
Risques toxiques en plasturgie

Dominique Dupas

*Consultation de pathologie professionnelle et
environnementale*

CHU Nantes

Appel aux bonnes volontés

- RESEP Loire

*RE*seau *S*clérose *E*n *P*laques

Améliorer la prise en charge globale au plus près de leur lieu de vie des patients atteints de SEP

- Recherche médecin du travail conseiller

- Contact : D. Dupas

dominique.dupas@univ-nantes.fr

Introduction

- Plastique =
 - qui a la puissance de former
 - qui peut être façonné, modelé avec les doigts
 - L'argile est une matière plastique
 - Les matières plastiques sont aussi appelées résines par analogie aux résines végétales naturelles macromoléculaires.
-

Deux grandes familles

- Résines thermopplastiques
 - Enchaînement unidimensionnel de molécules simples (« spaghetti »)
 - Mise en œuvre par la chaleur
 - Ramollissement, fusion, déformation réversibles
 - Résines thermopdurcissables
 - Réseau tridimensionnel
 - Mise en œuvre sans (ou avec) énergie apportée
 - Réticulation irréversible
-

Résines thermodurcissables

- Polyesters insaturés (le polyester stratifié)
 - Epoxy
 - Polyuréthanes
 - Phénoplastes
 - Aminoplastes
 - ...
-

Résines thermoplastiques

- Polyéthylène, polypropylène (= polyoléfines)
 - PVC
 - Polyacryliques et polyméthacryliques
 - Polytétrafluoroéthylène (PTFE)
 - Polystyréniques
 - Polyesters saturés (PETP, PBTP)
 - ...
-

+ une 3ème famille...

- Elastomères thermoplastiques
 - Intermédiaires entre caoutchouc et résine thermoplastique
 - Propriétés élastomériques mais mise en œuvre sans vulcanisation
 - 4 familles
 - À base de polystyrène : SBS
 - À base de polyesters
 - À base de polypropylène
 - À base de polyuréthanes
-

Les étapes

- 1 - Fabrication des monomères puis des résines de base = industrie chimique
- 2 - Fabrication des produits intermédiaires = **Polymères de base + adjuvants**
 - Granulés de « *compound* » = Poudre de PVC + phtalates + sel de Pb + colorant
= ex : Cousin Tessier à Tiffauges
 - Pâtes « *plastisols* » = poudre de PVC + plastifiants + stabilisants
→ destinées à l'enduction (textiles)







GTS COUSIN-TESSIER

GTS COUSIN-TESSIER

2

3

TECHNIQUE

Les étapes (suite)

- 3 - Fabrication des produits finis = mise en oeuvre
 - PVC : par exemple bottes en caoutchouc
 - Polyéthylène : par exemple sacs en plastique
- Pas d'étape intermédiaire pour les résines époxy et le polyester stratifié
 - Dans ces deux cas, la phase finale de la réticulation ou de la polycondensation coïncide avec la mise en œuvre de la résine : sous l'action du catalyseur et de la chaleur, la résine (poudre ou liquide) se transforme chimiquement en un objet fini infusible

Principes de la mise en oeuvre

- Différent selon la nature du polymère
 - Thermoplastiques
 - Macromolécules linéaires capables de devenir mobiles après chauffage (fusion) d'où la possibilité de recyclage
 - Thermodurcissables
 - Réseau tridimensionnel rigide ou souple dont on ne peut pas modifier la forme par la chaleur : il brûle mais ne fond pas

Mise en œuvre des thermoplastiques

- On fait fondre la matière par chauffage
 - On la met en forme dans un moule ou une filière
 - On refroidit
 - L'objet peut subir une nouvelle mise en œuvre ou un broyage pour être recyclé
-

Mise en œuvre des thermodurcissables : exemple du polyester stratifié

- La réaction chimique est gouvernée par le catalyseur et l'amorceur
 - Le début de la réaction est déclenché par le mélange des produits
 - La mise en forme est effectuée avant le début de la réaction
 - L'objet est démoulé lorsque la réaction est complète
 - L'objet ne peut pas être recyclé sauf...
-

Mise en œuvre

- **Matières thermoplastiques**
 - Poudres et granulés : extrusion, extrusion-soufflage, calandrage, moulage par injection
 - Pâtes (plastisol) : enduction, moulage
 - Produits semi-finis : thermoformage, soudage

- **Matières thermodurcissables**
 - soit poudre = moulage par coulée, presse, injection
 - soit résine liquide avec catalyseur ou durcisseur
 - = stratification (résine appliquée au rouleau ou au pistolet sur un moule en couches alternées avec les tissus de verre)
 - soit préimprégnés (époxy + fibres de carbone)

Mise en œuvre des thermoplastiques

- Extrusion
- Calandrage
- Extrusion soufflage
- Thermoformage
- Moulage
- Injection

cf Précis de matières plastiques

AFNOR - NATHAN

aimablement prêté par F. Leray (LICO)

Extrusion

- (utilisée aussi pour la fabrication des granulés et compounds)
 - processus continu
 - transport de la matière par une vis dans un cylindre
 - tout en la malaxant et la chauffant
 - pour la pousser dans une filière qui lui donne la section voulue
 - refroidissement
 - ➡ production de profilés en continu
-

Extrusion

- La tête d'extrusion
 - C'est l'élément monté au bout du cylindre de l'extrudeuse en aval de la vis
 - Son rôle est de laisser passer la matière plastifiée par la filière qui lui donne la section voulue
 - La filière
 - C'est l'outil qui donne la forme au flux de la matière plastifiée afin d'obtenir le profil demandé
 - Elle est amovible car doit être facilement nettoyée ou changée
-

Mise en œuvre des thermoplastiques

- Extrusion
 - **Calandrage**
 - Extrusion soufflage
 - Thermoformage
 - Moulage
 - Injection
-

Calandrage

- Technique de fabrication de feuilles, plaques ou films par laminage d'une matière thermoplastique entre plusieurs cylindres parallèles chauffés constituant la machine appelée calandre

(analogie avec les calendres en blanchisserie)

Mise en œuvre des thermoplastiques

- Extrusion
 - Calandrage
 - **Extrusion soufflage**
 - Thermoformage
 - Moulage
 - Injection
-

Extrusion soufflage

■ But

- ❑ fabriquer un corps creux sans utiliser de noyaux pour faire la forme intérieure

■ Principe

- ❑ une machine fabrique un tube chaud appelé *paraison* ; cette paraison chaude est placée dans un moule et on injecte de l'air comprimé dans la paraison.
- ❑ l'air fait gonfler la paraison et la plaque sur les parois du moule.

Mise en œuvre des thermoplastiques

- Extrusion
 - Calandrage
 - Extrusion soufflage
 - **Thermoformage**
 - Moulage
 - Injection
-

Thermoformage (1)

■ Principe

- S'applique aux matériaux semi-ouvrés tels que plaques et feuilles rigides pour les transformer en objets à trois dimensions
 - Permet de donner à une plaque plane la forme de surfaces non développables
-

Thermoformage (2)

- Technique
 - fixation de la plaque ou de la feuille sur un cadre
 - chauffage
 - formage
 - emboutissage (poinçon)
 - aspiration d'air qui plaque la feuille contre l'empreinte
 - maintien de la déformation jusqu'au refroidissement
 - refroidissement
 - démoulage
-

Mise en œuvre des thermoplastiques

- Extrusion
 - Calandrage
 - Extrusion soufflage
 - Thermoformage
 - **Moulage**
 - Injection
-

Moulage par rotation

- Utilisé pour fabriquer des corps creux
 - La matière est introduite dans le moule sous forme de poudre très fine
 - Le moule est fermé puis chauffé
 - Pendant que la matière devient fluide, le moule tourne pour que la matière couvre les parois
 - Le moule est refroidi
-

Mise en œuvre des thermoplastiques

- Extrusion
 - Calandrage
 - Extrusion soufflage
 - Thermoformage
 - Moulage
 - **Injection**
-

Injection

- L'organe central de la machine est le moule contenant l'empreinte en creux de la pièce à réaliser
- La machine permet de remplir la forme avec la matière sous forme plastique ou fondue
 - Compression

La matière est introduite dans le moule ouvert ; le moule se referme et comprime la matière chauffée
 - Injection

La matière fondue est poussée sous pression dans l'empreinte

Risques toxiques

- Très différents selon les cas
 - Fabrication de compounds de PVC
 - ⇒ risques poussières : plomb, phtalates
 - Mise en œuvre finale
 - ⇒ risques de surchauffe avec décomposition thermique : émission de vapeurs toxiques
 - Stratification
 - ⇒ émission de styrène

Risques dans la mise en œuvre du PVC :

Plomb (1)

- plusieurs cas récents d'imprégnation à partir de stéarate de plomb
 - absorption digestive des poussières lors de la pesée, du mélange, du nettoyage
 - plombémie liée au comportement
 - cas dépistés par plombémie systématique demandée par le médecin du travail
-

Risques dans la mise en œuvre du PVC : Plomb (2)

- Prise en charge
 - Épreuve de plomburie provoquée ambulatoire

 - Traitement chélateur à discuter selon
 - Importance de l'imprégnation
 - Possibilité d'exclusion définitive du risque

 - Intérêt du traitement par voie orale mais
 - Très cher
 - Délivrance hospitalière exclusive

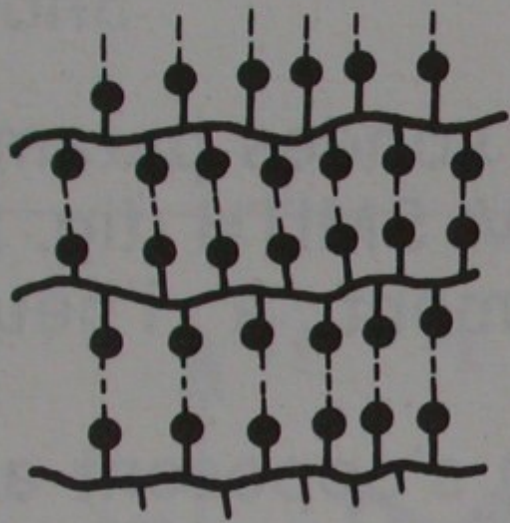
Risques dans la mise en œuvre du PVC

: Plomb (3)

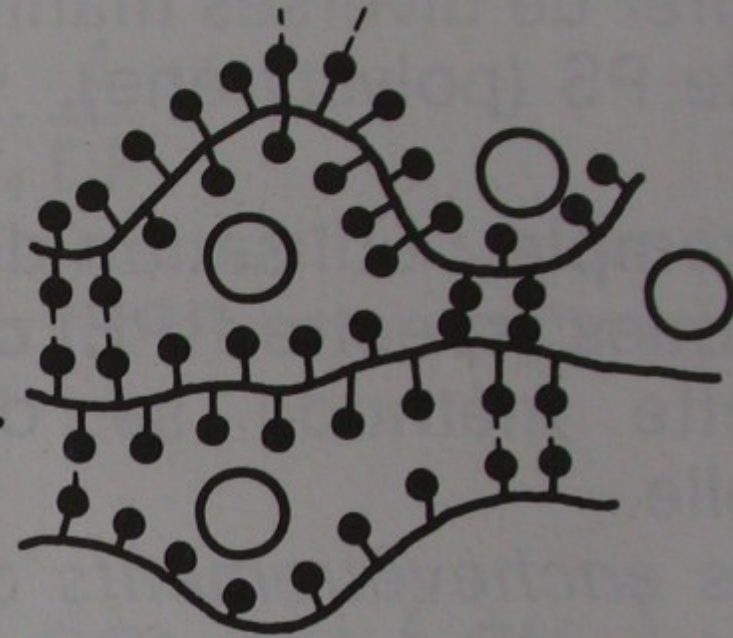
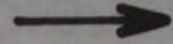
- Prévention
 - Substitution par sels de calcium et de zinc
 - techniquement possible
 - mais difficultés d'application (cahiers des charges)
 - EPI
 - Biométrie indispensable de principe
-

Risques dans la mise en œuvre du PVC : *phthalates (1)*

- Esters dérivés de l'acide phtalique et d'alcools divers
- Utilisés aussi dans les résines époxy
- Toxicité : mise au point récente (2004)
 - EMC 16050 A 10
A.-M. Saillenfait, A. Laudet-Hesbert
 - INRS ED 5010
B. Hervé-Bazin, A. Laudet-Hesbert



Polymère + plastifiant



Polymère plastifié

Phtalates : les principaux

<u><i>Sigle</i></u>	<u><i>nom</i></u>	<u><i>N° CAS</i></u>	<u><i>classement</i></u>
DEHP ou DOP	Diethylhexyl- phtalate Dioctylphtalate	117-81-7	Repro 2 R60-61
DBP	Dibutylphtalate	84-74-2	Repro 2 R61 Repro 3 R62
BBP	Butylbenzyl- phtalate	85-68-7	Repro 2 R61 Repro 3 R62 CIRC 3
DiDP	Diisodecyle- phtalate	26761-40-0	Non classé

Phtalates (suite)

<u>Sigle</u>	<u>nom</u>	<u>N° CAS</u>	<u>classement</u>
DiNP	Diisononyl-phtalate	28553-12-0	Non classé
DMP	Diméthyl-phtalate	1316-11-3	
DEP	Diethylphtalate	84-66-2	
DMEP	Dimethoxyethyl phtalate	117-82-8	Repro 2 R61 Repro 3 R62

Phtalates (suite)

<u><i>Sigle</i></u>	<u><i>nom</i></u>	<u><i>N° CAS</i></u>	<u><i>classement</i></u>
DnPP	Di-n-pentylephtalate	131-18-0	Repro 2 R60-61
DiPP	Diisopentyl-phtalate	84777-06-0	Repro 2 R60-61
DiAP	Diisoamyl-phtalate	605-50-5	Repro 2 R60-61

Risques d'exposition

- Lors de la production des compounds granulés
 - Mélange PVC poudre + phtalate liquide (± autres adjuvants)
 - Extrusion à 70°
 - Obtention d'un granulé prêt à être transformé
 - Exposition aux poussières contenant des phtalates lors du nettoyage des mélangeurs
 - (Lors de traitements médicaux)
-

Métabolisme

- Absorbés par voie digestive
 - Métabolisés par hydrolyse en monoesters
 - Différences métaboliques entre espèces
 - monoesters du DEHP éliminés à 80% sous forme glucuro-conjuguée chez les primates
 - poursuite de l'oxydation chez le rat
 - D'où la difficulté de l'extrapolation à l'homme des résultats de l'expérimentation animale
-

Toxicité aiguë

- Non volatils +++
 - Toxicité aiguë très faible
 - Ne sont ni irritants, ni allergisants
 - Urticaire non immunologique avec le DEHP
 - Dégradation thermique à partir de 200°
-

Toxicité à terme : exemple du DEHP

- Organe cible : le foie
 - Risque cancérogène
 - Chez le rongeur
 - Prolifération peroxysomale hépatique
 - Susceptible d'induire une tumeur

(Peroxysomes = vésicules riches en enzymes oxydatives
400 / cellule)
 - Rien chez les primates (marmouset, homme)
- ➔ Déclassé du groupe 2B au groupe 3 CIRC en 2000

Toxicité à terme

- Toxicité pour la reproduction

- Chez le rat mâle

- Baisse de la fertilité
 - Déficience en androgènes
 - Cryptorchidie
 - Hypospadias
 - Activité oestrogénique?

- Chez l'homme ??

- Effets chez l'enfant?
 - Jouets à la bouche
 - Soins intensifs
 - Effets chez le foetus?

} Relargage à partir du PVC

Toxicité

- Phtalates : perturbateurs endocriniens?
 - En 1999, une directive européenne a interdit provisoirement dans les jouets et articles de puériculture en PVC souple susceptibles d'être portés à la bouche par enfants < 3 ans les molécules suivantes
 - DEHP, DBP, BBP, DNOP, DINP, DIDP
 - Décision prolongée en 2004
-

Risques dans la mise en œuvre du PVC : phtalates

- (Phthalates in english)
 - Certains sont classés reprotoxiques 2 et/ou 3
 - voir DEHP (ou DOP), DBP, BBP, DMEP
 - Concentrations atmosphériques maximum lors du nettoyage mais très faibles
 - Biométrie :
 - dosage des monoesters
 - pertinence?
-

Risques dans la mise en œuvre du PVC : autres risques

- Retardateurs d'incendie
 - trioxyde d'antimoine
 - Dérivés bromés

 - Colorants
 - Inorganiques : Ti, Fe, Cr, Mo, ~~Cd~~
 - Organiques
-

Résines époxydiques

Chimie (1)

- Obtenues par condensation
 - Thermodurcissables
 - Époxy
 - DGEBA
 - Non DGEBA
-

Chimie (2)

- Époxy DGEBA

Le monomère est le DGEBA

DiGlycidylic Ether de Bisphénol A

Poids moléculaire = 340

Le plus souvent $n < 12$

Chimie (3)

- Époxy non DGEBA
 - Époxy cycloaliphatiques
 - Époxy novolaques
 - Époxy hydantoïnes
 - Époxy bromées
 - Époxy acrylates
 - Époxy vinyl ester
-

Les durcisseurs d'époxy

- *Curing agents* en anglais
 - Le plus souvent aminés
 - Amines aliphatiques
 - Amines aromatiques
 - Mais aussi anhydrides
 - TGIC
-

Durcisseurs aminés

- aliphatiques

- éthylène diamine
- diéthylènetriamine
- triéthylènetétramine

- cycliques

- MDA méthylène dianiline
encore appelée DDM diaminodiphénylméthane
 - Isophorone diamine
-

Effets toxiques aigus des résines époxy

- Irritation cutanée
 - Résines
 - Durcisseurs surtout
 - Eczéma de contact
 - Les plus sensibilisantes des résines
 - Atteinte du visage (paupières++)
 - Durcisseur rarement en cause
 - Patch test souvent négatif si non DGEBA
-

Autres effets

- Pas d'asthme
 - Pas de cancer
-

Résines polyuréthanes

Polyuréthanes

- Polyisocyanate + polyol + agent d'expansion
 - Exemple : SAITEC à Challans
 - Fabrication de :
 - Mousses « florales » surtout funéraires
 - Panneaux d'isolation pour camions frigorifiques
 - ...
-

Polyuréthanes

- Asthme aux isocyanates
 - Pas de dermatite
-

Risques liés à la mise en œuvre des polyesters stratifiés

Dominique Dupas
Christine Lambert
Cécile Grossin
Jean-Paul Lacherez

POLYMERES

POLYMERISATIONS

3 TYPES

POLYMERISATION VRAIE

$n-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$

POLYETHYLENE

POLYADDITION

Molécule initiatrice + MONOMERES

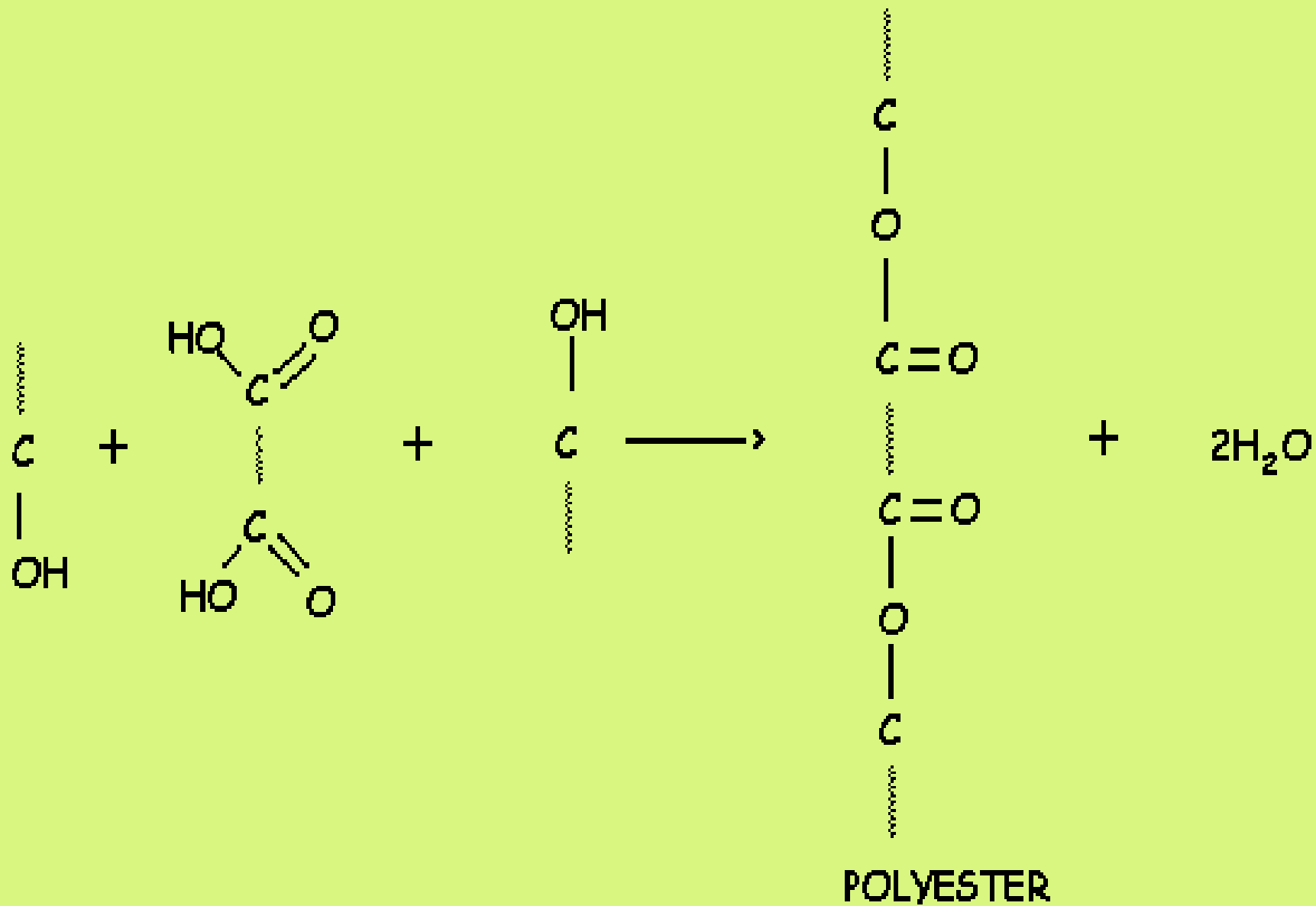
POLYURETHANE

POLYCONDENSATION

Combinaison de MONOMERES

+élimination H_2O ou HCl

POLYESTER



POLYESTERS RETICULES



Styrène
monomère

+

Polyester insaturé
(Diacide + polyol)

Peroxyde
(catalyseur)

Octoate de cobalt
(accélérateur)

POLYESTER RETICULE

Mise en œuvre des résines polyester

- RESINE : polyester insaturé
- En solution dans du STYRENE
- CATALYSEURS :
 - Peroxydes - de méthyléthylcétone
 - de benzoyle
 - ajoutés à la résine(0,5 à 3%)
- ACCELERATEURS :
 - Naphténate ou octoate de cobalt : initient la décomposition des peroxydes

Adjuvants

- CHARGES : talc, silice (*amorphe*), craie
 - RENFORTS : fibres (carbone, verre)
 - PIGMENTS : Sels de Cr, Cd, Mn
 - SOLVANTS : acétone (Viscosité Gel coat)
 - STABILISANTS : hydroquinone
 - AGENTS ANTI-UV : benzotriazoles
-

PROCÉDÉS de FABRICATION

■ OUVERTS

- moulage par contact
- enroulement filamentaire
- laminage

■ FERMÉS

à hautes température et pression



moins de dégagement
de styrène (« infusion »)

ETAPES DE FABRICATION

- GEL-COATAGE :
= pulvérisation résine sur un moule
 - STRATIFICATION :
= application fibres et résine en couches successives
(imprégnation) suivie d'un ébullage
 - SÉCHAGE

 - FINITION
 - Perçage
 - Sciage
 - fraisage
-

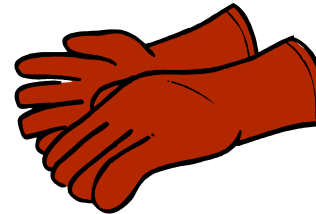
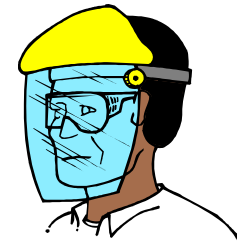
RISQUES TOXIQUES

- du catalyseur
 - des accélérateurs
 - des charges
 - des pigments
 - des solvants
 - du styrène
-

TOXICITE des CATALYSEURS

PEROXYDE DE METHYLETHYLKETONE

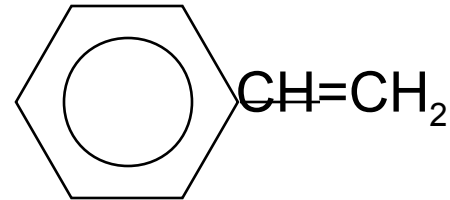
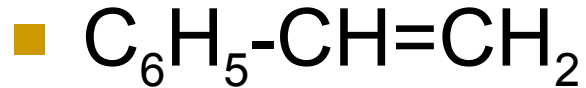
- incendies et explosions
- projections oculaires
- irritation respiratoire
- EPI obligatoires



TOXICITE des AUTRES COMPOSANTS

- **NAPHTENATE/OCTOATE DE COBALT**
action sensibilisante possible mais très rare
 - **CHARGES**
irritation respiratoire
irritation cutanée
 - **PIGMENTS**
danger du chromate de plomb
-

LE STYRENE



- N° CAS : 100-42-5

- Synonymes : VINYL BENZENE
 PHENYLETHYLENE

METABOLISME DU STYRENE

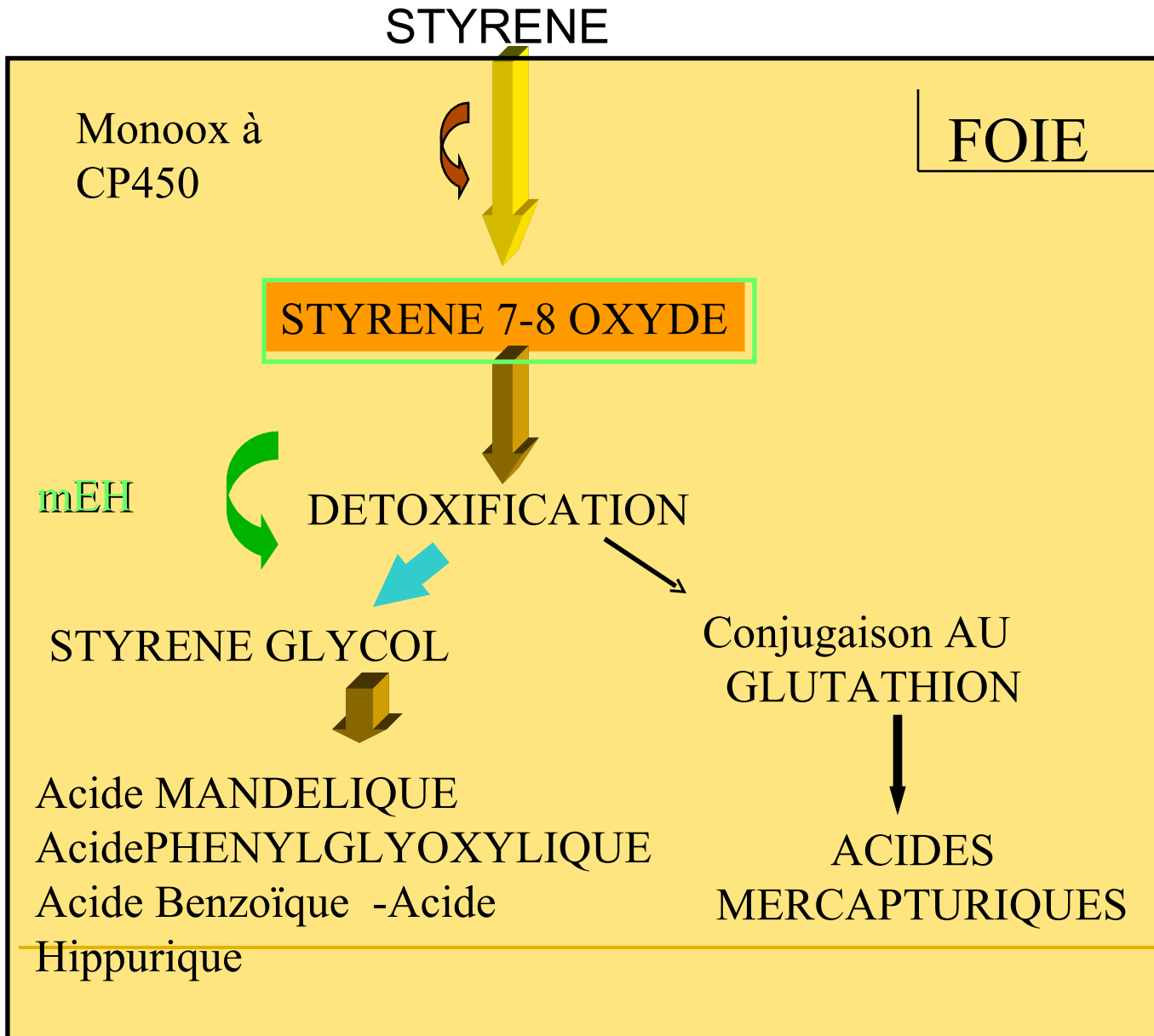
- ❑ ABSORPTION

- respiratoire
- cutanée

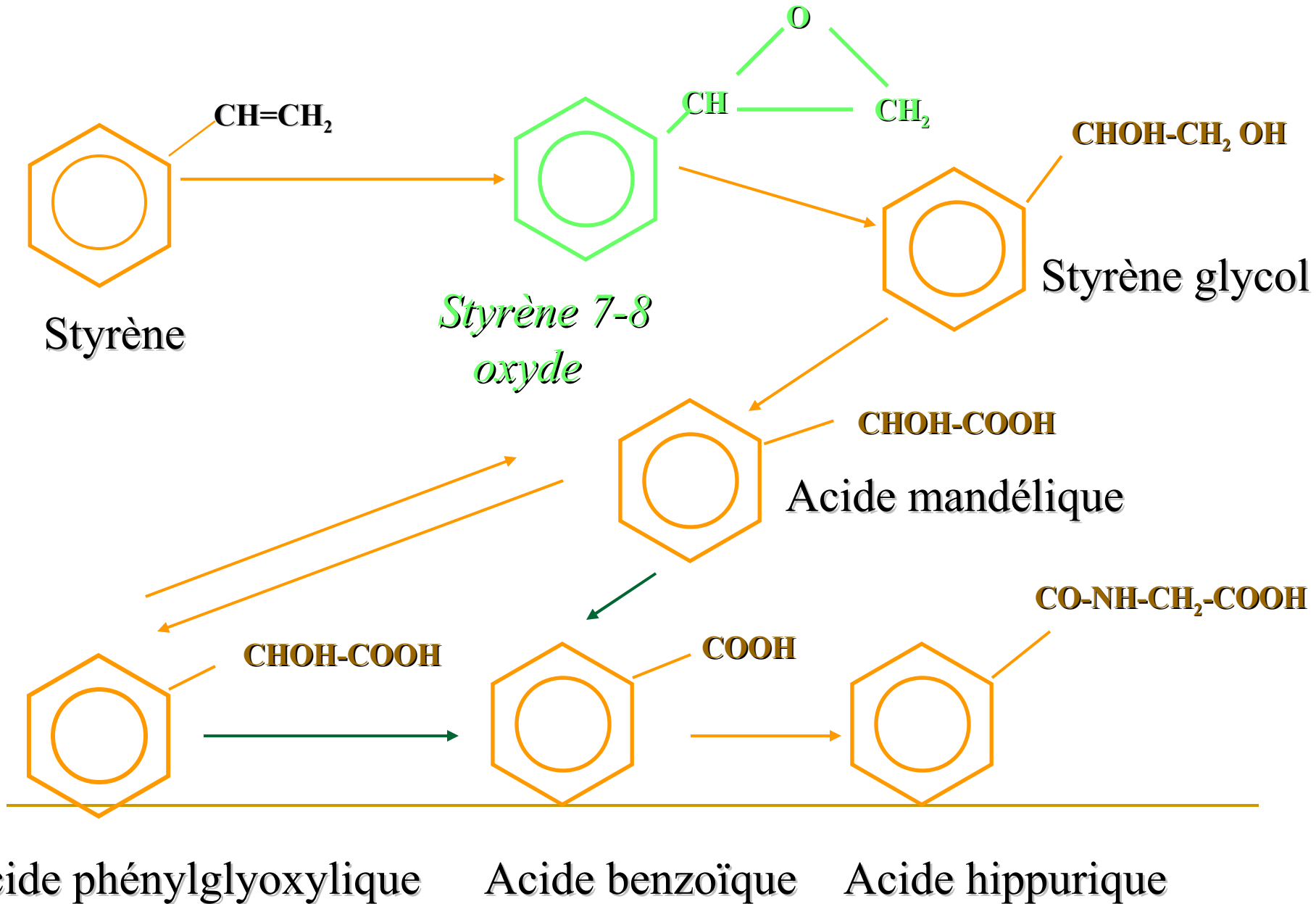
- ❑ METABOLISATION :

- hépatique,
 - par les Monooxygénases à Cyt P450
-

METABOLISME HEPATIQUE



METABOLISME



Élimination du styrène

- 90% sous forme de métabolites urinaires
 - 3% par voie respiratoire
 - Très faible quantité sous forme inchangée
(Urines et sueur)
-

STYRENE : Toxicité aiguë

- SNC : de l'asthénie aux troubles de l'équilibre puis au coma
 - MUQUEUSES :
 - irritation respiratoire
 - et oculaire++
-

STYRENE : Toxicité à terme

- Peau et poumon : irritant mineur
 - Oeil
 - Foie
 - Système nerveux
 - SIOC
 - Sang
 - Cancer
 - Reproduction
-

Styrène et dyschromatopsie

TRIEBIG, *J Occ Env Med* 2001

- 22 stratifieurs dans une fabrique de bateaux
 - 11 témoins
 - Test de Lanthony D 15 désaturé le lundi matin et le jeudi après-midi
 - avant et après 4 semaines de vacances
 - 10 mois plus tard après réduction de l'exposition
 - Colour Confusion Index augmenté le jeudi chez les fortement exposés (>600mg/g créat.)
-

Styrène et dyschromatopsie

Lomax et al 2004

- Revue de la littérature
 - Effets « subtile » sur discrimination des nuances
 - Pas d'effet attendu pour 8h à 20 ppm
 - Pas de données valides pour considérer la discrimination colorée comme un test de neurotoxicité des solvants
-

STYRENE et FOIE

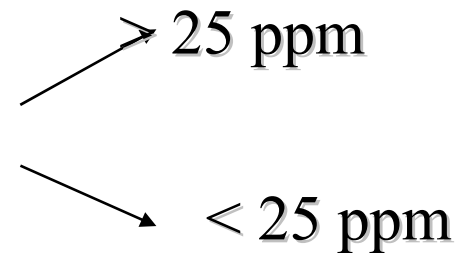
BRODKIN, *Occ Env Med* 2001

■ 2 études parallèles

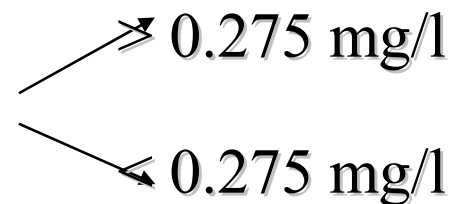
- ❑ 47 ouvriers du polyester stratifié
- ❑ 21 fabricant des bateaux et réservoirs exposés à la VME ou au-dessous
- ❑ groupe témoin

■ Mesure de l'exposition

- ❑ Styrène atmosphérique : 2 classes



- ❑ Styrène sanguin : 2 classes



STYRENE et FOIE (suite)

- Marqueurs hépatiques :
 - Transaminases (ALAT , ASAT)
 - γ GT
 - Phosphatases alcalines
 - Bilirubine conjuguée
-

STYRENE et FOIE

BRODKIN, *Occ Env Med* 2001

	Etude 1				Etude 2			
Moyenne ajustée	Témoin n = 14	< 25 n = 30	> 25 n = 17	p	Témoin n = 26	< 25 n = 11	> 25 n = 10	p
ALAT UI/ml	23.6	22.3	30.2	0.10	19.6	31.1	26.9	0.25
ASAT	22.9	20.0	22.0	0.49	20.4	30.4	30.3	0.004
Ph Alc	53.6	55.3	63.2	0.16	60.1	65.1	65.0	0.74
GGT	24.2	18.8	21.1	0.59	20.1	33.6	25.4	0/20
Bilirubine mg/l	0.05	0.11	0.12	< 0.05	0.08	0.13	0.19	< 0.01

STYRENE et FOIE (suite)

- Résultats contradictoires pour les groupes pris séparément
- D'où études « poolées »
 - ↗ Bilirubine conjuguée
 - ↗ Phosphatases alcalines } pour le groupe le plus exposé
- Pas d'anomalie significative des γ GT et des transaminases
- Aucune modification des marqueurs si expo < 20 ppm

Styrène et système nerveux

- **Symptômes subjectifs**
 - Céphalées, sensation ébrieuse
 - Irritabilité, troubles de la concentration
 - **Effets neurotoxiques objectifs**
 - Détérioration des performances visuo-motrices et de la mémoire
 - Ralentissement de la vitesse de conduction nerveuse
-

Styrène et système nerveux (2)

- Rôle de l'enzyme qui métabolise le styrène-7-8 époxyde en styrène glycol :
 - époxyde hydrolase microsomale (mEH)
 - polymorphisme génétique → l'activité de l'enzyme varie de 1 à 5
- Rôle d'autres facteurs :
 - Durée et intensité de l'exposition
 - Prise concomitante d'alcool

Styrène et système nerveux (3)

VIAENE, *Occ Env Med* 2001

- Étude rétrospective de la réversibilité des troubles dans un atelier de bateaux :
 - 3 ans après fin de l'exposition à 155 mg.m³ (36ppm)
 - 90 anciens exposés
 - 27 encore faiblement exposés
 - groupe témoin (n = 64)
- Questionnaire NSC 60 auto-administré
 - ✿ Personnalité, concentration, équilibre
 - ✿ Sommeil, humeur, fatigue...

Styrène et système nerveux (4)

VIAENE, *Occ Env Med* 2001

- Test de performance neuro-comportementale
 - Coordination main-œil
 - Temps de réaction
 - Performance visuo-motrice
 - Mémorisation
-

Styrène et système nerveux (5)

VIAENE, *Occ Env Med* 2001

■ Résultats

- Persistance de quelques symptômes et troubles neuro-comportementaux trois ans après chez 30% des anciens exposés pendant 8 ans à 155mg.m³ de styrène (36 ppm)
 - Pas de rôle net de l'enzyme mEH
- D'où la proposition d'abaissement de la VME à 20 ppm
-

Styrène et SIOC (1)

Syndrome d'Intolérance aux Odeurs Chimiques Multiple Chemical Sensitivity

- Symptômes subjectifs touchant plusieurs organes
 - nausées, douleurs abdominales
 - céphalées, pertes de mémoire, asthénie
 - dyspnée, oppression thoracique
 - signes cutanés, ORL, oculaires
 - Bilan normal
-

Styrène et SIOC (2)

- Souvent traits de personnalité favorisants
 - Circonstances d'apparition
 - solvants de peintures, colles, imprimerie, plasturgie (expo unique ou chronique)
 - divers (détergents, tabac, parfums...)
 - Extension aux odeurs domestiques
 - Handicap sévère pouvant conduire à l'inaptitude
-

STYRENE et SANG

- Pas d'effet hématologique scientifiquement démontré aux expositions couramment rencontrées dans l'industrie
 - Expérience des médecins de terrain
-

Styrène et génotoxicité

Nestmann (2005)

■ Expérimentalement

- In vitro en renforçant la métabolisation en SO
 - SCE et CA
 - In vivo
 - styrène non clastogénique à 1500mg/m₃/j
 - Chez l'homme?
 - Vraisemblablement pas d'effet si < 125mg/m₃
-

STYRENE et CANCER

- Plusieurs études épidémiologiques positives (organes hématopoïétiques) mais comportaient toujours des biais (coexposition au benzène, faible nombre d'individus)
 - classé 2B par le CIRC en 1994
« possibly carcinogenic to humans »
- Métabolite : styrène 7-8 oxyde, classé 2A
« probably carcinogenic to humans »
- Non classé par UE

STYRENE et REPRODUCTION (1)

* Avortements spontanés :

- * les études effectuées n'ont pas montré d'effet certain du styrène (résultats contradictoires)
- * Härkönen et al. 1982
- * Hemminki et al. 1984

* Analyse des issues de grossesse :

- * études de mortinatalité, décès post natal, malformations majeures et poids de naissance : pas de différence significative entre les groupes.
- * Ahlborg et al. 1997

STYRENE et REPRODUCTION (2)

- ✱ **POIDS DE NAISSANCE :**

- ✱ pas de relation dose-réponse entre exposition au styrène et poids de naissance : Lemasters et coll.1989

- **SYSTEME REPRODUCTEUR/FERTILITE**

- pas de preuve significative d'une relation entre baisse de la fécondité masculine et exposition au styrène : Kolstad 2000

STYRENE et REPRODUCTION (3)

- Cruzan 2005
 - Étude sur deux générations de rats 50, 150 et 500 ppm 6h/j pdt 70 j
 - Exposition par inhalation
 - Observation...
 - NOAEL > 500ppm pour les effets sur la reproduction
-

STYRENE

EVALUATION EXPOSITION

■ METROLOGIE ATMOSPHERIQUE

- ❑ badge test passif
 - ❑ pompe à aspiration continue : + précise
 - ❑ analyse par chromatographie phase gazeuse
 - ❑ VME = 50 ppm (215 mg/m³)
 - ❑ TLV = 20 ppm
-

STYRENE

SURVEILLANCE BIOLOGIQUE

- STYRENE SANGUIN : bon témoin de l'intensité de l'exposition, moins bon témoin de la durée
 - METABOLITES URINAIRES : intéressants sur un groupe de travailleurs, car variations individuelles
-

STYRENE

INDICES BIOLOGIQUES

D'EXPOSITION

POPULATION GENERALE	STYRENE SANGUIN :<600ng/l
IBE	STYRENE SANGUIN VEINEUX : 0.55mg/l en FP (0.22mg/l ARP) ACIDE PHENYLGLYOXYLIQUE urinaire 240mg/g créat. en FP (100 ARP) ACIDE MANDELIQUE urinaire : 800 mg/g.créat. en FP (300 ARP) Somme AM+PG

Evaluation des taux d'exposition et d'imprégnation au styrène dans un atelier de stratification secteur nautique

Mémoire 2002 N.Ostins-Josso

- Sur certains postes, taux d'imprégnation et d'exposition au styrène > aux VME, malgré systèmes de ventilation « aux normes »
 - EPI indispensables
 - Intérêt des résines à faible teneur en styrène et des nouveaux procédés de fabrication (infusion)
-

Grossesse et stratification

- Etude systématique des postes où sont affectées des femmes en âge de procréer
 - Biométrie régulière pour tous
 - Maintien d'une femme enceinte possible si
 - Taux < 1/10 VLB
 - Pas d'alternative
 - Consentement
 - Chaque cas est particulier
-

Risques liés à la décomposition thermique des matières plastiques

- Lors de la mise en œuvre
 - Surchauffe accidentelle
 - Lors des incendies
 - Excellente synthèse
 - EMC 16-541-C-10 (1993) D. Lafon, R. Garnier
-

Dégradation thermique lors de la mise en oeuvre

- Polyéthylène, polypropylène
 - A partir de 200° émission de CO, CO2
 - Au-delà : aldéhydes et multiples autres molécules
 - Irritation oculaire et respiratoire, asthme
 - Plusieurs cas de nodules des cordes vocales chez des ouvrières affectées au thermodécoupage et thermosoudage de polyéthylène (AMP, 1996 n°7 p533)
-

Dégradation thermique lors de la mise en oeuvre

■ PVC

- À partir de 175-200° émission de CO₂ et HCl
 - En cas de surchauffe au-delà de 500°, HCl+++
 - Irritation intense
 - Majorée par inhalation de microparticules de suie sur lesquelles l'acide est adsorbé
 - Pas de libération de monomère
-

Dégradation thermique lors de la mise en œuvre

■ PVC suite

□ Un peu d'anhydride phtalique

- Lié à la décomposition des phtalates

□ Manifestations cliniques

- Asthme des « emballeurs de viande » en 1970
 - Irritation et baisse des débits expiratoires après surchauffe d'une extrudeuse (Froneberg 1982)
 - Altération chroniques des débits ventilatoires (Lee 1991)
 - Tableau 66, alinéa 22
-

Dégradation thermique lors de la mise en œuvre

- PTFE *Polytétrafluoroéthylène* (Teflon®)
 - En deçà de 500°
 - aérosol microparticulaire mal défini
 - responsable de la fièvre des polymères (décrite en 1950)
 - attention aux cigarettes dans la poche!
 - Au-delà de 500°
 - dérivés fluorés gazeux
 - responsables d'OAP
-


Dégradation thermique lors de la mise en œuvre

- Polyméthacrylate de méthyle
 - Dès 180° libération massive de monomère
 - Asthme : tableau n°82
 - Cas de l'anesthésiste bricoleur (Burgess 1982)
 - Urticaire (Osnos 1992)



Dégradation thermique lors de la mise en œuvre

■ Polyuréthanes

- Le plus souvent mise en œuvre à froid
  pas de souci
- À partir de 150° libération de monomère, acides, aldéhydes
 - usinage ou thermodécoupage de résine
 - risque d'asthme
- Au-delà de 500° (incendie)
 - libération d'HCN
 - rôle des retardateurs de combustion

Décomposition thermique

- Surchauffe PVC
 - HCl
 - ⇒ risque de syndrome de Brooks
 - phtalates
 - Surchauffe d'autres thermoplastiques
 - Aldéhydes
 - ⇒ Risque de bronchospasme
-