

# 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<sup>er</sup> échantillon : 540 € HT
  - 2<sup>ème</sup> au 10<sup>ème</sup> : 240 € HT
  - A partir du 11<sup>ème</sup> : 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

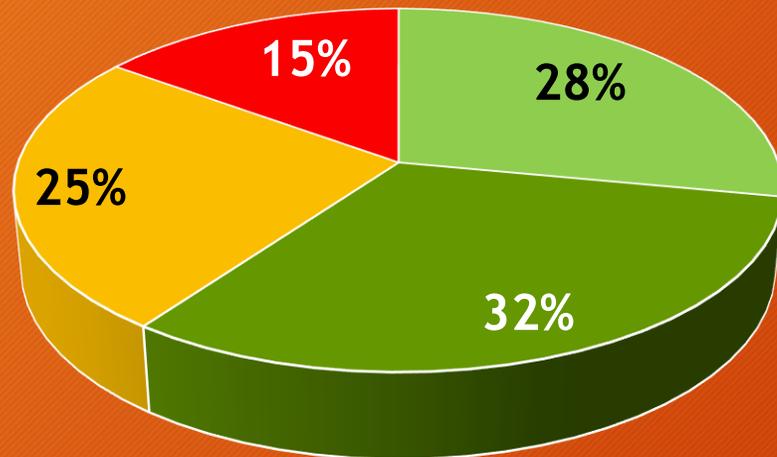
- Comparaison des résultats BaP aux seuils INRS
  - Valeur seuil BaP : 100 µg/kg d'huile
    - Pour les huiles en cours d'utilisation
  - Valeur seuil BaP : 20-30 µg/kg d'huile
    - Pour les huiles neuves
- Comparaison à la limite de quantification
  - LQ : 10 µg/kg
- 4 fourchettes :
  - BaP < 10 µg/kg
  - 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<sub>eq</sub> =  $\sum(\text{FET}_i \times \text{HAP}_i)$
  - 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<sub>j</sub>F
- Comparaison du Total BaP<sub>eq</sub> aux valeurs seuils du BaP

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

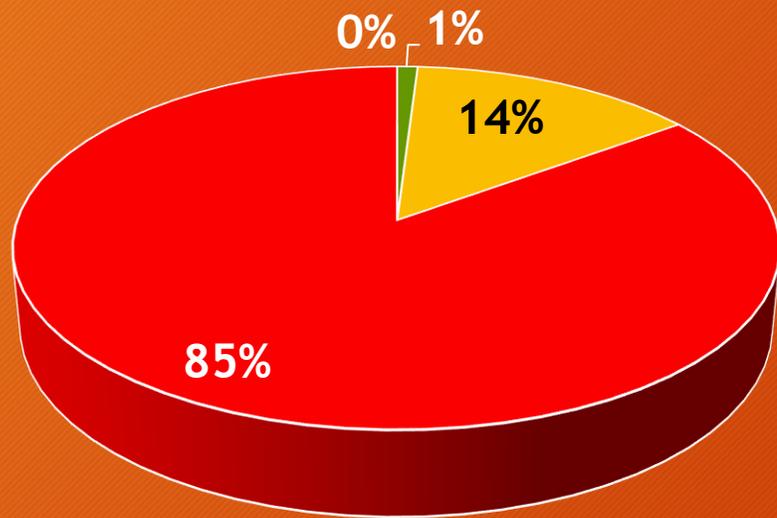
# Synthèse des résultats - BaP traceur des HAP



- 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

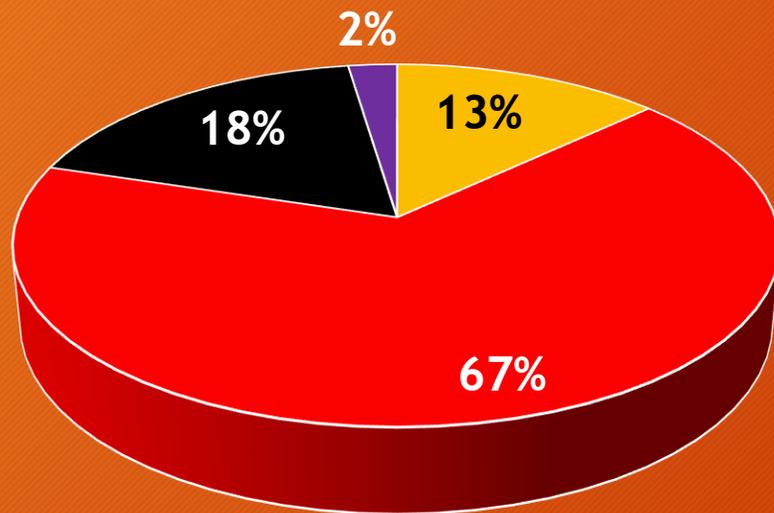
# Synthèse des résultats - Approche FET



- 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

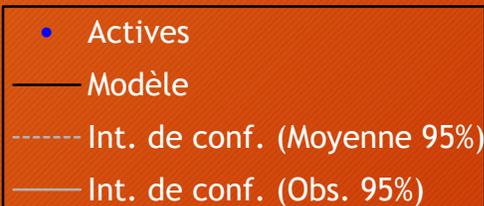
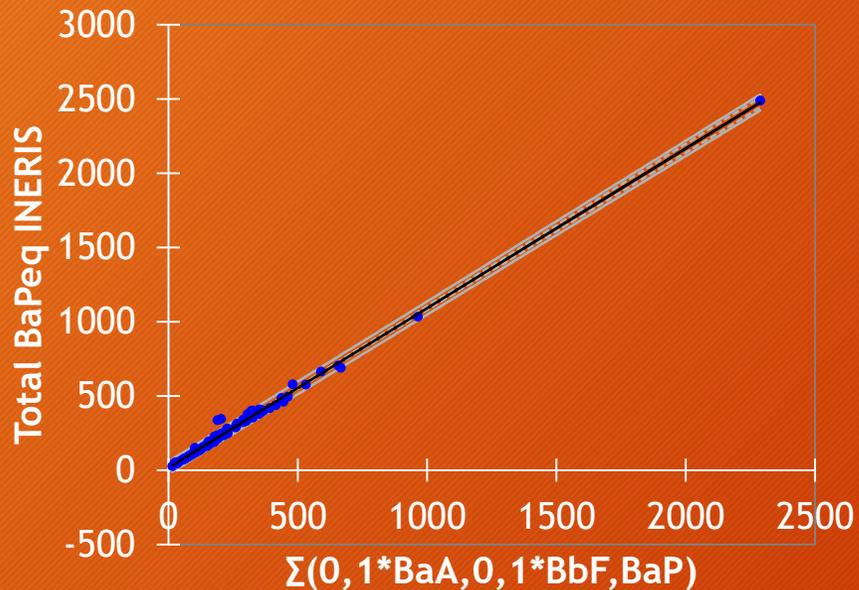
■ BaP > 100 µg/kg

■ 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  $0,1*\text{BaA}$ ,  $0,1*\text{BbF}$ ,  $\text{BaP}$
  - 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<sub>eq</sub> > 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