

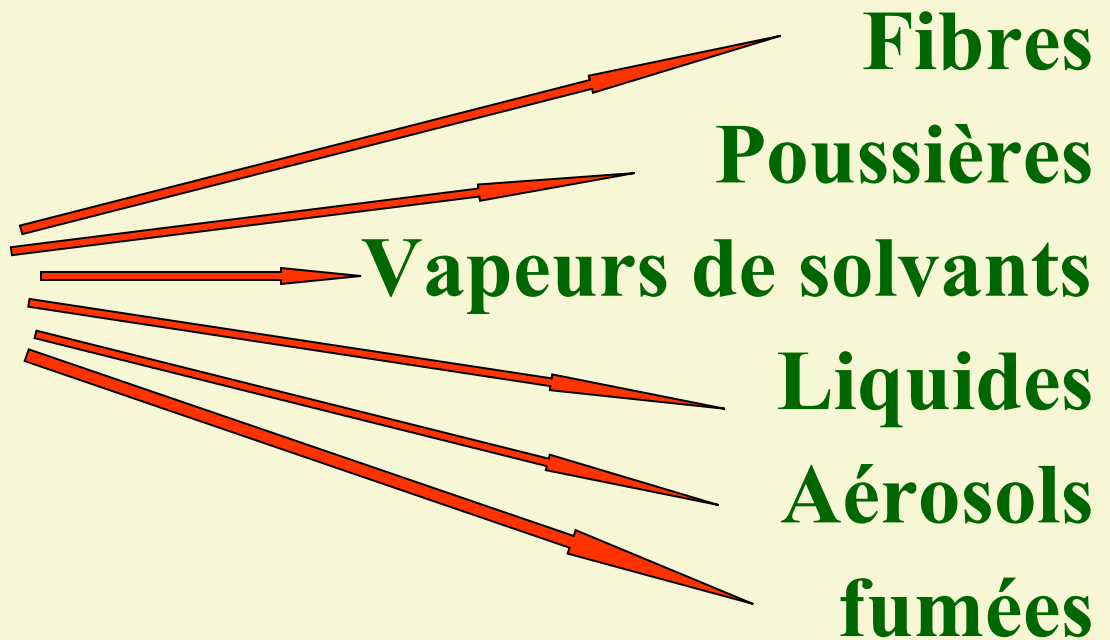
# **Applications de la Biométrie au domaine de la plasturgie**

*Anne Nicolas-Toxilabo-20 mai 2005*

# Origine des Risques Toxiques

- Production de polymères
- Mise en œuvre
- Combustion: thermo-décomposition

**Expositions**



# Biométrie applicable aux poussières

éléments métalliques , organo-métalliques

- Pigments:

Sulfur de Cd,

Chromates de Pb

Aluminates de Co

- Stabilisants:

Sels d'acides gras ou organiques,  
naphténate, stéarate de Plomb

- Catalyseurs de polymérisation:  $\text{BF}_3$

# **Biométrie applicable aux solvants**

## **Vapeurs émises par les solvants**

- ✓ **supports des résines**
- ✓ **véhicules des colles, vernis, peintures**
- ✓ **diluants des résines**
- ✓ **produits de nettoyage**

## **Familles chimiques:**

- ✓ **alcools , cétones,**
- ✓ **éthers de glycols,**
- ✓ **aromatiques, naphthalènes hydrotraités**
- ✓ **Solvants chlorés...**

# **Biométrieologie applicable aux solvants**

- **Tous les solvants n'ont pas d'IBE**
- **Certains ont plusieurs IBE:**  
**solvants dans sang, dans les urines,**  
**métabolites dans les urines**

## **Biométrieologie applicable aux additifs**

**durcisseur: MDA**

**agent curant : MOCA**

# Principes de biométrie

## ➤ Marqueur biologique

- adapté à l'exposition
- validé: IBE, BAT/DFG, BEI/ACGIH
- prélevé au bon moment

## ➤ Exceptions au principe de validation

- suspicion d'intoxication aiguë
- vérification de l'efficacité de protections respiratoires

# **Pertinence de la Biométrie**

- **Biométrie secondaire à métrologie d'ambiance**
- **Biométrie plus pertinente que métrologie d'ambiance**
- **Biométrie inappropriée**

# Métrologie d'atmosphère/Biométrie

**Evaluation atmosphérique préalable à la biométrie:**

- **Caractérisation de pollution/COV**
- **Exposition à plusieurs solvants**



**Biométrie adaptée à l'exposition?**

**Choix de l'indicateur approprié.**



# Cas 1: application de colle au pistolet

- Poste d'encollage stratifié
- Exposition 7 heures
- Pulvérisation 18 à 20 litres de colle

## FDS

✓ acétone 30-40 %

✓ butanone < 6%

✓ hydrocarbures C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> \*

non aromatiques 30-50 %

hexane < 1,5%

# Cas 1: application de colle au pistolet

## Biométrie

- Absence d'I.B.E pour mélange d' hydrocarbures  
heptane :hydrocarbure utilisé comme marqueur  
biologique
- Mise en évidence dans le sang  
➔ sensibilisation au port des protections respiratoires

Solvants sanguins	Acétone mg/L	M.E.C. mg/L	Heptane µg/L
Salariée 1	24	0,4	21
Salariée 2	30	0,4	23

# Elaborer une fiche d'activité

**Nom:**

**Prénom:**

**Date de naissance:**

**Activité du jour**

**Activité de la veille**

**Activité habituelle**

**Quantité manipulée**

**Durée de manipulation**

**Heures début de tâche:**

**fin de tâche:**

**Heure du prélèvement**

**Protection respiratoire**

**Protection cutanée-nature:**

**neuve usagée**

**Ventilation - nature:**

**- date de maintenance**

# Cas 1 : intérêt de la fiche d'activité

## ➤ Poste de 7 h.: influence du port du masque

		Styrène air mg/m <sup>3</sup>	Métabolites urin.:AMP (mg/g créat.)
<b>Poste 1</b>	Masque 3 h.	393	874
	Masque 0	325	2116
<b>Poste 2 moulage</b>	Masque 7 h.	290	744
	Masque 1 h.	313	1039
<b>Poste 3</b>	Masque 3 h.	293	526
	Masque 0	182	1271

## **Cas 2: atelier de polyester**

### **Evaluation du risque styrène 2 années successives: 2004 & 2005**

- **Dosages atmosphériques/badges à diffusion passive**
- **Dosages des métabolites urinaires/ Acides mandéliques & phénylglyoxyliques (AMP)**
- **Port de masque respiratoire durant 1 à 7 heures selon les phases de travail et selon les opérateurs**

## Cas 2: atelier de polyester

**2005 modifications non validées de l'atelier et de la ventilation → niveau de pollution X 2**

	<b>2004</b>	<b>2005</b>
<b>Styrène Atmosphérique (mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>80 à 184</b> <i>37,2 à 85,6 % VME</i>	<b>182 à 424</b> <i>85 à 197 % VME</i>
<b>Acide Mandélique &amp; Acide phénylglyoxylique Urinaires (mg/g créat)</b>	<b>524 à 1678</b> <i>50 à 160 % IBE</i>	<b>1246 à 2116</b> <i>120 à 200 % IBE</i>

## **Cas 3: exposition au styrène**

**Réhabilitation d'un réseau de canalisations  
de 50 m. par 2 opérateurs:**

- **Opérateur chemisage partiel**
- **Poste fixe dans camion table de préparation  
résine + fibres  $\approx$  50% du temps confinement**
- **Opérateur chemisage continu  
Préimprégnés protégés par polyane (PE)**

## Cas 3: exposition au styrène

	<b>Styrène Atmosphérique (mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Métabolites urinaires (mg/g créat.)</b>	
<b>Chemisage continu Opérateur (13/04)</b>	<b>34</b>	<b>N.D. &lt; 3</b> avant poste <b>50,5</b> fin poste	
<b>Poste fixe (14/04)</b>	<b>1</b>	<b>15,8</b> avant poste <b>-</b>	
<b>Poste fixe dans Camion (12/04)</b>	<b>59</b>	<b>7,7</b> avant poste <b>36,5</b> fin poste	<b>Masque 0</b>
<b>Chemisage partiel Opérateur (14/04)</b>	<b>56</b>	<b>20,2</b> avant poste <b>53,3</b> fin poste	<b>Masque +</b>



# Biométrie spécifique

➤ **Exposition aux pigments, stabilisants minéraux**  
**ex: stéarate de Pb → plombémie**

➤ **Exposition aux composés à pénétration cutanée majeure**

**ex: Diméthylformamide DMF**

**Diméthylacétamide DMA**

**Diaminodiphénylméthane MDA**

**Méthylène bis Chloraniline MOCA**

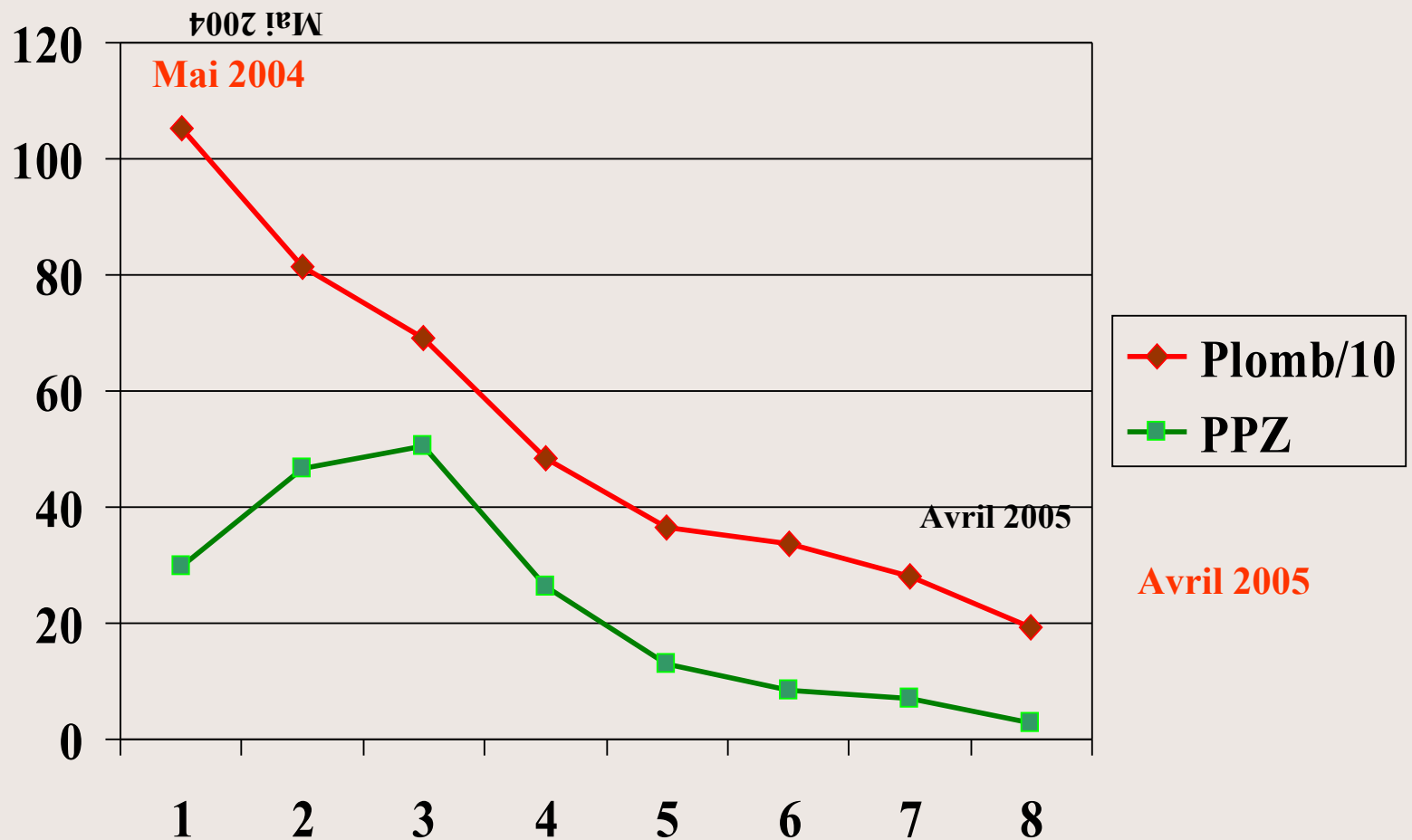
# Cas 1: exposition au stéarate de Plomb

poste de pesée des additifs

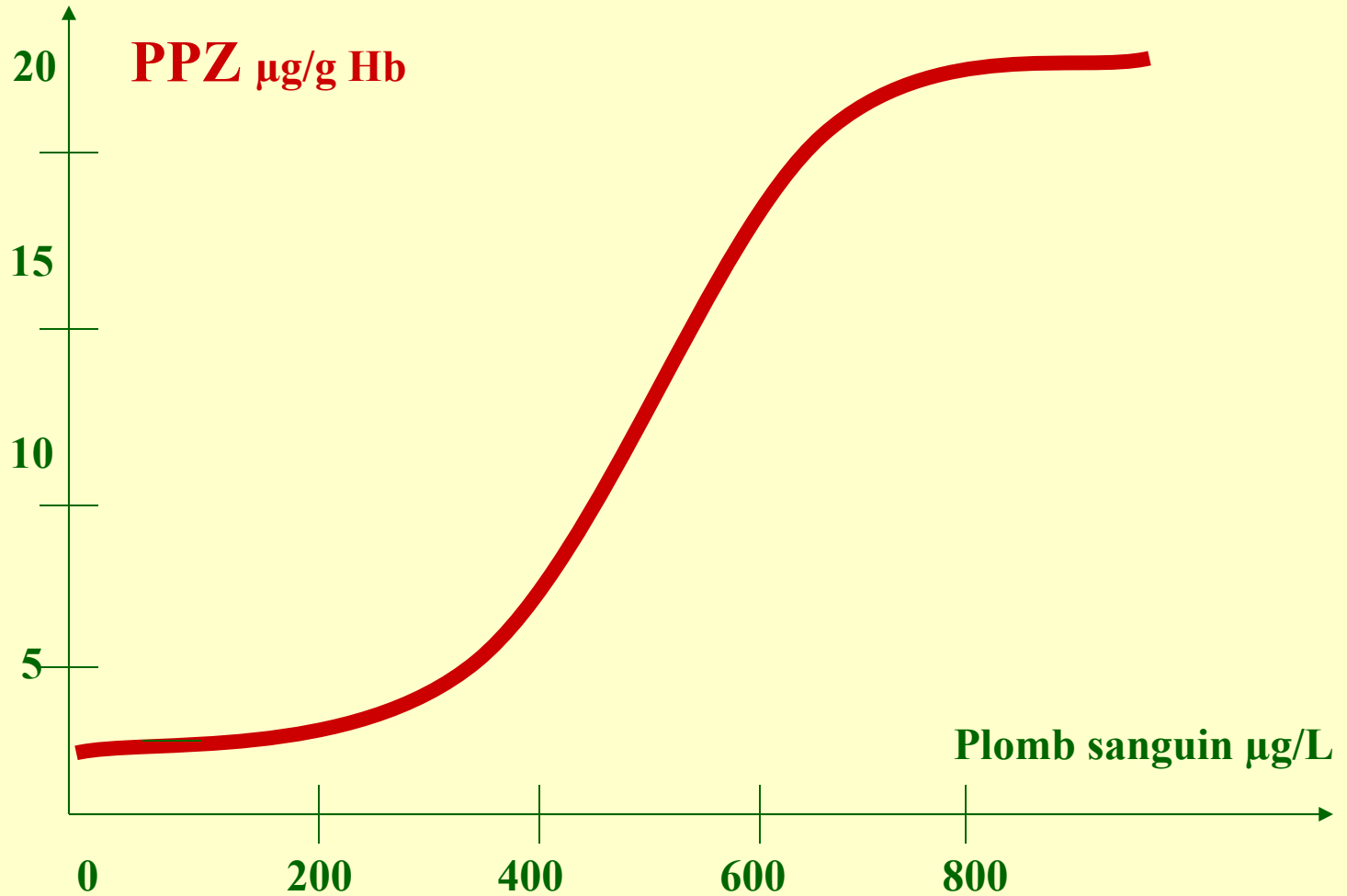
installation d'une surcharge en Pb en 6 semaines

Date	N°	Pb ( $\mu\text{g/L}$ )	PPZ ( $\mu\text{g/g Hb}$ )
12/05/04	1	1054	30
08/06/04	2	813	46.8
12/07/04	3	692	50.5
20/09/04	4	483	26.4
27/10/04	5	365	13
25/11/04	6	337	8.5
22/12/04	7	279	7.1
13/04/05	8	193	2.8

# Cas 1: exposition au stéarate de Plomb



# Evolution de la PPZ suivant la Plombémie



# Exposition au Diméthylformamide (DMF)

➤ Solvant dans fabrication des fibres acryliques, cuirs synthétiques

Solvant de résines, acryliques, vinyliques, polyuréthannes

➤ Métabolite majeur (> 50%): N-OHméthylN-méthylformamide

➤ Intérêt de la biométrie:  
Pénétration cutanée+++

# Indicateur biologique du DMF

**Dosage urinaire du N-méthylformamide F.P.**

**ACGIH: TLV=10 ppm → BEI: 40 mg/g créat.**

**DFG: MAK=10 ppm → BAT: 15 mg/L**

## **Cas 2: exposition au DMF fabrication de fils**

**DMF solvant d'une résine imprégnant des cordages**

**=> fils imprégnés, étirés, chauffés**

**Interventions +++ dans fours verticaux**

<b>salariée</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>NMF urinaire mg/L</b>	<b>16.5</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>35</b>

# Exposition au Diméthylacétamide (DMA)

Solvant lors de synthèse de polymères acryliques

Pénétration cutanée

Accumulation possible durant semaine

$\frac{1}{2}$  vie d'élimination = 9 +/- 4 heures

Dosage urinaire N-méthylacétamide F.P/F.S.

TLV/ACGIH }  
MAK/DFG } = 36 mg/m<sup>3</sup> 10 ppm



DFG /BAT 2004: 30 mg/g créat.



# Exposition au Méthylène dianiline (MDA= DDM)

➤ **Durcisseur de résines époxydiques**

➤ **Pénétration cutanée +++**

**½ vie d'élimination variable selon voie  
majeure de pénétration: FP ou FP + 12 heures**

**➔ Tenir compte des conditions d'exposition**

➤ **Métabolite majeur: MDA monoacétylée**

**➔ Dosage urinaire de MDA totale**

**IBE/inrs: 50 µg/L**

# **Exposition au Méthylène Diphenyl Isocyanate (MDI)**

- **Monomère des polyisocyanates**
  - **Pénétration cutanée**
  - **Hydrolysé dans l'organisme en MDA**
- Dosage urinaire de la MDA totale F.P.  
BAT /DFG: 10 µg/g créat**

# Cas 1: exposition à la Méthylène dianiline

- Pulvérisation de résine époxydique isolation intérieure de citerne
- Chantier mobile
- 2 opérateurs
- MDA urinaire fin d'exposition, fin de poste:

**Opérateur 1: 479  $\mu\text{g/g}$  créat. (804  $\mu\text{g/L}$ )**

**Opérateur 2: 532  $\mu\text{g/g}$  créat. (1340  $\mu\text{g/L}$ )**

**IBE/inrs: 50  $\mu\text{g/L}$**

## Cas 2: exposition à la Méthylène dianiline

- Connexion d'un camion citerne de MDA
- Canalisations protégées par couvertures chauffantes
- Phases courtes d'exposition:  
montage, démontage, interventions ponctuelles  
➔ Recueil urinaire entre 1 & 2 heures après fin de tâche
- Dosages urinaires 2003 , 11 à 44  $\mu\text{g/L}$
- M.e.e contaminations surfaciques : tuyaux outils, téléphone...
- 2005: 99 % des dosages urinaires < limite de détection

## Cas 3: exposition à la Méthylène dianiline

- Réparations de pièces aéronautiques:
- Préparation et chauffage sous hotte du durcisseur  
1 opérateur affecté à ce type de réparation ponctuelle
- 3 dosages urinaires de MDA à 3 mois d'intervalle :
  - Mars : 196  $\mu\text{g/g}$  créat. soit 267  $\mu\text{g/L}$  \*
  - Juin : 13  $\mu\text{g/g}$  créat. soit 25  $\mu\text{g/L}$
  - Août : non décelé, < 5  $\mu\text{g/L}$

\*Prélèvement surfacique m.e.e . pollution

91  $\mu\text{g/m}^2$  MDA sur plan de travail

# Limites de la Biométrie

## Existence d'une élimination urin.physiologique

### ➤ Cas de solvants

Acétone  $\leq 2$  mg/L (IBE:80 & 50 mg/L)

Méthanol  $\leq 2$  mg/L (IBE:30 mg/L)

Phénol  $\leq 30$  mg/L (IBE:250 mg/L)

Acide hippurique (toluène)  $\leq 800$  mg/g créat.

➔ Intérêt éventuel dosages début & fin de poste

### ➤ Cas de monomère:

Acide formique (formaldéhyde & méthanol)

# Formaldéhyde: origine du risque

**50% de production utilisée pour fabrication de résines thermodurcissables:**

- **phénol-formol**
- **urée-formol**
- **mélamine-formol**

**➔ produits d'adhésion panneaux de particules, de fibres de verre**

**=> Risques +++ zones de stockage**

**décomposition thermique**

# Exposition au formaldéhyde

## Formaldéhyde métabolisé en acide formique

- **Métabolite des acides aminés, bases puriques et pyrimidiques**
  - ➔ **élimination physiologique urinaire  $\approx 30$  mg/L**
- **Acide formique , métabolite du méthanol**



# Exposition au formaldéhyde

- Exposition au formaldéhyde  $\approx 1$  ppm/8h
  - ➔ x 3 à 7 le taux d'acide formique urinaire
- Exposition  $< 0,5$  ppm / intermittence
  - ➔ pas de différence significative des taux urinaires d'acide formique entre début et fin de poste

**Conclusion: marqueur biologique à utiliser lors des expositions élevées**