussières inhalables sont de 0,022 mg/m³ pour les deux salariés. Les concentrations en DEHP sont de 0,075 et 0,082 mg/m³ à la sortie de filière et en dessous de la limite de détection sur les autres emplacements.

Tous ces résultats sont cohérents puisque, à la sortie de la filière, nous n'observons que l'émission discrète de fumées et que pour les prélèvements d'ambiance nous sommes dans un atelier surdimensionné par rapport à son activité, une quantité de PVC mise en œuvre relativement modeste et une température d'extrusion relativement basse (175°C).

COMPOUNDAGE

Les deux entreprises visitées sont des filiales de la même maison mère et ne diffèrent pas beaucoup dans leurs procédures de fabrication.

■ L'entreprise prépare les compounds PVC utilisés dans diverses applications dont essentiellement l'injection-moulage de semelles de chaussures.

Le compound contient, suivant les propriétés souhaitées, de 30 à 50 % de DEHP pour 40 à 45 % de polymère, le reste étant constitué d'additifs (charges, colorants, bactéricide...).

Chaque ligne de fabrication est composée d'un mélangeur avec sa trémie de chargement dans laquelle sont versés manuellement des sacs de divers constituants solides, le DEHP étant introduit directement dans le mélangeur à partir de cuves de stockage, d'une extrudeuse à vis et sa trémie de chargement, d'un système de granulation en sortie d'extrudeuse.

Les prélèvements individuels et d'ambiance traités par gravimétrie pour les poussières totales vont de 0,11 à

5,3 mg/m³. Les concentrations en DEHP vont de 0,021 à 1,890 mg/m³.

Sur les gants en coton portés à l'intérieur des gants PVC portés habituellement par les salariés, nous avons retrouvé des quantités de DEHP de 12 à 450 mg. Le diamètre médian des poussières est de 135,9 μm.

Il est évident que dans ce type de fabrication, l'exposition au DEHP est étroitement liée à la concentration en poussières émises lors des différentes phases de compoundage. Nous avons d'ailleurs pu observer la présence de poudre de PVC pur ou formulé sur nombre de structures de l'atelier bien que le nettoyage soit régulièrement effectué par aspiration.

■ L'entreprise sœur de la précédente fabrique également des compounds. Une seule ligne utilise encore le DEHP. L'étendue de la concentration en poussières inhalables va de 0,20 mg/m³ à 1,53 mg/m³. L'étendue de l'exposition au DEHP va de 0,09 mg/m³ à 0,163 mg/m³. Dans cette entreprise comme dans la précédente la présence de DEHP dans l'atmosphère tient au fort empoussiérage en compound. Compte tenu des températures limitées de mise en œuvre (≈ 80°C) l'existence de fumées de DEHP générées par des phénomènes de vaporisation-recondensation est peu probable.

DISCUSSION

L'exploitation du tableau de résultats permet de faire les constatations suivantes :

■ Le nombre total de prélèvements individuels n'est que de 42 contre 94 prélèvements d'ambiance. Ceci est contraire aux principes de l'Institution, mais traduit le fait que nous sommes dans des secteurs industriels relativement automatisés avec peu de salariés dans les ateliers. Un salarié s'occupe généralement de plusieurs lignes de fabrication. De nombreux prélèvements d'ambiance ont donc été réalisés pour bien cerner les zones d'exposition et les zones d'émission.

■ Les concentrations atmosphériques en DEHP déterminées en entreprise ne dépassent jamais la VME actuelle de 5 mg/m³.

■ Trois types d'activités ne génèrent pratiquement pas de DEHP ; il s'agit de la synthèse, du thermo-soudage et du trempage.

Globalement l'exposition au DEHP dans les secteurs visités reste faible, en tout cas très inférieure à la VME française de 5 mg/m³. Une division par 10 de cette valeur limite ne devrait pas poser de problèmes techniques insolubles.

Plusieurs situations industrielles ont laissé apparaître des expositions significatives :

■ Lors de l'opération injection-moulage de polymères élastomères malaxés au DEHP la température est plus élevée que dans la mise en œuvre de PVC et d'importantes fumées se dégagent au démoulage. Il conviendrait d'aspirer ces fumées dès l'ouverture des moules. (Ce type d'aspiration existe pour l'injection-moulage d'élastomères malaxés aux huiles minérales).

■ La fabrication de film PVC par extrusion-soufflage d'une « bulle » entraîne, par recondensation rapide des vapeurs de DEHP, la génération de fumées abondantes de phtalate. L'INRS a conseillé l'installation d'une aspiration annulaire à quelques mètres au dessus de la tête d'extrusion.

■ Les opérations de mélangeage lors des premières phases du compoundage génèrent d'importantes émissions de poussières plus ou moins imprégnées de phtalates. L'équipement des trémies par de simples « anneaux aspirants » permettrait de réduire l'empoussièrement.

De nombreuses entreprises ont substitué le DEHP, premier phtalate à être classé CMR, par le DiNP ou DiDP, sans problème technique particulier. Certaines autres disent l'opération coûteuse (les phtalates de substitution étant un peu plus chers) ou poser des problèmes techniques difficiles ou des modifications de cahier des charges mal acceptées du client.

CONCLUSION

La présente étude et les campagnes de prélèvement associées effectuées dans différents secteurs de mise en œuvre du PVC ont montré que les expositions individuelles sont faibles, de quelques microgrammes à 100 ou 200 microgrammes par m³. Certaines fabrications génèrent des poussières ou des fumées riches en DEHP.

Des techniques de captage localisé existent et, plus simplement, les entreprises doivent amplifier leur stratégie de substitution, déjà bien engagée, en utilisant soit les phtalates non classés soit des plastifiants d'autres familles (adipates, trimellitates, benzoates...).

Reçu le : 02/10/2006

Accepté le : 10/10/2006

BIBLIOGRAPHIE

[1] Les phtalates – Brochure INRS, ED 5010 – 2004 – 4 pages.

[2] SAILLENFAIT A.M., LAUDET-HESBERT A. – Phtalates – EMC (Elsevier SAS, Paris). *Toxicologie 2* – 2005, pp 1-13.

[3] SAILLENFAIT A.M., LAUDET-HESBERT A. – Phatalates (II) – EMC (Elsevier SAS, Paris). *Toxicologie, Pathologie professionnelle*, 16-051-A-10, 2005, pp 1-10.

[4] Polychlorure de vinyle – Les multiples facettes des PVC de Solvay – Solvic®, Benvic®. Solvay S.A. – 12, Cours Albert 1^{er} – 75383 PARIS Cedex 08.

[5] Phtalate de bis (2-éthylhexyle). Fiche toxicologique INRS N° 161 – 2004, pp 1-6.

[6] CIPOLLA C., BELISARIO A., AULETTI G., MOBILE M., RAFFI G.B. – Occupational asthma caused by dioctylphtalate in a bottle cap production worker. *Med. Lau.* 1999, 90 (3), pp 513-518.

[7] DOELMAN P.J., BORN A., BAST A. – Plasticisers and bronchial hyperreactivity (letter). *The Lancet*, 1990, 335 (8691), p 725.

[8] DIRVEN H.A.A.M., BROEK P.H.H., ARENDS A.M.M., NORDKAMP H.H., LEPPER A.J.G.M., HEMDERSON P.Th., JONGENELEN F.J. – Metabolites of the plasticizer di (2-ethylhexyle) phtalate in urine samples of workers in polyvinylchloride processing industries. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, Vol. 64, 8, 1993, pp 549-554.

[9] NIOSH. Manual of Analytical Methods, Di-(2-ethylhexyl) phtalate. *Méthode 5020*, 1994.

[10] HSE. Methods for the Determination of Hazardous Substances. *Dioctyl phtalates in air – MDHS 32*, 1987.

[11] BGIA. Messverfahren für Gefahrstoffe – Di-(2-ethylhexyl) phtalat. *Method 7080*, 1991.

[12] OSHA. Sampling and Analytical Methods – Dimethylphtalate – Diethylphtalate – Dibutylphtalate – Di-(2-ethylhexyl) phtalate – Di-n-octylphtalate. *Method 104*, 2005.

[13] INRS – Métrologie des polluants – Phtalates par chromatographie en phase gazeuse – ED 096, 2006.