

# **Mesurage de l'exposition aux N-nitrosamines lors de la vulcanisation du caoutchouc**

## **Une campagne**

**Steve Vandavelde, Nico Geiregat, Lisianne Parisis et Roger Grosjean**

**Laboratoire de toxicologie industrielle  
SPF Emploi, Travail et Concertation Sociale  
WTC III  
Avenue Simon Bolivar 30 Boîte 6  
1000 Bruxelles**

**Août 2008**

## 1. Introduction

Les N-nitrosamines sont des produits de réaction entre une substance contenant de l'azote et l'acide nitreux ou des nitrites. Lorsque la substance contenant l'azote est une amine secondaire des nitrosamines relativement thermostables et volatiles se forment.

Les N-nitrosamines sont des substances cancérigènes organotropiques connues chez l'animal. (organotropiques = spécifiques pour un organe, ayant une préférence pour certain tissus ou organes).

Les N-nitrosamines peuvent provoquer le cancer auprès de l'animal dans différents organes comme indiqué dans le tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1: Organes cible pour N-nitrosamines différents dans différentes espèces d'animaux (D'après Magee et Barnes (1967))<sup>1</sup>.

N-nitrosamine	Animal	Organe cible
N-Diméthylnitrosamine	Rat Hamster	Rein Foie
N- Dibutylnitrosamine	Rat Souris	Vessie Vessie
N-nitrosopipéridine	Rat Hamster	Oséophage Poumon
N-nitrosomorpholine	Rat Hamster	Foie Poumon
N-nitrosopipérazine	Souris Rat	Poumon Oséophage
N-nitrosobutyléthylamine	Souris Rat	Estomac Oséophage

Pour la classification des N-nitrosamines voir l'annexe 1.

Il y a beaucoup d'intérêt pour les N-nitrosamines pour leur présence possible dans les denrées alimentaires (charcuterie, produits de réaction d'aliments riches en protéines avec des nitrites), boissons (la bière : fortement dans l'actualité dans les années 1980).

Les N-nitrosamines se présentent dans des concentrations importantes dans la fumée de cigarettes, dans des concentrations plus faibles dans les eaux usés et de surface.

De nombreux processus industriels peuvent libérer des N-nitrosamines.

La vulcanisation en est le plus connu.

<sup>1</sup> Nitrosamines Toxicology and Microbiology Ed. M.J Hill VCH Ellis Horwood (1988)

Dans les années 90 du siècle précédent il y avait beaucoup d'attention pour les liquides d'usinage pour le travail sur les métaux où des nitrosamines peuvent s'y former. Il s'agit en général de nitrosamines non-volatiles. Elles peuvent être présentes dans les gouttelettes très fines dans des brouillards et peuvent se retrouver dans la zone respiratoire.

La vulcanisation est le processus durant lequel le caoutchouc (le caoutchouc naturel, différentes sortes de caoutchouc synthétiques) éventuellement après l'ajout d'autres polymères, obtient les propriétés physiques et chimiques voulues. Le caoutchouc est mélangé avec des adjuvants qui apportent notamment la structure tridimensionnelle désirée (qui détermine le degré de souplesse), la résistance aux produits chimiques, l'usure, la lumière du soleil, la chaleur.

Le mélange avec ces ajouts se fait à température élevée en utilisant par exemple un lamineur chauffé.

Après un nombre de phases intermédiaires les objets reçoivent leur forme définitive à haute température : pneus, conduites, rubans, joints, ....

Dans l'annexe II Chapitre II du Titre V du Codex sur le Bien-être au Travail se trouve un nombre de procédés qui déterminent le champ d'application des dispositions concernant l'exposition aux agents cancérigènes sur le lieu de travail :

« 5.Travaux susceptibles de dégager des nitrosamines:

1° vulcanisation d'articles techniques en caoutchouc et de pneus ainsi que les procédés consécutifs (y compris le stockage), à moins que des mesurages démontrent que la concentration de nitrosamines en l'air est inférieure à 1 µg par m<sup>3</sup>. »

La campagne avait comme but de déterminer l'exposition aux nitrosamines dans un nombre d'entreprises durant des activités représentatives.

Les mesurages ont débuté durant le printemps 2001 et ont pris fin durant le printemps 2008.

Il y a eu une interruption de plus de deux ans et demi à cause du départ d'un membre du personnel et la formation d'un nouveau titulaire pour cette technique.

Au total des mesurages ont été effectués dans 15 entreprises.

Il est à noter que depuis lors 3 sièges ont été fermés, une entreprise n'est plus qu'utilisée pour l'entreposage et que dans deux entreprises une importante réduction du personnel a eu lieu.

Les entreprises ont été sélectionnées par les directions régionales de la direction générale du contrôle du bien-être au travail du Service Public Fédéral Emploi, Travail et Concertation sociale.

Durant la visite préliminaire la liste des substances utilisées a été demandée ainsi que les rapports des mesurages de l'exposition déjà effectués. A quelques exceptions près, il s'est avéré que de tels mesurages n'avaient jamais été effectués. Une explication souvent entendue est qu'aucun laboratoire en Belgique ne serait capable d'effectuer de tels mesurages.

L'absence de l'évaluation de l'exposition au moyen de mesurages s'avère être un phénomène constant. La même expérience a été faite durant les campagnes précédentes comme les fumées de soudure et le styrène.

Les mesurages de l'exposition ne font clairement pas partie de la culture du bien-être au travail en Belgique.

Pourtant l'article 20 du Chapitre I du Titre V du Codex sur le Bien-être au Travail stipule:

« A moins qu'il ne démontre clairement par d'autres moyens d'évaluation que, conformément à l'article 18, il est parvenu à assurer une prévention et une protection des travailleurs optimales, l'employeur procède, de façon régulière et lors de tout changement intervenant dans les conditions susceptibles d'avoir des répercussions sur l'exposition des travailleurs aux agents chimiques, aux mesurages des agents chimiques pouvant présenter des risques pour la santé des travailleurs sur le lieu de travail qui s'avèrent nécessaires, notamment en fonction des valeurs limites d'exposition professionnelle. »

Il n'est pas clair comment dans ces cas l'employeur pourrait démontrer que les travailleurs sont protégés de façon suffisante sans mesurages de l'exposition.

Un rapport des mesurages dans chaque entreprise a été transmis à la direction régionale du CBE qui a donné une copie au conseiller en prévention de l'entreprise.

La TRGS 552 N-nitrosamine<sup>2</sup> contient un tableau avec les précurseurs possibles des nitrosamines. Ceci permet de prévoir à quelles nitrosamines l'on pourrait s'attendre lors de l'utilisation des substances du mélange. Le tableau contient également des suggestions d'alternatives pour les substances problématiques.

## **2. Technique de mesurage.**

La détermination des N-nitrosamines est basée sur la méthode 2522 du NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health des USA). Dans cette méthode huit N-nitrosamines ont été déterminées: N-nitrosodiméthylamine (NDMA), N-nitrosométhyléthylamine (NMEA), N-nitrosodiéthylamine (NDMA), N-nitrosodipropylamine (NDPA), N-nitrosodibutylamine (NDBA), N-nitrosopipéridine (NPIP), N-nitrosopyrrolidine (NPYR) et N-nitrosomorpholine (NMOR). Dans la méthode NIOSH l'analyse se fait avec un chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur TEA. (Thermal Energy Analyser). Le détecteur TEA est un détecteur spécifique pour les N-nitrosamines. Vu le prix élevé pour un pareil détecteur nous avons été obligés d'utiliser un détecteur NPD pour les analyses dans le LTI. Un détecteur NPD est un détecteur spécifique pour les composés d'azote et de phosphore. (Un tel détecteur est prescrit par la Environmental Protection Agency EPA des USA pour l'analyse dans les eaux usées, une matrice très complexe).

L'air est aspiré avec un débit connu à travers un tube d'adsorption. Dans la méthode NIOSH on utilise un adsorbant du type Thermosorb/N. Durant les premiers mesurages le LTI a également utilisé ce préleveur. Des problèmes de désorption ont forcé le laboratoire de chercher une alternative. Cette alternative a été trouvée auprès de l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité en France), qui a fourni l'information nécessaire pour la préparation de tubes d'adsorption.

Le tube d'adsorption contient deux parties séparées placées en série. Le premier tube contient de l'acide sulfamique qui évite la formation de N-nitrosamines comme produits de réaction entre des

---

<sup>2</sup> Technische Regeln für Gefahrstoffe 552 à trouver par exemple sur : [http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-552.html\\_\\_nnn=true](http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-552.html__nnn=true)

amines éventuellement présentes et les oxydes d'azote présentes dans l'air aspiré. Le premier tube ne retient pas de N-nitrosamines.

Le deuxième tube contient un mélange de Florisil/acide sulfamique (95/5). C'est ce mélange qui va retenir les N-nitrosamines aspirées. Le tube est comparable à celui décrit dans la Fiche 031/V1 Métropol de l' INRS. Cette fiche décrit d'utiliser uniquement de la Florisil. Monsieur Benoît Oury de l' INRS nous avait conseillé à l'époque l'utilisation de 5 % d'acide sulfamique au deuxième tube.

Le débit de la pompe se situe entre 1,6 et 1,8 L/min et un volume d'environ 250 litres est aspiré.

Après l'échantillonnage le premier tube est enlevé au laboratoire sans être analysé. Le deuxième tube est désorbé avec de l'acétone.

Les solutions obtenues ainsi ont été injectées dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur NPD.

L'identification des N-nitrosamines présentes se fait sur base du temps de rétention des standards injectés. Dans le cas de doute sur l'identité des pics présents, il est fait usage d'une deuxième colonne avec une polarité différente. Dans certains cas un contrôle supplémentaire est effectué par GC-MS (chromatographe en phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse comme détecteur). Dans la plupart des cas, l'utilisation du GC-MS n'était pas possible du fait que la limite de détection pour les N-nitrosamines n'était pas assez faible. La quantification s'effectue avec une courbe de calibration établie à base de standards.

La limite de détection (LD) est déterminée selon la méthode NIOSH:

$$LD = (\text{bruit de fond} + 3 \cdot \sigma)$$

Où le « bruit de fond » est le signal lors de l'injection d'un blanc et « sigma » la déviation standard.

Parfois la concentration du standard le plus faible qui pouvait encore être détectée a été utilisée comme LD. La limite de détection peut varier par analyse, cela dépend de la colonne utilisée, le programme GC, le volume d'air aspiré et la condition du détecteur. La sensibilité du détecteur se détériore en fonction du temps.

Dans des conditions optimales la limite de détection LD est de  $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  avec un volume aspiré de  $0,4 \text{ m}^3$ .



*Photo: système de prélèvement.*

### **3. Résultats**

L'abréviation P signifie échantillonnage personnel, S signifie échantillonnage stationnaire. L'abréviation des noms des N-nitrosamines sont N-nitrosodiméthylamine (NDM), N-nitrosométhyléthylamine (NME), N-nitrosodiéthylamine (NDE), N-nitrosodi-n-propylamine (NDP), N-nitrosodi-n-butylamine (NDB), N-nitrosopipéridine (Npi) en N-nitrosopyrrolidine (Npy).

Un X dans la colonne dans une des N-nitrosamines signifie que la nitrosamine concernée était présente dans l'échantillon avec une concentration inférieure à  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . XX signifie que la concentration individuelle de la nitrosamine dépassait  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Le signe " – " signifie que la substance n'a pas été détectée ou que la concentration se situe en dessous de la limite de détection.

La valeur pour la somme (exprimée en  $\mu\text{g}$  par  $\text{m}^3$ ) dans une rangée où il n'y a pas eu de quantification de nitrosamines est la limite de détection.

La numérotation des entreprises est complètement arbitraire.

Pour les numéros 8 et 10 il s'agit de la même entreprise où des mesurages ont eu lieu à deux reprises, après quelques modifications.

Entreprise 1 Production de toutes sortes d'articles en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage										Somme	Remarque
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo			
P: extrusion continue (extrusion et vulcanisation)	X	-	-	-	X	-	-	-	0,37		
P: utilisation d'autoclave; extrusion et vulcanisation à vapeur	X	-	-	-	X	-	-	-	0,51		
P: mélange et "badge-off", refroidissement	X	-	-	-	-	-	-	-	< 0,10	Utilisation de beaucoup de talc.	
P: injection division pièces formées	X	-	-	-	X	-	-	-	0,46		
S: mélange "badge- off", refroidissement	X	-	-	-	X	-	-	X	0,37		
Entreprise 2 Courroies et tuyaux en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage										Somme	Remarque
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo			
P: tuyaux: emballeur	X	-	-	-	-	-	-	X	0,13	Près du réacteur de vulcanisation	
P: tuyaux: testeur	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,13	Tables de test	
P: tuyaux: stripper	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,14	Enlèvement de recouvrement en matière plastique autour des tuyaux.	
P: tuyaux: emballage dans le grand magasin	X	-	-	-	-	-	-	X	0,16	Emballage en boîtes en carton.	
P: tuyaux: chauffeur de clark	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,12	Transport interne dans l'entreprise	
P: tuyaux: tuber 3	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,16		
P: courroies; tailleur	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,24	Taillage de courroies en "V"	
P: laboratoire: testeur	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,07	Vulcanisation du caoutchouc et teste d'élongation	
P: vulcanisateur cellule 2	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,8	Vulcanisation + couper des courroies	
P: vulcanisateur cellule 5	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,15	Vulcanisation	

Entreprise 3 Production d'essuie- glaces Function/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Somme	Remarque
P: extrusion ligne1	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,54 - <1,65	
P: extrusion ligne2	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,15 - <1,27	
P: mélangeur interne	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,24 - <1,52	Coupe et pèse les balles de caoutchouc naturel et synthétique et les introduit dans les mélangeurs
P: mélangeur externe	-	-	-	-	-	-	-	XX	>2,16 - >2,44	Prépare le mélange mère, les mélanges de caoutchouc synthétique. Mélange le caoutchouc du mélangeur interne avec les différents mélanges mère.
P: peseur et "poudreur"	-	-	-	-	-	-	-	XX	>0,78 - <0,94	Pèse les ingrédients à ajouter.
S: montage d'essuie-glaces	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,02 - <1,14	
P: compression	-	-	-	-	-	-	-	X	>0,37 - <0,47	Presse à compression
S: mélange	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,15 - <1,24	
S: compression	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,23 - <1,37	Presse à compression
S: bureau près de l'extrusion	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,57 - <1,65	
S: bureau près de l'extrusion	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,07 - <1,12	
Entreprise 4 Production de toutes sortes de matériaux en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage	(e.a. convoyeurs)									
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Somme	Remarque
P: cuiseur – grande presse	XX	-	-	-	-	-	-	XX	4,53	
P: cuiseur - grande presse	X	-	-	-	-	-	-	XX	3,63	
P: calandreur	X	-	-	-	-	-	-	XX	3,27	

Entreprise 5 Production de toutes sortes de matériaux en caoutchouc Fonction/ endroit de l'échantillonnage	(o.a. pneus massifs)									
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Somme	Remarque
P: cuiseur – presses de compression	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,66	
P: contre-maître	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,17	
P: cuiseur – presses d'injection	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,23	
P: soudure d'anneaux	X	-	-	-	-	-	-	XX	1,98	
P: extrudeur – machine à injection	X	-	-	-	-	X	-	XX	3,05	
P: finissage	X	-	-	-	-	-	-	X	1,46	
P: calandreur	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,06	
P: montage de formes	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,67	
S: entreposage de caoutchouc vulcanisé	X	-	-	-	-	-	-	X	1,60	nouvelle partie
P: magasinier nouvelle partie	X	-	-	-	-	-	-	X	1,34	
S: entreposage de caoutchouc vulcanisé	-	-	-	-	-	-	-	X	0,43	Partie ancienne
S: entreposage mélanges	X	-	-	-	-	-	-	XX	1,69	nouvelle partie
P: cuiseur – ligne d'injection	-	-	-	-	-	-	-	X	0,38	
P: cuiseur – ligne de caoutchouc massif	-	-	-	-	-	-	-	X	0,32	
P: cuiseur – massifs	X	-	-	-	-	-	-	X	0,47	
P: calandreur - mélangeur	-	-	-	-	-	-	-	X	0,33	
P: testeur	X	-	-	-	-	-	-	X	0,56	
P: testeur	X	-	-	-	-	-	-	X	0,12	
Entreprise 6 Production de pneus de voiture Fonction/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Somme	Remarque
P: mélangeur	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,17 - <0,45	Préparation de mélanges
P: lamineur	-	-	-	-	-	-	-	X	>0,11 - <0,45	Préparation de mélanges
S: bureau-salle de contrôle	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,12 - <0,35	Préparation de mélanges
P: traitements	-	-	-	-	-	-	-	X	>0,09 - >0,44	Préparation de mélanges

Entreprise 6	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Somme	Remarque
P: vulcanisation de pneus de voiture	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,15 - <0,35	Hall de production, côté rue
P: vulcanisation de pneus de voiture	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,18 - <0,41	Hall de production, côté magasin
S: vulcanisation de pneus de voiture	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,12 - <0,42	Hall de production, côté rue

Entreprise 7 Production de toutes sortes d'objets en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage	(e.a. joints pour voitures et machines à laver)									
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Somme	Remarque
P: opérateur presses	XX	-	-	-	-	-	-	-	1,9	Production de « caoutchouc noir »
P: chauffeur chariot élévateur	XX	-	-	-	-	-	-	X	1,4	Travaille dans tous les hangars
P: opérateur presses	XX	-	-	-	X	-	-	X	1,9	Production de caoutchouc "gris"
P: opérateur presses (*)	XX	-	-	-	-	-	-	-	1,5	Production de caoutchouc "noir "
S: magasin de produits finis	XX	-	-	-	-	-	-	-	4,1	
S: presses	XX	-	-	-	-	-	-	-	1,1	Au même endroit que la presse que le P. (*)
Entreprise 8 Production de toutes sortes d'objets en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Somme	Remarque
P: division des presses	X	-	-	-	-	-	-	X	0,52	Côté bâtiments bureaux
P: division des presses	X	-	-	-	-	-	-	X	0,83	Partie du milieu
P: division des presses	X	-	-	-	-	-	-	X	0,53	Côté enlèvement ébarbarbures et division de contrôle
P: division extrusion	XX	-	-	-	-	-	-	X	3,49	Autoclave hors utilisation – présence de bain de sel.
P: division extrusion	XX	-	-	-	-	-	-	X	12,54	Autoclave hors utilisation – présence de bain de sel.
S: division "strain"	X	-	-	-	-	-	-	X	1,11	
S: magasin pour un fabricant de compresseurs.	XX	-	-	-	-	-	-	XX	2,83	
S: magasin pour	X	-	-	-	-	-	-	X	0,44	

produits finis										
P: division d'enlèvement ébarbarbures et de contrôle	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,40	
P: division lamineur	X	-	-	-	-	-	-	XX	1,61	
P: division mélange	X	-	-	-	-	-	-	X	0,63	Zone avec des autoclaves et tours
P: division industrie / confection	X	-	-	-	-	-	-	X	0,91	

Entreprise 9 Production de profils d'essuie-glaces en caoutchouc Fonction/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Somme	Remarque
P: injection machine A3	-	-	-	-	-	-	-	X	0,72	
P: injection machine A5	-	-	-	X	-	X	X	X	1,78	Plus un contrôle régulier du profil des essuie-glaces, dans un local fermé dans le hall de production
P: injection machine A8	-	-	-	-	-	X	-	X	1,01	
P: injection machine A5	-	-	-	-	-	X	-	X	1,10	
P: injection machine A7	-	-	X	-	-	X	-	X	1,09	
P: injection machine B	-	-	-	-	-	X	-	X	0,90	
S: injection machine B	-	-	-	-	-	-	-	X	0,59	
P: rouleau chambre de mélange	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	
P: extrudeur 4: caoutchouc synthétique	-	-	-	-	-	-	-	X	0,26	
P: extrudeur 5: caoutchouc naturel	-	-	-	-	-	-	-	X	0,26	
P: machine de coupe	-	-	-	-	-	-	-	X	0,23	
P: employé des fours de séchage	-	-	-	-	-	X	-	X	0,48	
S: magasin entre l'entrepôt et les fours de séchage	-	-	-	-	-	-	-	-	< LD	
S: sortie extrudeuse 4 / entrée du bain de sel	-	-	-	-	-	-	-	-	< LD	
S: récupération de sel	-	-	-	-	-	-	-	X	0,27	
S: fin de ligne d'extrusion 4	-	-	-	-	-	-	-	-	< LD	

Entreprise 10, même entreprise que 8 Après modifications Production de matériaux en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Somme	Remarque
P: sortie bain de sel "extrusion"	X	-	X	-	-	-	-	-	0,42	
P: entrée bain de sel "extrusion"	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,1	
S: au milieu entre l'entrée et sortie du bain de sel "extrusion"	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,1	

Entreprise 11 Production de toutes sortes d'objets en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Somme	Remarque
P: rouleaux	X	-	-	X	-	-	-	-	0,86	
P: finition, ébarbures	X	-	-	X	-	-	X	X	0,93	
P: presses	XX	-	-	X	-	-	-	-	3,39	
P: presses	XX	-	-	-	-	-	X	-	5,65	
P: extrusion, sortie	X	-	-	-	-	-	-	-	0,50	
S: entreposage de produits finis	X	-	-	-	-	-	-	-	0,89	
P: extrusion, entrée	X	-	-	-	-	-	-	-	0,59	
Entreprise 12 Renouvellement de bandes de roulement de pneus Function/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Somme	Remarque
P: division extrusion	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
P: division extrusion	X	-	-	-	-	-	-	-	0,53	
P: division de presse vulcanisation	-	XX	-	-	-	-	-	-	1,19	Presse 3
P: division de presse vulcanisation	-	XX	-	-	-	-	-	-	4,77	Presse 1

S: entreposage intermédiaire	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
S: hall 5, refroidissement de profils	-	X	-	-	-	-	-	-	0,47	
S: couloir hall 1	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
S: environ rouleau et entreposage intermédiaire	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
Entreprise 13 Vulcanisation de produits en caoutchouc pour la pharmacie Function/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Somme	Remarque
P: presse d'injection	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
P: presse d'injection	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
P: presses de pression	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
P: division APP	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
S: magasin de demi-produits	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	Bâtiment 2
S: magasin de demi-produits	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	Bâtiment 2

Entreprise 14 Entreposage de pneus en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Somme	Remarque
S: zone A	-	-	-	-	-	-	-	X	0,35	
S: zone A	X	-	-	X	-	-	-	X	0,50	
S: zone B	X	-	-	X	-	-	-	X	0,63	
S: zone B	X	-	-	X	-	-	-	X	0,63	
S: zone C	-	-	-	-	-	X	-	-	0,30	
S: zone C	X	-	X	-	-	X	X	X	0,39	
S: zone D	X	-	X	-	-	-	-	X	0,73	

Entreprise 15 Entreposage de produits en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage	(courroies, tuyaux)									
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Somme	Remarque
S: Partie derrière de cabine	X	X	X	-	-	-	-	-	1,08	+/- au milieu de l'entreposage
S: Ré-emballage	X	X	X	-	-	-	-	-	1,26	
S: FIFA 3 "cutting" (Ré-emballage)	X	X	X	-	-	-	-	-	0,99	
S: FIFA 2 "boxing"	X	X	X	X	-	X	-	X	1,99	
S: Étagère 42	X	X	X	X	-	X	-	-	1,61	
S: Étagère 38	X	X	X	X	X	-	-	-	1,85	
Entreprise 16 Production de toutes sortes objets en caoutchouc Function/ endroit de l'échantillonnage										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Somme	Remarque
P: responsable ligne1	XX	XX	X	-	X	X	-	X	4,41	
P: ouvrier de l'extrusion deux lignes	XX	XX	X	-	X	X	-	-	2,81	
P: emballeur ligne1 – ligne3	XX	XX	X	-	X	X	-	-	4,32	
P: finition "soudure"	XX	X	-	-	X	X	-	-	3,21	
P: chef d'équipe	XX	XX	-	-	X	X	-	-	3,23	
S: près des produits finis dans le hall de production	XX	X	-	-	X	X	-	-	3,31	
S: bain de sel ligne1	XX	XX	X	-	X	X	-	-	4,07	Le bain de sel contient du LiNO <sub>3</sub> et du KNO <sub>3</sub>
S: magasin matériaux de base	XX	XX	X	-	X	X	-	-	4,79	

#### 4. Collaborateurs

La première série d'analyses a été effectuée par Nico Geiregat, la deuxième (à partir de 2005) par Steve Vandevelde.

Pour l'échantillonnage ils ont reçu l'aide de Claude Bourdauduc.

La confirmation éventuelle de l'identité des substances par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été effectuée par Lisianne Parisis.

## 5. Constatations et recommandations

Les producteurs qui font partie de groupes industriels importants ont, en général, adapté leurs formulations pour éviter la formation de certaines nitrosamines. Ces producteurs n'ont souvent qu'un nombre limité de produits, par exemple certaines pièces pour les voitures.

Les petits producteurs ne disposent probablement pas d'assez facilités de recherche pour développer des méthodes de production alternatives. Ces petits producteurs ont souvent des produits très différents (courroies, tuyaux, joints, capuchons, objets avec des formes très diverses, etc...), ont des clients avec des desiderata très divers et urgents et qui n'ont probablement que peu de possibilités pour expérimenter avec de nouveaux mélanges.

Les mesurages d'exposition aux nitrosamines s'avèrent très rares. Dans un cas exceptionnel des mesurages ont été effectués pour le fournisseur du caoutchouc.

L'absence de ces mesurages appelle de nettes réserves: on sait depuis longtemps que les nitrosamines sont des agents cancérigènes puissants pour l'animal et suspects pour l'homme.

Ces données ainsi que les dispositions réglementaires qui rendent obligatoires ces évaluations de l'exposition, ne semblent pas suffisantes pour convaincre les entreprises à effectuer ces mesurages d'exposition.

On entend souvent comme excuse qu'aucun laboratoire en Belgique, à l'exception de celui du SPF ETCS ne peut effectuer des mesurages de N-nitrosamines.

Il est vrai que le degré de difficulté de ces mesurages est important et que la mise au point de la méthode est une activité de longue durée qui représente beaucoup de travail.

Vu le nombre non négligeable de travailleurs exposés, l'importance du secteur et les risques non triviaux une attitude plus pro-active du secteur concerné serait à sa place.

En absence de mesurages, les activités de vulcanisation tombent sous le champ d'application du Chapitre II du Titre V du Codex (agents cancérigènes). S'il s'avère que l'exposition cumulée aux nitrosamines est inférieure à 1 µg par m<sup>3</sup>, uniquement les dispositions du Chapitre I du Titre V du Codex s'appliquent (agents chimiques).

Comme on pouvait s'y attendre les concentrations les plus importantes ont été mesurées auprès des bains de sel.<sup>3 4</sup>

Des concentrations relativement importantes peuvent se trouver dans des locaux d'entreposage.

Ces données indiquent que le problème reste d'actualité: bien que l'activité industrielle de la vulcanisation se démenage de plus en plus vers les nouveaux pays industrialisés les magasins d'entreposage pour les articles en caoutchouc restent. La question, que si lors de la production dans ces pays une attention est apportée aux conditions du travail, reste pertinente, notamment en ce qui concerne d'éviter la mise en œuvre de précurseurs de N-nitrosamines cancérigènes.

En Allemagne, les mesurages de nitrosamines se concentrent surtout sur des magasins d'entreposage de marchandises importées.<sup>5</sup>

---

<sup>3</sup> N-nitrosamines volatils dans l'industrie du caoutchouc Evaluation de l'exposition professionnelle sur trente-six lignes de vulcanisation continue B. Oury, J.C. Protois INRS Etude de terrain ND 2059-168-97 Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail n° 168 3<sup>e</sup> trimestre 1997

<sup>4</sup> Assessment of exposure to carcinogenic N-nitrosamines in the rubber industry B. Oury, J.C. Limasset, J.C. Protois Int. Arch. Occup. Environ. Health (1997) 70 : 261-271

<sup>5</sup> Dietmar Breuer BGIA, communication personnelle

A fin de réduire l'exposition aux nitrosamines la hiérarchie classique des mesures préventives peut être parcourue. En concret cela signifie :

- Le changement de la composition de telle façon que les précurseurs des nitrosamines peuvent être évités. La TRGS 552 peut servir de très bon guide.
- Éviter l'utilisation des bains de sel, et si cela s'avère être impossible, l'isolation optimale du bain du reste des lieux de travail : travail dans un système clos en sous-pression.
- Isolation des activités qui peuvent libérer des nitrosamines par rapport du reste des lieux de travail afin de limiter le nombre de travailleurs exposés. Mélange de matières premières, la vulcanisation proprement dite et le stockage des produits finis.

## **6. Remerciements**

Nous remercions les conseillers en prévention, les responsables de production des entreprises visitées et surtout les travailleurs qui ont porté le matériel d'échantillonnage.

Nous apprécions beaucoup l'aide de monsieur Benoît Oury de l'INRS lors de la mise au point de la méthode et surtout pour les suggestions lors de la préparation des tubes d'adsorption.

## Annexe 1: Classification des N-nitrosamines

N-Nitrosamines	numéro CAS	CIRC	ESIS: Annexe I de la directive 67/548/CEE
NDM	62-75-9	Cancérogène 2A	R45, T+; R26, T; R-25-R48/25, N ; R51-R53, S53, S45, S61
NME	10595-95-6	Cancérogène 2B	Non classé selon ESIS
NDE	55-18-5	Cancérogène 2A	Non classé selon 67/548/CEE
NDP	621-64-7	Cancérogène 2B	R45, Xn; R22, N; R51-R53, S53, S45, S61
NDB	924-16-3	Cancérogène 2B	Non catalogué selon ESIS
NPi	100-75-4	Cancérogène 2B	Non classé selon 67/548/CEE
NPy	930-55-2	Cancérogène 2B	Non classé selon 67/548/CEE
NMo	59-89-2	Cancérogène 2B	Non catalogué selon ESIS

CIRC: OMS Centre International de Recherche sur le Cancer

2A: probablement cancérogène pour l'homme

2B: cancérogène possible pour l'homme

ESIS: European Chemical Substances Information System

T+: très toxique

T: toxique

Xn: nocif

N: dangereux pour l'environnement

R45: peut causer le cancer.

R22: nocif en cas d'ingestion.

R26: très toxique par inhalation.

R25: toxique en cas d'ingestion.

R48/25: toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion.

R51: toxique pour les organismes aquatiques.

R53: peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

S53: éviter l'exposition – se procurer des instructions spéciales avant utilisation.

S45: en cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin  
(si possible lui montrer l'étiquette)

S61: éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/ la fiche de données de sécurité.

## **Annexe 2: Spécifications techniques de l'appareillage utilisé.**

### **Chromatographe en phase gazeuse**

Thermo Quest Trace GC 2000 series.

NPD-détecteur avec une source thermo-ionique noire TID-2.

Autosampler AS-2000 Thermo Finnigan.

### **Colonnes:**

Chrompack Varian WCOT fused silica CP-WAX 52 CB:

Longueur 30 m

Diamètre: 0,53 mm

Epaisseur du film: 1  $\mu$ m

Chrompack Varian WCOT fused silica CP-sil 8 CB:

Longueur: 30 m

Diamètre intérieure: 0,25 mm

Epaisseur du film: 0,50  $\mu$ m

Alltech WCOT fused silica AT-CAM (identique à la CP-WAX 51 CB):

Longueur: 30 m

Diamètre intérieure: 0,25 mm

Epaisseur du film: 1  $\mu$ m

Les paramètres pour la GC mentionnés ci dessous valent pour l'analyse sur une colonne CP-WAX 52 CB, pour les deux autres colonnes les paramètres ont été adaptées en fonction des besoins.

Four: temp: 37°C isothermique durant 5 minutes, chauffer 35°C/min jusque 100 °C, puis chauffer 15°C/min jusque 160°C et durant la dernière phase chauffer 15°C/min jusque 180°C et puis 3 minutes isothermique à 180°C.

Pression constante à 30 Kpa

Injection "splitless" avec l'injecteur à 50°C, purge de septum constante et un temps « splitless » de 0,5 minutes.