

DETECTION ET MESURES



Le formaldéhyde en milieu professionnel *Formaldehyde inside two professional premises*

Docteurs RENACCO Elisabeth, ROTIVAL Christine, ARFI Claude,
Professeurs PAULI Anne-Marie, PASTOR Jean (*)

RÉSUMÉ

Dans un souci de protection de l'environnement et de maîtrise des nuisances, les aldéhydes sont recherchés et analysés à l'intérieur de deux locaux professionnels : l'un est une salle renfermant à la fois un bureau et une armoire à stérilisation dans laquelle une solution de formaldéhyde est utilisée comme désinfectant à une température de 60 °C, l'autre est un local industriel contenant un four dans lequel un vernis acrylique, susceptible de se décomposer à la chaleur en libérant des aldéhydes, subit un traitement thermique à 350 °C. En fonction des résultats trouvés, il apparaît que dans le premier cas les systèmes d'évacuation des gaz sont tout à fait insuffisants et sont incompatibles avec la maintenance d'un bureau. Dans le deuxième cas, les taux très faibles d'aldéhydes trouvés ne remettent pas en cause les systèmes d'évacuation mais posent le problème des interactions toxicologiques dues aux différents gaz d'un milieu complexe.

ABSTRACT

The valuation of a gaseous evacuation system was conducted in two professional premises by measuring the amounts of aldehydes remaining in air. Our study was performed :

— inside a sterilization room where linen and bedding were disinfected with a formaldehyde solution in a sterilizer heated at 60 °C.

— in air surrounding the workplace where metallic packagings coated with an acrylic varnish where heated up to 350 °C. (A carbonyl compounds emission had been showed up, in laboratory during the thermolysis of the acrylic varnish).

Aldehydes were determined using a high performance liquid chromatographic method, after air sampling through silica cartridges at a flow rate of 1 ml.min⁻¹.

The findings showed that, in the sterilization room, the formaldehyde amount was not compatible with worker attendance during the sterilization and two hours after. On the contrary, around the manufacture oven, the aldehyde amounts were low, so the evacuation systems were not implicated. But the problems of other gases effects were brought.

Introduction

Protéger l'environnement en maîtrisant les risques devient pour l'Entreprise une préoccupation de jour en jour grandissante ; les enjeux en effet sont importants : sauvegarder la santé de l'homme, son confort, sa qualité de vie. C'est dans un tel souci que nous avons été amenés à évaluer la concentration dans l'air en formaldéhyde et autres aldéhydes, à l'intérieur de deux locaux professionnels. Cette recherche a été motivée par des travailleurs qui dans les deux cas se plaignaient d'irritations des muqueuses et notamment des muqueuses oculaires [1].

Le premier cas est un cas aigu ; il s'agit d'une pièce bureau contenant une armoire à stérilisation destinée à la désinfection de linge et de literie : la stérilisation est réalisée grâce à une solution de formaldéhyde à une température de 60 °C.

Le deuxième cas semble a priori moins préoccupant : il s'agit d'une usine de fabrication d'emballages métalliques enduits d'un vernis acrylique dont la composition est la suivante :

- Polyméthacrylate de butyle 24 %
- Ethyl cellulose 3 %
- Cire de polyéthylène 1 %
- Acétobutyrate de saccharose 0,8 %
- Solvant méthyl éthylcétone 71,2 %.

(*) Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, 27, bd Jean-Moulin, 13385 Marseille Cedex 5.

Le procédé de mise en forme des emballages nécessitant un passage dans un four à 350 °C, une analyse thermique d'échantillon de vernis est préalablement réalisée en laboratoire par thermogravimétrie afin de déterminer le comportement thermique du vernis à cette température (le métal, lui, est thermostable jusqu'à 650 °C). Lors de la thermolyse une émission de formaldéhyde mais aussi d'autres aldéhydes est mise en évidence [2,3]. C'est pourquoi le dosage de ces aldéhydes est réalisé sur le site industriel dans l'air environnant le four où est effectué le traitement thermique. De plus, afin d'évaluer l'efficacité de la cheminée d'évacuation du four, le courant gazeux est analysé au sein même du four.

Salle de stérilisation

1. Caractéristiques du local (fig. 1)

Il s'agit d'une salle de volume important (environ 90 m³) ouvrant par deux portes sur un couloir en L conduisant à des bureaux. La salle est divisée en 2 parties séparées par une demie cloison et une armoire à stérilisation. Une des deux parties est dite « partie sale » car le linge à désinfecter y est déposé avant d'être introduit dans l'armoire. Dans la partie dite « propre » du local se trouve un bureau destiné à un secrétaire. La porte de l'armoire à stérilisation ouvre sur cette partie, elle permet de sortir le linge désinfecté de l'armoire. Deux aérateurs permettent d'évacuer l'air à l'extérieur.

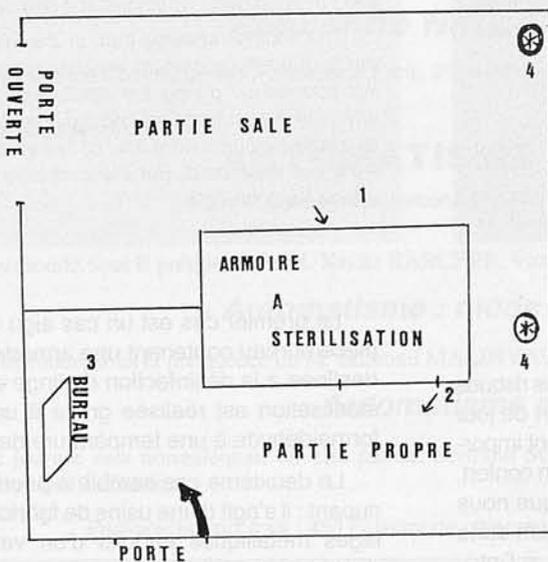


Figure 1.
Plan de la salle de stérilisation.
Plan of sterilization room.

- *1 = Introduction du linge à stériliser
- *2 = Sortie du linge désinfecté
- *3 = Prise d'échantillon
- *4 = Aérateur débouchant sur le toit

2. Méthodologie

2.1. Prélèvements

Trois prélèvements d'air sont effectués dans la partie « propre » du local, au niveau du bureau ; le prélèvement 1 est réalisé en cours de stérilisation, le prélèvement 2 est réalisé 10 minutes après que le cycle de stérilisation ait cessé, le prélèvement 3 et réalisé 2 heures après le prélèvement 2.

De plus, un prélèvement témoins est réalisé dans une pièce éloignée ne renfermant aucune source évidente de dégagement d'aldéhydes.

Ces prélèvements sont réalisés au moyen d'une pompe PIOT et TIROUFLET. Un compteur de gaz MAGNOL G₄ S₆ 20 F permet de calculer le volume d'air prélevé et le débit. Des volumes de l'ordre de 25 litres d'air sont prélevés à un débit moyen de 0,75 l/minute pendant un temps de 33 minutes.

2.2. Technique d'analyse

L'échantillonnage est réalisé par passage de l'air sur 4 cartouches Sep-Pack C18 placées en série à l'entrée de la pompe et imprégnées de dinitrophénylhydrazine en milieu acide. Après élution par l'acétonitrile, l'analyse est faite par chromatographie liquide haute performance avec détection dans l'ultraviolet à 365 nm. La méthode utilisée [4] avait été mise au point lors d'une précédente étude [5].

3. Résultats et discussion (fig. 2)

L'analyse des différents échantillons d'air prélevés montre que l'aldéhyde formique est le seul composé carbonyle présent.

Le taux de formaldéhyde trouvé pour le prélèvement témoin est minime : 0,029 mg/m³ ou 0,024 ppm. Ce faible résultat est négligeable, il peut être imputé à une légère remanence du produit de nettoyage utilisé. Dans la salle de stérilisation, le taux de formaldéhyde est très élevé pendant le déroulement du cycle de stérilisation (3,62 mg/m³ ou 2,95 ppm) et encore plus élevé 10 minutes après arrêt du cycle (3,89 mg/m³ ou 3,17 ppm). Deux heures après, la quantité de formaldéhyde restant dans l'air de la salle de stérilisation est encore très élevée : 2,3 mg/m³ ou 1,87 ppm.

Il est intéressant de rapporter les teneurs trouvées aux valeurs limites tolérées en France pour une exposition à l'aldéhyde formique [6]. La France suit les indications données par le Comité « Valeurs limites pour les substances chimiques » de l'ACGIH (Etats-Unis) et considère que la teneur limite de 1 ppm ne doit pas être dépassée pour des travailleurs présents sur les lieux 8 h par jour et 5 jours par semaine. (La teneur limite est portée à 2 ppm pour une exposition de courte durée). Néanmoins face à la préoccupation croissante concer-

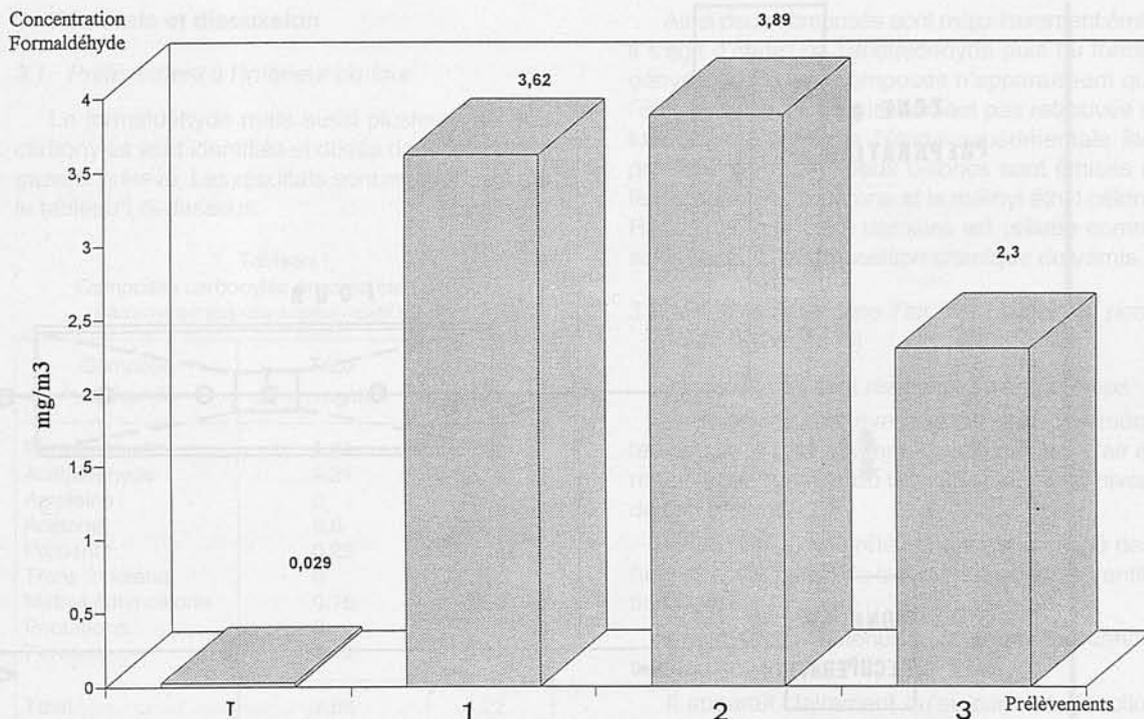


Figure 2.
Taux de formaldéhyde dégagé dans une pièce de stérilisation.
Amount of formaldehyde emitted in a sterilization room.

- *T = prélèvement témoin
- *1 = prélèvement durant le fonctionnement du stérilisateur
- *2 = prélèvement 10' après la fin du cycle de stérilisation
- *3 = prélèvement 2 h après la fin du cycle de stérilisation

nant les substances provoquant le cancer ou contribuant à en accroître la fréquence l'ACGIH considère que les expositions aux cancérigènes doivent être maintenues à un niveau minimal. Or le formaldéhyde est classé dans la catégorie C₂, c'est-à-dire parmi les substances suspectées d'être cancérigènes pour l'homme. C'est pourquoi, il est recommandé de ne pas exposer les salariés à des teneurs en formaldéhyde excédant 0,3 ppm (d'après les cahiers de notes documentaires de l'INRS n° 147, 2^e trimestre 1992) [7]. Cette teneur de 0,3 ppm est à l'étude pendant une période d'épreuve et devrait remplacer très prochainement les valeurs recommandées précitées. Nous observons que les taux trouvés lors de nos analyses sont largement supérieurs aux valeurs recommandées, qu'il s'agisse du taux de formaldéhyde trouvé pendant le déroulement du cycle de stérilisation ou après arrêt du cycle. On peut donc conclure que le formaldéhyde porté à haute température dans le stérilisateur s'échappe sous forme gazeuse en cours de stérilisation, dans l'air ambiant. Les taux très élevés dix minutes après arrêt du cycle et ouverture de la porte de l'armoire, et 2 heures après, montrent que le système d'évacuation est insuffisant et ne permet pas une élimination rapide du formaldéhyde libéré. Dans de telles conditions ce local, dans lequel une stérilisation est effectuée

au moins quatre fois par semaine, est incompatible avec la maintenance d'un travailleur au bureau.

Local industriel

1. Caractéristiques du local (fig. 3)

Il s'agit d'une salle dont le volume très important est proche de 500 m³. Elle renferme une machine comprenant un système de rails permettant le défilement des emballages recouverts de vernis qui parviennent ainsi à l'intérieur d'un four surmonté d'une cheminée d'évacuation. A la sortie du four où ils ont subi la température de 350 °C, les emballages défilent jusqu'au poste de récupération. Notons de plus que d'autres machines destinées à différentes utilisations sont présentes dans le local.

2. Méthodologie

Trois prélèvements sont réalisés selon la technique précédemment décrite (volume d'air de l'ordre de 25 litres débit moyen de 0,75 l/minute). Le premier prélèvement est effectué au sein du four, lors du passage des emballages. Un orifice percé à l'intérieur du four et prolongé à l'extérieur par un tube de silicone supportant des températures élevées, permet un prélèvement d'air au sein même du four, durant le traitement thermique.

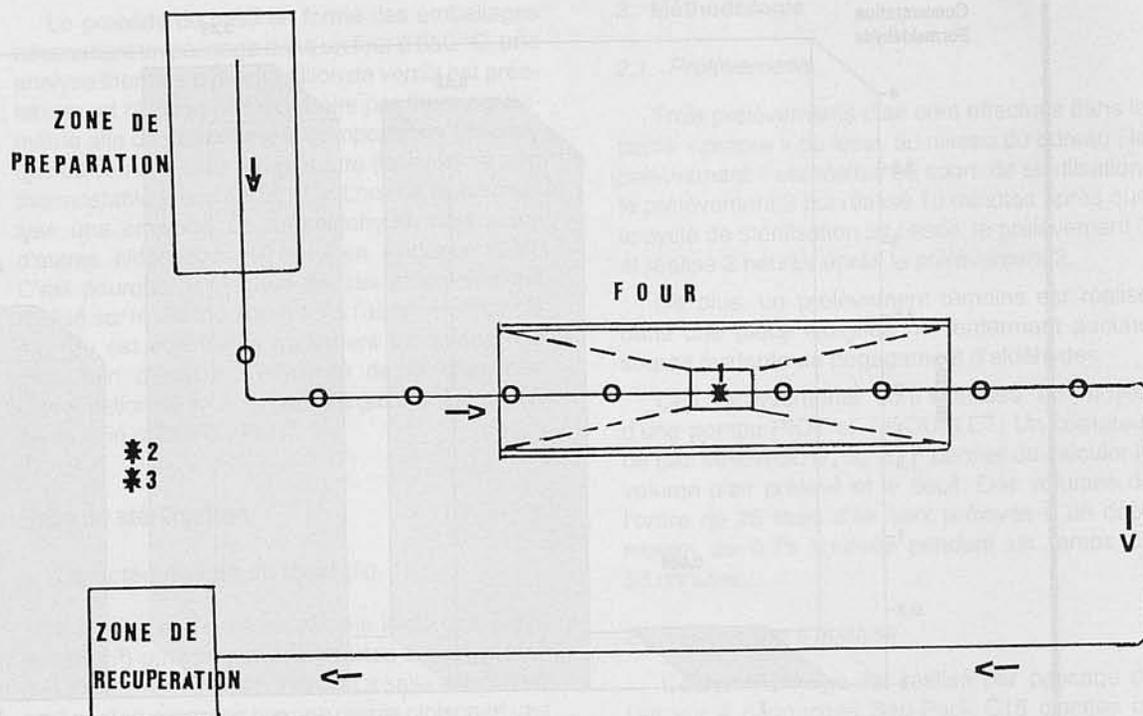


Figure 3.
Plan du local industriel.
Plan of the industrial premise.

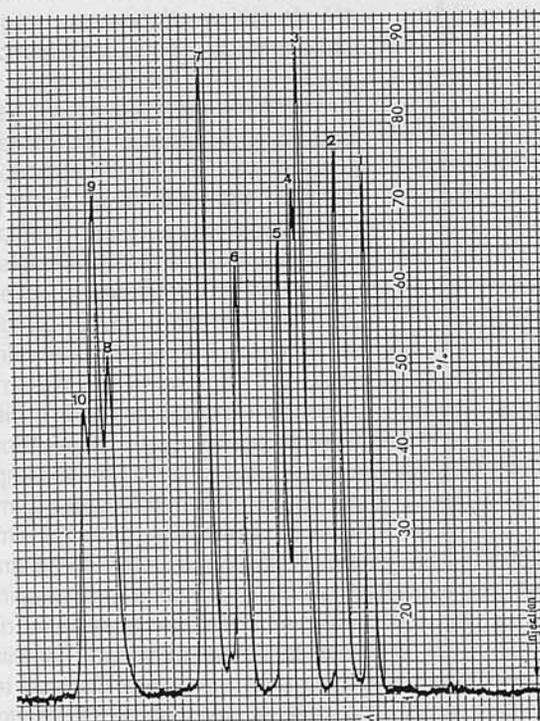
* (1, 2, 3) Prise d'échantillon

Dans le même temps, un 2^e prélèvement est réalisé dans l'air environnant le four, au niveau du poste du technicien (entre le poste de préparation et le poste de récupération). Le 3^e prélèvement a lieu au même endroit, deux heures après arrêt du traitement thermique et après ventilation du local.

Les échantillons d'air recueillis sur cartouches Sep-Pack, sont analysés selon la méthode précitée. Le formaldéhyde (sous forme d'hydrazone) mais aussi d'autres composés carbonyles de poids moléculaires supérieurs, sont caractérisés sur le chromatogramme d'après leur temps de rétention (fig. 4).

Figure 4.
Chromatogramme des composés carbonyles (sous forme d'hydrazones) recherchés dans la phase gazeuse émise lors du traitement industriel.
Chromatogram of carbonyl compounds investigated in the gaseous emission produced during the industrial processing.

1 - Formaldéhyde	TR = 4,15 min
2 - Acétaldéhyde	TR = 4,85 min
3 - Acroléine	TR = 5,75 min
4 - Acétone	TR = 5,90 min
5 - Propanal	TR = 6,30 min
6 - Crotonaldéhyde	TR = 7,30 min
7 - Methyl ethyl cétone	TR = 8,10 min
8 - Methyl 3 butanal	TR = 10,5 min
9 - Methyl propyl cétone	TR = 10,8 min
10 - Pentanal	TR = 11,1 min



3. Résultats et discussion

3.1. Prélèvement à l'intérieur du four

Le formaldéhyde mais aussi plusieurs dérivés carbonylés sont identifiés et dosés dans le courant gazeux prélevé. Les résultats sont regroupés dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I
Composés carbonylés émis au sein du four
Carbonyl compounds emitted inside the oven

Composé carbonylé	Taux en mg/m ³	Taux en ppm
Formaldéhyde	1,44	1,17
Acétaldéhyde	4,21	2,34
Acroléine	0	0
Acétone	0,8	0,34
Propanal	0,23	0,097
Trans 2 buténel	0	0
Méthyl éthyl cétone	0,76	0,26
Pentanone	0	0
Pentanal	0,42	0,016
Total	7,86	4,22

* La correspondance entre les valeurs exprimées en mg/m³ et en ppm est donnée à 25 °C et sous 760 mm de mercure selon la formule :

$$\text{valeur en ppm} = \frac{\text{valeur en mg/m}^3 \times 24,45}{\text{masse molaire}}$$

Ainsi deux composés sont majoritairement émis : il s'agit d'abord de l'acétaldéhyde puis du formaldéhyde, les autres composés n'apparaissent qu'à l'état de traces. L'acroléine n'est pas retrouvée du tout (ce qui confirme l'étude expérimentale faite préalablement [2]). Deux cétones sont émises en faible quantité : l'acétone et la méthyl éthyl cétone. Rappelons que cette dernière est utilisée comme solvant dans la composition chimique du vernis.

3.2. Prélèvement dans l'air, au niveau du poste technique (fig. 5)

Les analyses sont réalisées en deux temps :

— le premier prélèvement est réalisé en même temps que le prélèvement au sein du four. L'air est recueilli à la hauteur du technicien donc au niveau de l'air respiré,

— le deuxième prélèvement est effectué deux heures après l'arrêt de la machine et après ventilation du local.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II ci-après.

Il apparaît clairement qu'au cours du fonctionnement du four :

— le formaldéhyde se retrouve dans l'air ambiant en quantité vingt sept fois plus faible que dans le four,

— l'acétone en quantité dix fois plus faible,

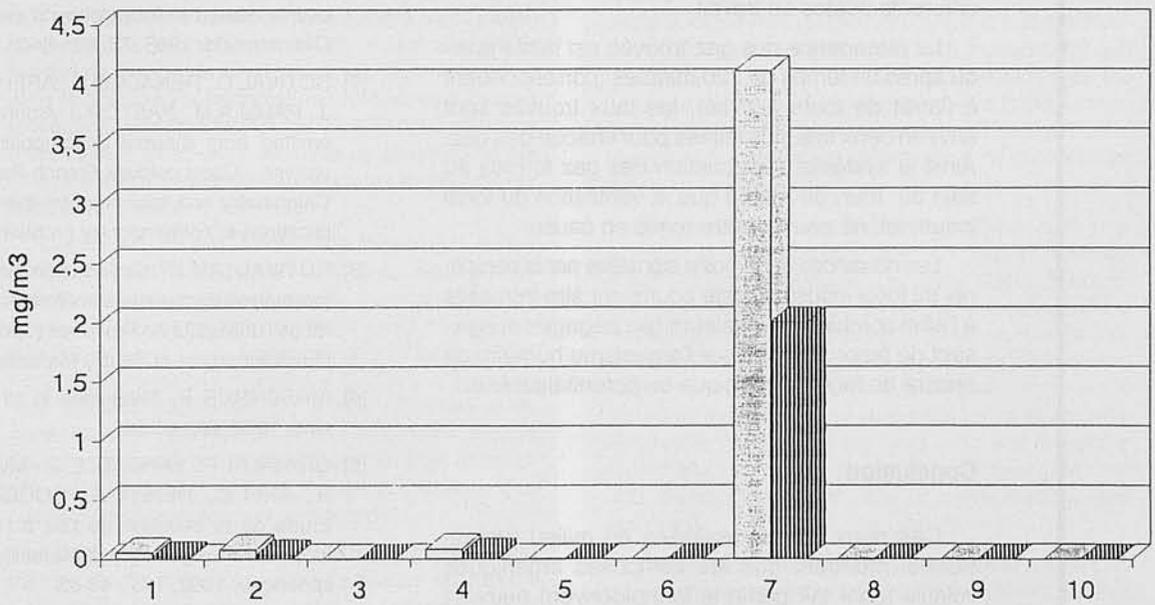


Figure 5.
Taux de composés carbonyles émis dans l'environnement industriel
Amount of carbonyl compounds emitted in the industrial premise

□ pendant le fonctionnement du four
▨ 2 h après arrêt du four

- 1 - Formaldéhyde
- 2 - Acétaldéhyde
- 3 - Acroléine
- 4 - Acétone
- 5 - Propanal
- 6 - Crotonaldéhyde
- 7 - Methyl ethyl cétone
- 8 - Methyl 3 butanal
- 9 - Methyl propyl cétone
- 10 - Pentanal

Tableau II

Composés carbonyles dosés au niveau du poste technique pendant le fonctionnement du four et 2 heures après son arrêt
Carbonyl compounds titrated around the oven, during its running and two hours after its stop

Composés Carbonylés	Au cours du fonctionnement		Deux heures après l'arrêt du four	
	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm
Formaldéhyde	0,053	0,043	0,023	0,019
Acétaldéhyde	0,080	0,044	0,034	0,019
Acroléine	0	0	0	0
Acétone	0,084	0,035	0,05	0,021
Propanal	0	0	0	0
Trans 2 buténal	0	0	0	0
Méthyl éthyl cétone	4,11	1,4	2	0,68
Pentanone	0	0	0	0
Pentanal	0	0	0	0
Total	4,33	1,52	2,11	0,739

– le propanal et le pentanal qui ne sont émis qu'en très faible proportion, ne sont pas du tout retrouvés dans l'air ambiant. Ces résultats permettent d'affirmer que le système de traitement et d'évacuation des gaz, mis en place à la suite du four est efficace. Par contre le méthyl éthyl cétone se trouvant dans le four à la concentration de 0,76 mg/m³ voit son taux augmenter dans l'air ambiant à une valeur de 4,11 mg/m³. Seul un apport externe peut expliquer un tel phénomène. En effet ce solvant, habituellement utilisé dans les lieux testés, peut persister sous forme volatile dans l'air ambiant pendant la période de fonctionnement des différents postes de travail.

La rémanence des gaz trouvés est faible puisqu'après un temps de 120 minutes (correspondant à l'arrêt de toute activité), les taux trouvés sont environ deux fois plus faibles pour chacun des gaz. Ainsi le système d'évacuation des gaz formés au sein du four, de même que la ventilation du local industriel, ne peuvent être remis en cause.

Les nuisances néanmoins signalées par le personnel du local industriel testé pourraient être imputées à l'effet combiné de plusieurs gaz dégagés et agissant de façon additive sur l'organisme humain, ou encore de façon synergique ou potentialisatrice.

Conclusion

Ces deux études réalisées en milieu professionnel montrent que les composés organiques volatils (dont fait partie le formaldéhyde) peuvent provenir de sources évidentes telles que l'utilisation de solvants ou de désinfectants ; mais ils peuvent aussi être émis lors de traitements industriels de matériaux, utilisant la chaleur. Dans ce cas, il se produit une émission gazeuse complexe qui pose le problème, lors de l'évaluation des risques toxiques, des interactions toxicologiques des gaz de combustion. Il convient alors de se conformer aux recommandations de l'ACGIH qui préconise d'étudier l'effet combiné de deux ou plusieurs substances dangereuses agissant simultanément à un même niveau

de l'organisme. Cela permettrait d'établir des valeurs limites pour les mélanges. Mais une parfaite connaissance de la composition de la phase gazeuse émise serait alors nécessaire, ce qui justifierait des analyses préalables en laboratoire.

Participation Technique : Ravoire F., Crestin A.

Remerciements à F. Grimaldi et à l'APPA pour l'aide apportée.

Bibliographie

- [1] IMBUS H.R. Clinical evaluation of patients with complaints related to formaldehyde exposure. *J. Allergy Clin. Immunol.* 1985, 76, 831-840.
- [2] ROTIVAL C., RENACCO E., ARFI C., KALOUSTIAN J., PAULI A.M., PASTOR J. Aldehydes and ketones emitted from thermal decomposition of an acrylic varnish. Czechoslovak-French-Polish Conférence. Calorimetry and experimental thermodynamics. Applications to contemporary problems. 1993, 47.
- [3] ROTIVAL-LIBERT C. Emission gazeuse pendant la thermolyse de quelques polymères. Thèse de doctorat de l'université de Provence (Spécialité : Chimie de l'Environnement et Santé) Marseille 1994.
- [4] KIRSCHMER P. Aldehydes in air. *Analysis magazine*, 1992, 20 : 48-50.
- [5] GRIMALDI F., VANDAELE S., MULS E., BASCOU H., ARFI C., HENRY A., GOUEZO F., VIALA A. Etude de la pollution de l'air à l'intérieur de deux locaux d'enseignement à Marseille. *Pollution atmosphérique*, 1992, 133 : 43-53.
- [6] SULLIVAN J.B., KRIEGER G. Hazardous Materials Toxicology-Clinical Principles of Environmental Health. 1992, Williams & Wilkins, USA.
- [7] Cahiers de notes documentaires de l'INRS n° 147, 2^e trimestre 1992.

Mots Clés

Formaldéhyde, composés carbonyles composés organiques volatils.