

Estimation du potentiel cancérogène des huiles minérales entières dans l'industrie du décolletage

Journée technique du CETIM à Cluses, 9 décembre 2021

Jean-Sébastien Barbotin, toxicologue

Groupe de travail de toxicologie du SIST Arve Mont Blanc

Sommaire

- Genèse de l'étude collective
- Matériels
- Méthodes
 - Echantillonnage
 - Chimie analytique
 - BaP traceur des HAP (1 seul HAP)
 - Approche FET (plusieurs HAP)
- Synthèse des résultats
 - BaP traceur des HAP
 - Approche FET
 - Focus sur 4 HAP
 - Corrélation avec 3 HAP
- Conclusion et perspectives

BaP : Benzo[a]pyrène

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

FET : Facteurs d'équivalence toxique

Genèse de l'étude collective

- 2007 - Participation des entreprises du décolletage à l'étude interprofessionnelle sur les HAP (dans les brouillards d'huile) - CHU de Grenoble
- 2010 - Recherche de partenaires dans le cadre du PRST2 Rhône-Alpes pour étudier les HAP dans l'huile et développement des études sur les aérosols de fluides d'usinage
- 2014 - Financement de l'étude 50 % SMST Dauphiné-Savoie, 50 % SIST AMB
- 2015 - Campagnes de prélèvements des huiles et communications des résultats HAP aux entreprises
- 2016 - Communications des résultats à SMST Dauphiné-Savoie, CARSAT, INRS
- 2018 - Publication de l'étude dans les Archives des maladies professionnelles et de l'environnement

Matériels de prélèvement

- Flacons
 - 60 mL en verre transparent pour système DIONEX ASE 200
 - Bouchons à visser et septa Téflon/Silicone
 - Prénettoyés et prêts à l'emploi pour l'analyse de composés organiques volatils (VOA-VOCs)
 - Nettoyés selon les exigences de l'EPA (protocole B)
 - Fournis par RESTEK France
 - 2 lots de 72 flacons
 - Référence 26121



Standard Operating Procedures

For the Cleaning of Glass and Plastic Containers

- ✓ **Wash Containers in Laboratory Grade Biodegradable, Non-phosphate Detergent**
- ✓ **Rinse with ASTM Type I De-ionized Water**
- ✓ **Oven Dry**
- ✓ **Assemble in Contaminate-free Environment**
- ✓ **Label Exterior of Each Case with Lot Number**

Méthodes - Echantillonnage

- Stratégie d'échantillonnage :
 - 99 échantillons d'huile minérale entière et en cours d'utilisation
 - 1 échantillon par entreprise en règle générale
 - Prélèvements à un instant t (peu importe les phases d'enrichissement en HAP ou de purge des huiles)
 - 1 blanc de flaconnage
- Fiche de prélèvement - exemple d'informations demandées/recueillies :
 - Atelier
 - N° de machine
 - Type de machine et vitesse de rotation
 - Type d'alimentation d'huile
 - Nom de l'huile et son fournisseur
 - Date de dernière purge complète
 - Date de dernier appoint en huile neuve
 - Volume d'huile renouvelée
 - Volume de la cuve de la centrale hydraulique
 - Pourcentage d'huile neuve ajoutée
 - Couleur de l'huile

Méthodes - Echantillonnage

- Quantité par échantillon :
 - 60 mL
- Préleveurs :
 - Médecins du travail
 - 1 infirmière
 - 2 techniciens
 - 1 toxicologue
- Recueil et analyse des FDS des huiles de coupe
 - 1 médecin du travail

Méthodes - Chimie analytique

- Laboratoire d'analyse : INERIS
- Tarifs des analyses (2015) :
 - 1^{er} échantillon : 540 € HT
 - 2^{ème} au 10^{ème} : 240 € HT
 - A partir du 11^{ème} : 130 € HT
- Méthode d'analyse n° 1654, révision A (1992), de l'US EPA :
 - « PAH content of Oil by HPLC/UV »
 - Extraction liquide/liquide :
 - Dilution : 1 g d'huile pure + qsp 10 mL d'acétonitrile
 - Chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec double détection :
 - Barrettes de diodes/fluorimétrique
 - 16 HAP : Naph, Acen, Fluo, Phe, Ant, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, Flua, Bjf, IP

Méthodes - Chimie analytique

- Résultats bruts :
 - Sans tenir compte du taux de récupération, ni du blanc de flaconnage
- Taux de récupération :
 - Un échantillon d'huile dopé avec une solution de concentration connue en HAP
- Blanc de flaconnage :
 - Analyse d'un flacon vide
- Limite de quantification (LQ) :
 - 10 µg/kg : 16 HAP dont BaP
 - 200 µg/kg : chrysène (Chr)
 - Niveau de concentration le plus bas de la droite d'étalonnage

Méthodes - BaP traceur des HAP

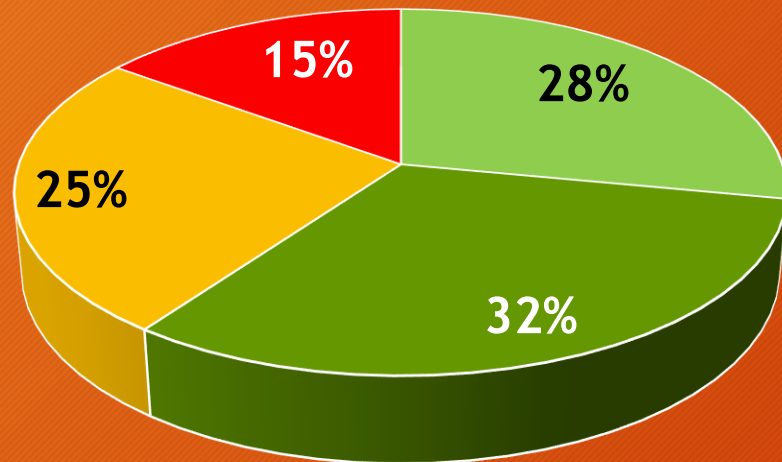
- Comparaison des résultats BaP aux seuils INRS
 - Valeur seuil BaP : 100 µg/kg d'huile
 - Pour les huiles en cours d'utilisation
 - Valeur seuil BaP : 20-30 µg/kg d'huile
 - Pour les huiles neuves
- Comparaison à la limite de quantification
 - LQ : 10 µg/kg
- 4 fourchettes :
 - BaP < 10 µg/kg
 - 10 < BaP < 30 µg/kg
 - 30 < BaP < 100 µg/kg
 - BaP > 100 µg/kg

Méthodes - Approche par FET

- Table de facteurs d'équivalence toxique (FET) :
 - Table FET INERIS
 - Estimation du potentiel cancérigène des HAP
 - HAP référence : BaP → FET(BaP) = 1
 - FET(DahA) = 1
 - Total BaP_{eq} = $\sum(\text{FET}_i \times \text{HAP}_i)$
 - Appliquée à la voie orale
- Approche utilisée en santé au travail :
 - Exposition par inhalation
 - Diverses activités professionnelles (TP...)
- 7 HAP classés cancérigènes 1B :
 - BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, B_jF
- Comparaison du Total BaP_{eq} aux valeurs seuils du BaP

HAP	FET INERIS
Acen	0,001
Acy	0,001
Ant	0,01
BaA	0,1
BaP	1
BbF	0,1
BghiP	0,01
BkF	0,1
Chr	0,01
Cor	0,001
CcdP	0,1
DacA	0,1
DahA	1
Flua	0,001
Fluo	0,001
IP	0,1
Naph	0,001
Phe	0,001
Pyr	0,001

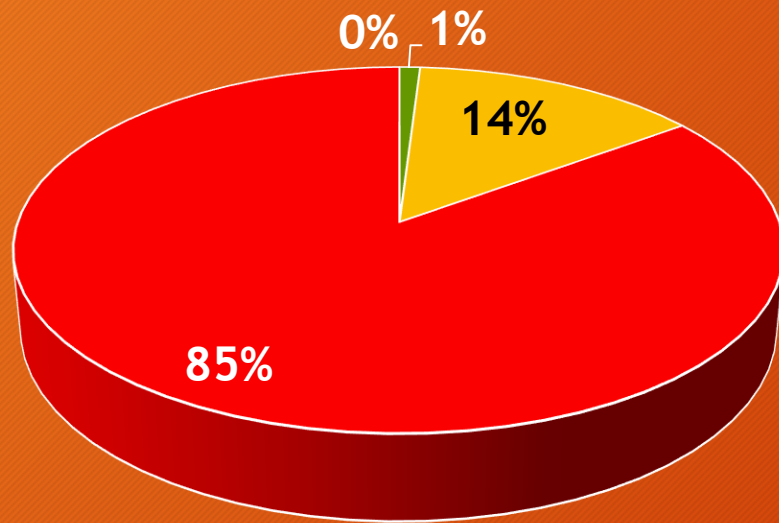
Synthèse des résultats - BaP traceur des HAP



- BaP < 10 µg/kg
- 10 ≤ BaP < 30 µg/kg
- 30 ≤ Total BaPeq ≤ 100 µg/kg
- BaP > 100 µg/kg

- Dépassement du seuil de 100 µg/kg :
 - 15 % des huiles en cours d'utilisation
- En dessous du seuil de 100 µg/kg :
 - 85 % des huiles en cours d'utilisation
- En dessous du seuil des huiles neuves :
 - 60 % des huiles en cours d'utilisation
- En dessous de la LQ de 10 µg/kg :
 - 28 % des huiles en cours d'utilisation
- Entre 30 et 100 µg/kg :
 - 25 % des huiles en cours d'utilisation

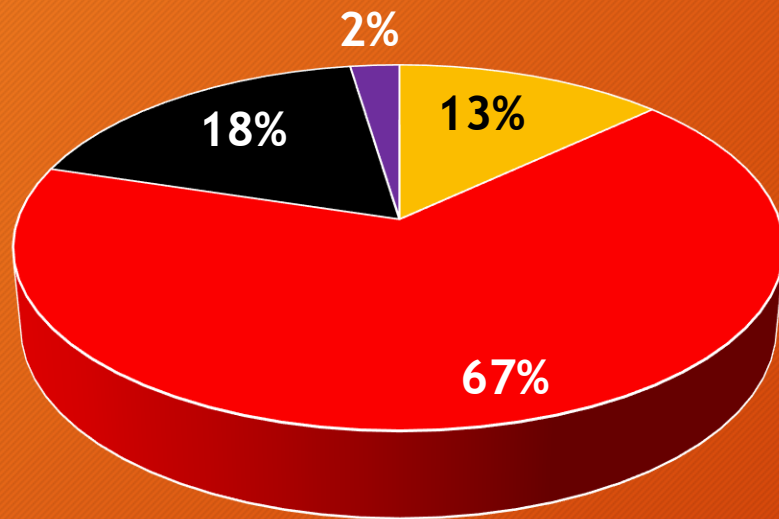
Synthèse des résultats - Approche FET



- Total BaPeq < 10 µg/kg
- 10 ≤ Total BaPeq < 30 µg/kg
- 30 ≤ Total BaPeq ≤ 100 µg/kg
- Total BaPeq > 100 µg/kg

- Dépassement du seuil de 100 µg/kg :
 - 85 % des huiles en cours d'utilisation
- En dessous du seuil de 100 µg/kg :
 - 15 % des huiles en cours d'utilisation
- En dessous du seuil des huiles neuves :
 - 1 % des huiles en cours d'utilisation
- Entre 30 et 100 µg/kg :
 - 14 % des huiles en cours d'utilisation

Synthèse des résultats - Focus sur 4 HAP



■ 0,1*BaA > 100 µg/kg

■ 0,1*BbF > 100 µg/kg

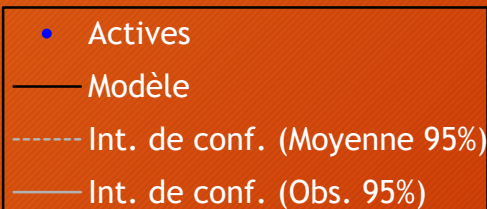
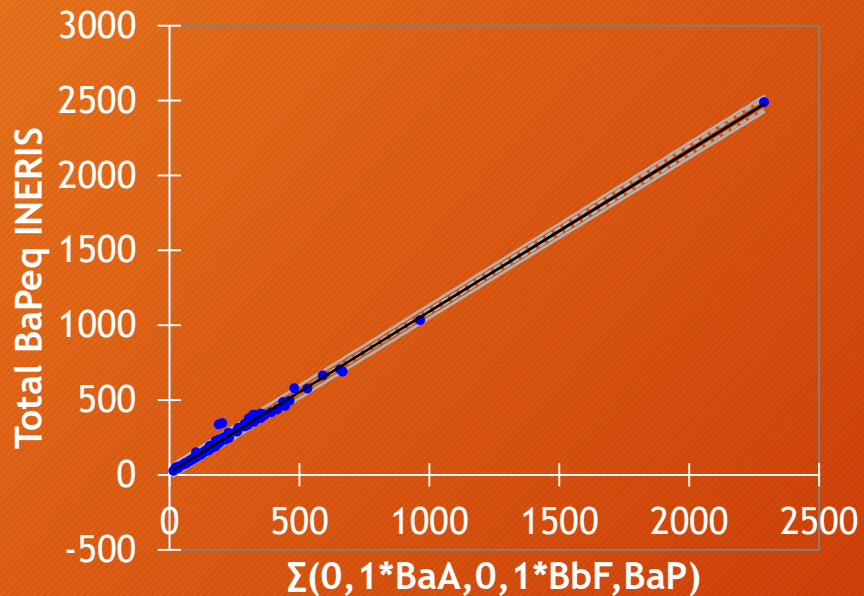
■ BaP > 100 µg/kg

■ DahA > 100 µg/kg

- Dépassement du seuil de 100 µg/kg par Total BaPeq :
 - 85 % des huiles en cours d'utilisation
- Dépassement du seuil de 100 µg/kg par 0,1*BbF :
 - 67 % des huiles ayant Total BaPeq > 100 µg/kg
- Dépassement du seuil de 100 µg/kg par BaP :
 - 18 % des huiles ayant Total BaPeq > 100 µg/kg
- Dépassement du seuil de 100 µg/kg par 0,1*BaA :
 - 13 % des huiles ayant Total BaPeq > 100 µg/kg
- Dépassement du seuil de 100 µg/kg par DahA :
 - 2 % des huiles ayant Total BaPeq > 100 µg/kg

Synthèse des résultats - Corrélation avec 3 HAP

Régression de Total BaPeq INERIS par
 $\Sigma(0,1*\text{BaA},0,1*\text{BbF},\text{BaP})$ ($R^2=0,994$)



- Régression linéaire :
 - Du Total BaPeq par la somme des 3 HAP $0,1*\text{BaA}$, $0,1*\text{BbF}$, BaP
 - Coefficient de détermination : $0,994$
 - Corrélation significative entre les 3 HAP et le Total BaPeq

Conclusion et perspectives

- 15 % des huiles, BaP > 100 µg/kg → potentiel cancérogène faible
- 85 % des huiles, Total BaP_{eq} > 100 µg/kg → potentiel cancérogène élevé

- BaP : unique traceur des HAP dans l'huile de coupe ?
- Potentiel cancérogène sous-estimé avec le BaP ?
- Limites du modèle FET ?

- Recommandations et perspectives :
 - Contrôler annuellement la teneur des HAP dans les huiles en cours d'utilisation
 - Surveiller en plus du BaP, 2 autres HAP : BbF et BaA
 - Déterminer des valeurs seuils dans l'huile pour ces 2 HAP
 - Analyser la teneur des HAP dans les huiles neuves
 - Publier une étude sur l'estimation de l'excès de risque de cancer