

**RISQUES CMR DANS LES ETABLISSEMENTS  
FABRICANT DES PRODUITS  
FINIS EN PVC**

Première analyse

**Henri PEZERAT**  
**Directeur de recherche honoraire au CNRS**  
**Toxicologue**

**Septembre 2008**

Résumé :

**Face à ce qui apparaît aux yeux de syndicalistes comme un net excès de cancers parmi les travailleurs de certains secteurs de l'industrie de la plasturgie, le présent mémoire vise à répondre à la question : y a-t-il eu et y a-t-il encore dans certains postes de travail de cette industrie des expositions à des produits très probablement cancérigènes ?**

**La réponse est oui, fondée en particulier sur les expositions à divers produits, l'azodicarbonamide et des dérivés organiques du plomb, du cadmium et de l'étain, toutes substances qui doivent être classés dans la catégorie CMR (cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques ).**

\*

\*

\*

Le présent mémoire a été rédigé en tant que document d'expertise, à la demande du syndicat CGT d'Alphacan à Gaillac, entreprise produisant des matériaux finis en PVC, les syndicalistes étant inquiets du nombre de cas de cancers parmi le personnel actif et retraité de cette entreprise.

Parmi les documents disponibles traitant de la question des risques pour les travailleurs employés dans les entreprises produisant des matériaux en PVC, nous citerons les deux principaux qui révèlent chacun de graves insuffisances dans l'identification des dangers encourus.

« Le PVC en question »<sup>(1)</sup> est une brochure éditée en 1998 par le CES (Communications économiques et sociales), cabinet de lobbying, qui venait d'être dénoncé dans la presse et dans au moins deux livres, pour avoir été la cheville ouvrière du CPA (Comité permanent amiante) – le lobby de l'amiante – comité qui avait réussi à bloquer l'interdiction de l'usage de l'amiante de 1982 à 1997.

Mais qu'à cela ne tienne ! Après dissolution du CPA, construit sous la houlette du patronat de l'amiante, Jean-Pierre Hulot – patron du CES – a fait affaire avec le patronat des producteurs de matière plastique et de la plasturgie, pour vanter les mérites du PVC en dissimulant au mieux les risques liés à la fabrication et à l'usage de ce type de matériaux.

Dans le groupe de travail qui a cautionné cette brochure, on trouve diverses personnes se réclamant de la CFDT, de Force Ouvrière, et de diverses associations de consommateurs et de protection de l'environnement, toutes personnes qui n'ont manifestement rien appris du scandale de l'amiante. L'INRS, la Direction Générale

de la Santé et le Ministère de l'Industrie sont remerciés pour « les informations mises à la disposition du groupe de travail. » Etrangement, cette fois-ci, aucun scientifique, aucun médecin ne s'est compromis dans cette opération de lobbying.

– « Matières plastiques et adjuvants, hygiène et sécurité », <sup>(2)</sup> est le second document global, édité, lui, par l'INRS, d'abord en 1982, la dernière brochure en date étant parue en 2006. Les aspects prévention et réglementation y sont peu ou pas abordés. Couvrant un terrain très large, il y a des oublis ou des vues beaucoup trop rapides sur les risques liés à certains produits.

Au delà de ces deux documents, il est possible aujourd'hui d'accéder à une très large documentation sur les risques liés aux nombreux produits ajoutés aux granulats de PVC pour en faire des objets ou des produits finis ou semi finis.

Cette première analyse ne prétend pas donner réponse à toutes les questions que posent la manipulation, le chauffage et l'extrusion de mélanges de plus d'une centaine de molécules diverses, en plus du PVC lui-même. Témoignages et enquêtes permettront d'aller plus loin. D'ores et déjà, suite aux observations de nombreux travailleurs il apparaît que se pose la question : N'est-on pas en face d'un excès de cancer dans la population exposée en milieu de travail ?

Cette première question entraîne une seconde: Y-a-t-il des risques CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) dans ce type d'atelier ? Répondre à cette question est l'objet – pour l'essentiel – du présent mémoire.

Les deux documents généraux évoqués ci-dessus, <sup>(1,2)</sup> n'abordent pas l'éventualité de tels risques dans les ateliers produisant des objets finis en PVC.

Le document du lobby patronal <sup>(1)</sup> se contente d'évoquer le risque lié au dégazage de résidus de chlorure de vinyl monomère, (CVM), un cancérogène, piégés dans le PVC, lors des opérations de mélange puis d'extrusion du polymère. Ce risque est considéré comme très faible. Il aurait été plus convaincant de fournir les résultats des mesures de concentration de CVM dans l'air, en plasturgie, à proximité des installations de mélange puis d'extrusion, et ce en fonction de l'origine des granulats de PVC. Quant aux risques liés aux divers adjuvants ils ne sont pas abordés.

Le second document, celui de l'INRS <sup>(2)</sup>, qui sert d'ailleurs de justificatif au premier, ne fait pas mieux, puisqu'il ne fait que quelques allusions à des produits cancérogènes, (amines aromatiques, anhydride chromique, HPA, amiante), non utilisés comme adjuvants dans les ateliers du PVC.

Et pourtant, comme nous allons le voir ci-après, le risque CMR est bel et bien présent dans ces ateliers.

### **I) Risque CMR et composés du plomb et du cadmium.**

On peut déjà remarquer – parce que ce sont ou c'étaient les plus « visibles » – la présence parmi les stabilisants de sels de plomb et de cadmium, les composés de ces deux éléments étant aujourd'hui respectivement classés en catégorie 2A et 1 par le Centre International de recherche sur le cancer, le CIRC, agence de l'OMS. Ce qui

signifie que les premiers sont probablement cancérigènes pour l'homme, et que les seconds le sont indiscutablement.

Les expositions au plomb, sous forme de stéarate et de phosphite (par exemple actuellement fourni sous le nom de Baeropan ) ont été en principe surveillées par le plomb dans le sang, (plombémie) et dans l'air. Ces expositions n'ont pas été négligeables, mais comme, à notre connaissance, on ne peut classer le stéarate de plomb parmi les cancérigènes forts, on ne retiendra pas pour ces sels un rôle prioritaire, mais un rôle probable de ces produits lors de l'évaluation du risque de cancer.

Il en est probablement de même avec les stéarate et laurate de cadmium, dont l'exposition ne semble pas avoir fait l'objet d'un contrôle régulier, ni d'une information complète auprès des travailleurs, alors que ces produits sont pourtant classés cancérigènes depuis 1993. Sous la pression de l'Union européenne l'industrie du PVC s'est d'ailleurs engagée à cesser l'utilisation de ces produits en 2001.

C'est faute de données précises sur l'exposition et faute de données portant spécifiquement sur la cancérigénicité de ces composés que l'on ne leur attribuera pas un rôle prioritaire mais probable dans l'évaluation du risque de cancer.

Concernant les composés du plomb et du cadmium il ne doit pas être oublié que les cancers d'aujourd'hui sont les produits des expositions des années 70 au début des années 90. Ils renvoient donc à des conditions de travail ayant conduit à des expositions sans doute nettement plus importantes que celles existant aujourd'hui.

Au delà de ces deux familles de stabilisants, plomb et cadmium, de moins en moins utilisés, il semble indispensable d'attirer l'attention sur le caractère cancérigène très probable de deux additifs, en l'occurrence un produit gonflant, l'azodicarbonamide, et un produit stabilisant, le Bis (2 – éthylhexyl thioglycolate) dioctylétain.

Nous n'aborderons pas ici le rôle de l'amiante qui a été largement utilisé dans les ateliers en cause comme dans l'ensemble des entreprises de la chimie. Ce matériau est en effet maintenant bien connu pour sa responsabilité dans les cancers du poumon , de la plèvre et du péritoine

## **II) Azodicarbonamide et risque CMR.**

Diverses publications scientifiques <sup>(3,4,5)</sup> font état de l'utilisation de ce produit dans les ateliers concernés, au moins depuis le début des années 1980. Il est commercialisé en particulier sous le nom de Luvopor, (précédemment Azobul). Il s'agit d'un agent gonflant car, entre autres molécules, il libère du gaz carbonique et de l'azote au sein du polymère, lors de sa dégradation thermique pendant le processus d'extrusion.

Mais sa décomposition thermique génère également un autre produit, le semicarbazide (SEM), produit qui a attiré l'attention des autorités européennes en charge de la sécurité des aliments. D'où l'avis d'un groupe scientifique <sup>(6)</sup> auprès de cette Autorité, avis publié en 2005, qui déclare que la migration du SEM vers les aliments se fait à partir des joints en plastique des couvercles métalliques des

bouteilles et des pots en verre, le SEM provenant pour l'essentiel de la décomposition de l'azodicarbonamide ajouté au PVC.

Le SEM était à cette époque connu comme un cancérigène chez la souris par voie orale, mais pas chez le rat. Il était également classé comme mutagène, sans nécessité d'ajout de compléments enzymatiques, propres à tel ou tel organe, (ce qui signifie qu'il peut exercer son action sur divers organes cibles). Il fut alors classé comme un cancérigène faible, les experts ayant de plus considéré qu'aux faibles doses en cause dans les aliments, il n'y avait probablement pas de risque ! Mais les résultats obtenus étaient cependant suffisamment inquiétants pour avoir conduit la Commission à promulguer la Directive 2004/1/CE qui interdit, à compter du 2 août 2005, l'utilisation de l'azodicarbonamide dans les matériaux en contact avec les denrées alimentaires <sup>(7)</sup>.

A noter qu'apparemment le caractère cancérigène n'a été recherché que lors de l'administration du produit par ingestion aussi est-il fort probable que les résultats auraient été différents si l'exposition avait eu lieu par inhalation.

En mars 2007, au niveau européen, sans doute sur la base d'expertises complémentaires, est publiée une nouvelle Directive <sup>(8)</sup> qui conclut de façon générale à « l'interdiction d'utiliser l'azodicarbonamide dans les matériaux et objets en matière plastique. »

La France met alors sa réglementation en conformité avec cette Directive à partir d'un arrêté du 25 avril 2008 <sup>(9)</sup>, qui, dans son article 6, modifie l'article 4-5 d'un arrêté du 2 janvier 2003 en y ajoutant « l'utilisation de l'azodicarbonamide, visée au numéro de référence 36640 n°CAS 000123-77-3, dans la fabrication de matériaux et d'objets en matière plastique est interdite. »

Apparemment, une telle rédaction implique toutes les matières plastiques. Il y a cependant un doute puisque les deux textes (Directive et Arrêté) visent les matières plastiques destinées à être mises au contact de denrées alimentaires !

La réglementation ci-dessus qui vise à protéger les consommateurs n'a pas son équivalent destiné à protéger les travailleurs cependant beaucoup plus exposés lors de la production et de l'utilisation de l'azodicarbonamide, utilisé d'ailleurs non exclusivement pour le PVC, mais aussi pour les polyoléfines et les caoutchoucs.

La seule étude large sur la toxicité de l'azodicarbonamide date de 1999 <sup>(11)</sup>, rassemblant les travaux effectués jusqu'en 1997. Il s'agit d'un rapport d'experts publié par l'OMS. On y découvre que ce produit est un mutagène et donc qu'il devrait être classé « CMR »... ce qui n'est toujours pas le cas dans la réglementation européenne !

Il y est noté que les effets d'une exposition à long terme n'ont pas été bien étudiés et qu'aucune étude de cancérigénicité n'est disponible. A notre connaissance, 9 ans plus tard, la situation n'a pas changé.

L'étude évoque les résultats et les conclusions de maints travaux <sup>(3,4,12,13,14)</sup> montrant que l'exposition des travailleurs à ce produit peut engendrer irritation, toux, respiration difficile, maux de tête et surtout asthme.

Etrangement, le rapport se focalise sur la transformation du produit en milieu biologique lors d'expérimentations animales, en biurée, négligeant d'une part la transformation lors du chauffage en semicarbazide (voir ci-dessus), d'autre part la formation possible de radicaux libres. En effet, l'azodicarbonamide, en particulier en présence de l'ion cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), est à même de générer le radical carbamoyl, susceptible, en milieu biologique, d'attaquer l'ADN et donc de jouer un rôle important en mutagenèse et cancérogenèse <sup>(10)</sup>. Or, dans les poussières des ateliers concernés, il y a non seulement l'azodicarbonamide mais également, occasionnellement, un colorant bleu qui est un sel de cuivre (par exemple, l'Irgalite Blue BLPO).

Par ailleurs, l'étude<sup>(11)</sup> se réfère à diverses données qui ne peuvent être discutées car non publiées, et elle ne prend pas en compte dans les travaux in vitro et in vivo à court terme, le mode d'administration de l'azodicarbonamide, et encore moins des gaz et des poussières formés lors des opérations d'extrusion du PVC.

Ce rapport ne répond donc pas à ce qui était en principe son objet : l'évaluation des risques pour les travailleurs concernés. A leur décharge, les experts évoquent deux raisons à cet échec, la mauvaise qualité des études animales et l'absence d'études en cancérogenèse et en toxicité pour la reproduction (reprotoxicité). Dont acte, mais, face à des excès très probables de cancers parmi le personnel des ateliers concernés, il est aujourd'hui indispensable qu'une grande entreprise comme Arkéma, directement intéressé, finance des études indépendantes in vitro et in vivo à long terme chez l'animal, pour mieux définir les risques liés à l'azodicarbonamide et à ses produits de décomposition thermique. Encore faudra-t-il qu'il existe sur cette question, une pression suffisante des travailleurs et des syndicats concernés.

En matière de prévention, un auteur<sup>(15)</sup>, en 1996, a proposé une valeur limite sur 8 heures de  $1 \text{ mg/m}^3$ , mais, avec la seule référence aux risques d'asthme et d'irritation de la peau. La prise en compte du caractère mutagène – et probablement cancérogène – implique au minimum une valeur limite beaucoup plus basse, à définir au niveau du Ministère du travail, et l'obligation d'un contrôle de l'azodicarbonamide et du semicarbazide dans l'air des ateliers concernés. A noter qu'Hachiya <sup>(16)</sup> cite deux autres produits formés lors de la décomposition thermique de l'azodicarbonamide, mais sans indication sur leur toxicité.

Il faudra maintenant poser la question de l'application de l'arrêté du 25 avril 2008. Si les juristes, en restreignent la portée aux seules matières plastiques pouvant venir au contact des denrées alimentaires, il sera nécessaire d'envisager son extension, c'est à dire l'interdiction d'emploi de l'azodicarbonamide dans toutes les matières plastiques et caoutchoucs. En attendant, un contrôle des atmosphères de travail et l'application de mesures de prévention collectives et individuelles seront nécessaires. On peut aussi se poser la question des risques pour les travailleurs du BTP qui découpent, à la meule, les matériaux en PVC, opération qui génère un nuage de fines poussières.

Pour en terminer avec les agents gonflants, il est nécessaire de noter, dans certains cas, l'utilisation du 4,4' – oxybis (benzensulfonylhydrazide), qu'un auteur, N. Hachiya<sup>(16)</sup>, qui a testé la génotoxicité de 64 produits chimiques utilisés dans l'industrie des plastiques, a caractérisé comme étant également mutagène.

### **III ) Risque CMR lié aux dérivés organiques de l'étain.**

Il s'agit d'une vaste famille de composés dont certains sont utilisés comme stabilisants dans l'industrie du PVC. L'étain est alors lié à un ou au maximum à quatre groupes alkyl. Par groupe alkyl on entend des groupes hydrocarbonés, groupes avec un seul atome de carbone (méthyl) ou plus généralement avec plusieurs carbones (par exemple octyl avec 8 atomes de carbone). Par ailleurs l'étain ayant quatre liaisons à partager est également lié à divers groupes (hydroxyles, groupes soufrés, etc. ) Il semble qu'au fil des années, les produits employés dans les ateliers concernés aient changé, avec l'emploi successif ou simultané de composés tri-alkyl et di-alkyl. Les groupes alkyl ont aussi changé au fil des années, groupes butyl progressivement remplacé, semble-t-il, par des groupes octyl.

A noter également que diverses références font état de la présence quasi constante de composés tri-alkyl (par exemple trioctyl), comme impureté dans les produits commerciaux étiquetés comme dialkyl.

Il semble qu'actuellement le principal produit ajouté comme stabilisant soit un dialkyl, le Bis (2 – éthylhexyl thioglycolate), dioctylétain, vendu par Dorlyl, avec, dans la fiche de sécurité, les phrases de risques ci-dessous :

- Nocif : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition par ingestion.
- Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

Nous verrons qu'il y a là une grave sous estimation des risques.

### **III ) – 1 Une première expertise de l'ensemble des composés organiques de l'étain.**

Elle a été publiée par l'IPCS, (International program on chemical safety) en 1980 <sup>(17)</sup>. Elle met surtout l'accent sur la toxicité pour le système nerveux central des composés trialkyl et tétra alkyls.

Peu de travaux se réfèrent à des expositions par inhalation chez l'homme. L'essentiel des études porte sur des animaux exposés par voie orale. Parmi les effets toxiques rapportés alors, on peut noter :

- Des effets sur la peau et les yeux, tant pour les di que pour les trialkyl.
- Des effets dus à des dialkyl sur le milieu pulmonaire (œdème).
- Une dilatation de l'estomac et une atteinte des reins provoquée par le dioctyl actuellement employé comme stabilisant.
- Une atteinte du foie et du conduit biliaire provoquée par des dialkyl.
- Des effets immunologiques, hématologiques, et sur les tissus lymphatiques dus à des dialkyl.
- Des effets pouvant être très graves sur le système nerveux central avec les trialkyl et les tétra alkyl pouvant également se manifester par des dépressions. Les effets sur le cerveau concernent essentiellement des atteintes de la matière blanche.

- Des effets sur l'embryon et le fœtus dus à un dialkyl, d'où dès cette époque l'évocation d'un **effet reprotoxique, donc un nécessaire classement dans les produits CMR**

La cancérogénicité d'un trialkyl s'est révélée négative dans un essai, mais toujours par voie orale, ce qui ne permet pas de conclure quant au risque lié à l'inhalation. En fait dans ce domaine très peu d'études, à cette époque, était disponible.

La toxicité générale diminue quand augmente le nombre d'atomes de carbones dans les groupes alkyl, mais cette remarque ne concerne que la toxicité par voie orale, l'absorption du composé au niveau gastro-intestinal diminuant quand augmente la longueur de chaîne des groupes alkyl.

Les effets sur l'homme sont, à cette époque, encore moins bien documentés, avec des épisodes d'intoxication aiguë tant par ingestion que par inhalation, des brûlures de la peau et une irritation de la muqueuse nasale.

### ***III – 2 ) Une seconde expertise globale des dérivés organiques disubstitués de l'étain<sup>(18)</sup>***

Elle est beaucoup plus récente, et date de 2006. Elle couvre également les monosubstitués qui ne semblent pas avoir été utilisés dans les ateliers du PVC.

Il s'agit du document 73 d'un groupe international d'experts (CICAD), avant tout préoccupé par les problèmes d'environnement et par la toxicité par ingestion pour les consommateurs

On vérifie, une fois de plus, le décalage entre la protection des consommateurs et la protection des personnes les plus exposées, en l'occurrence les travailleurs concernés en fabrication ou en utilisation de ces produits. Pour ces derniers, il n'existe aucune expertise globale récente.

La quasi totalité des études citées portent sur des animaux, (in vivo) ou sur des cellules en culture, (in vitro). Sont étudiés successivement les effets toxiques à court et moyen terme, puis les effets à long terme.

#### ***III – 2 – 1) Effets à court et moyen terme***

Sont passés en revue les effets sur le système nerveux, sur la reproduction, sur les systèmes immunitaire et endocrinien.

En matière de neurotoxicité, des composés dialkyl provoquent des tremblements, des convulsions et des alternances d'agressivité et d'hypersensibilité, liées à des atteintes du cerveau, en particulier au niveau de l'hippocampe.

Les composés diméthyl entraînent, lors d'administration par voie orale à des femelles en gestation, des malformations ou des décès à la naissance dans leur descendance. Ce sont donc des composés tératogènes, (ce qui confirme le rapport de 1980) appartenant ainsi au groupe des composés CMR. Une comparaison, pour cette propriété reprotoxique, de composés différant par leur nombre d'atomes de carbone dans les groupes alkyl révèle que le mono-octyl est plus toxique que le monoéthyl. Le fait d'utiliser comme ligands de l'étain des groupes octyl plutôt que des groupes butyl ne semble donc pas apporter un avantage en terme de sécurité. Le

recours au (diisooctyl thioglycolate) dioctylétain, produit couramment utilisé dans l'industrie du PVC, conduit, au-delà d'une certaine dose, aux mêmes malformations dans la descendance des femelles exposées.

Se pose donc le problème de l'exposition de femmes en âge de procréer à de tels produits.

Les effets des composés dialkyl sur le système immunitaire ont été également largement étudiés. Sont en particulier observés des effets immunosuppresseurs et une atrophie du thymus.

Peu d'études ont encore été consacrées au rôle de ces composés dans la perturbation du système endocrinien.

### ***III – 2 – 2) Effets à long terme et caractère cancérigène***

Il n'existe qu'une seule étude publiée en cancérogenèse, négative, mais les produits ont été administrés par voie orale. Ce qui ne préjuge en rien des effets pouvant survenir à long terme après une exposition des animaux par inhalation, puisque, par voie orale, les produits administrés sont fortement modifiés et/ou éliminés à partir du passage par l'estomac.

A noter cependant qu'est rapportée une étude – non publiée – menée en milieu industriel, faisant état d'une augmentation des lymphomes (une forme de cancers des tissus lymphatiques), suite à l'administration d'un mélange de mono et de dioctylétain.

### ***III – 2 – 3) Génotoxicité***

D'après les auteurs du rapport CICADE <sup>(18)</sup>, les tests in-vivo à court terme sur animaux sont en majorité négatifs, mais il est à considérer, là encore, un effet probable du mode d'administration, impossible à contrôler, car les études, – non publiées – ne sont pas disponibles.

Cependant, pour les dialkyl, des indications nettes de génotoxicité existent à partir **de résultats positifs** dans des études in-vitro **de mutagenèse**, sur des souches bactériennes, **de clastogenèse** ( cassure de chromosomes), dans des tests SOS et rec-assay, dans des tests de mutations sur des cellules d'ovaires de hamsters chinois, et enfin lors d'études révélant la forte capacité de ces produits à induire des contractions chromosomiques (inducteurs d'aneuploidie).

Au final, ces études sont amplement suffisantes pour affirmer que les dialkylétain sont des produits génotoxiques, donc appartenant au groupe des produits CMR.

### ***III – 2 – 4) Les effets sur l'homme***

Sont relatés les effets aigus suite à des expositions importantes et accidentelles, le plus souvent à un mélange de dialkyl et de trialkyl. L'atteinte neurologique des travailleurs concernés – qui peut persister pendant plusieurs

années – est la plus conséquente, pouvant aller jusqu'au coma et au décès. Dans certains cas elle est accompagnée d'une détresse respiratoire.

L'atteinte neurologique, dans la plupart des cas, implique perte de mémoire, confusion mentale, perte de vigilance, insomnie, anorexie, désorientation, accès de dépression et parfois délire.

Aux atteintes ci-dessus, il faut ajouter – toujours pour les dialkyl – un risque de fibrose du pancréas et du foie.

Au final, le rapport CICADE <sup>(18)</sup>, même s'il ne peut – faute de données – conclure sur le caractère cancérogène des dérivés di et trialkyl, peut cependant répondre positivement sur le caractère mutagène et reprotoxique de ces produits qui sont donc indiscutablement à classer dans le groupe des composés CMR.

### **III – 3) Une troisième expertise affligeante**

Datée de 1990, sous l'égide de l'IPCS <sup>(20)</sup>, elle est citée pour mémoire, sachant qu'elle est essentiellement axée sur les tributylétain et sur l'écotoxicologie, et qu'elle est d'une pauvreté affligeante. Un exemple en son point 12 que nous citons.

« *Effets sur les humains. Sommaire :*

*L'oxyde de tributylétain est un irritant de la peau et des yeux, et de sévères dermatoses ont été rapportées après un contact direct du produit avec la peau. Le problème potentiel aggravant est l'absence de réponse immédiate au niveau de la peau. »*

Rien sur les effets sur le système nerveux central, pourtant déjà largement documenté, en particulier par les études sur animaux, dans l'expertise de 1980. Il est pour le moins surprenant que l'étude Arkema <sup>(19)</sup> se réfère principalement à ce rapport d'expertise !

### **III- 4) La prévention**

En conclusion, il apparaît que la prévention dans ces trente dernières années n'a pas du tout été au niveau requis face aux multiples risques – largement documentés internationalement – générés par les composés organiques de l'étain. En particulier l'information du personnel sur les risques a été quasi inexistante et ne pouvait conduire les travailleurs à exiger que soient prises les précautions nécessaires.

Une seule étude de la pollution aux postes de travail a été publiée en 2005, relatant des mesures effectuées dans des établissements Arkema fabriquant des produits en PVC aux USA et au Canada <sup>(19)</sup>. Durant ces mesures, des appareils d'extraction d'air fonctionnaient aux postes de travail concernés et dans l'atelier, et les employés étaient munis de masques. Une seule mesure dépassait la valeur de 0,1 mg/m<sup>3</sup>, exprimée en contenu en étain, soit la valeur limite d'exposition proposée aux USA par l'ACGIH (organisme patronal). Le dépassement concernait un poste de travail où il y avait eu de fréquentes manipulations manuelles du stabilisant utilisé semblable – semble-t-il – à celui utilisé en France. Aucune mention n'est faite de la probable présence de composés trialkyl comme impuretés du composé dialkyl.

Cette VLE de 0,1 mg/m<sup>3</sup> ne prend nullement en compte les risques CMR et n'est donc pas acceptable, aussi les CHSCT concernés devraient-ils demander auprès du Ministère du Travail, la fixation d'une VLE en rapport avec les dangers que représente l'exposition à ces produits, dialkyl et trialkyl.

Il en est de ces composés organiques de l'étain comme des composés du plomb et du cadmium. Leur emploi comme stabilisant devrait être proscrit. Déjà, les composés du plomb sont en voie de remplacement et ceux du cadmium ont disparu. Il devra en être de même avec les composés organiques de l'étain.

#### **IV ) La question des phtalates**

Le problème de la toxicité des phtalates ne doit évidemment pas être éludé. Un composé comme le DEHP (di éthyl hexyl phtalate ou phtalate de dioctyle), ajouté au PVC par centaines de milliers de tonnes, à l'échelle de l'Union européenne, pour conférer de la souplesse au matériau final, a été classé en catégorie 2 par l'Union européenne, en tant que toxique pour la reproduction. Même propriété pour le phtalate de diisobutyle. Ce sont donc, puisque reprotoxiques des composés CMR.

Sont-ils pour autant des composés cancérigènes pour l'homme ? Les producteurs de PVC le nient et le Centre International de recherche sur le cancer ne l'a classé qu'en catégorie 3, c'est-à-dire qu'il ne peut - dans l'état actuel des connaissances - être classé quant à son caractère cancérigène pour l'homme. Ceci bien qu'il y ait un effet cancérigène démontré chez l'animal, mais par un mécanisme apparemment non transposable chez l'homme.

Il apparaît donc peu probable que les excès de cancers parmi les travailleurs exposés dans les ateliers PVC puissent être attribués à des expositions aux phtalates. Ceci étant ces produits sont cependant des toxiques responsables de perturbations du système endocrinien. Il apparaît donc justifié, pour tous les personnels en cause d'instituer un contrôle des expositions en recourant à la méthode préconisée par l'INRS (dosage des métabolites des phtalates dans l'urine)

#### **V ) Conclusion**

Quels sont les postes de travail concernés par les expositions aux divers produits cités ci-dessus comme pouvant impliquer un risque de cancer ? Manifestement en premier lieu ceux des ateliers « tubes », mais, au moins pour une partie des produits, également ceux des ateliers « profilés ». Une enquête globale sur les neuf sites industriels (chiffre probable mais qui demanderait confirmation) concernés ou ayant été concernés, devra déterminer, site par site et atelier par atelier, l'histoire des expositions depuis le début des années 70

De surcroît le lavage des vêtements de travail à la maison par les épouses des travailleurs était de règle jusqu'à une période récente. Il n'est donc pas impossible que certaines d'entre elles aient été contaminées. Enfin on peut aussi se poser la question des risques pour les travailleurs du BTP qui découpent, à la meule, les matériaux en PVC, opération qui génère un nuage de fines poussières

Par rapport à la question de départ : y a-t-il eu un risque CMR dans les ateliers en question, la réponse est sans ambiguïté ni doute. Oui ce risque a existé et

a impliqué au moins quatre sources d'exposition, sans tenir compte des expositions à l'amiante. Il concerne des composés du plomb, du cadmium et de l'étain, ainsi que l'azodicarbonamide. A notre connaissance des expositions aux deux derniers de ces composés subsistent dans certains ateliers.

**S'il est vrai que les études disponibles n'apportent pas de preuves irréfutables du caractère cancérigène de chacune de ces quatre substances, il est non moins vrai qu'elles apportent tout un ensemble d'arguments qui conduisent à considérer leur caractère cancérigène comme très probable**

**Il serait donc nécessaire d'obtenir d'un laboratoire indépendant (comme le laboratoire de toxicologie de l'Institut Pasteur de Lille) une étude à court terme sur la génotoxicité de l'azodicarbonamide et du dioctylétain, ainsi que de leurs produits de décomposition à la température de l'extrusion du PVC, et enfin des sels organiques du plomb et du cadmium. Dans une étape parallèle il serait indispensable d'engager des études à plus long terme (2 à 3 ans), en inhalation chez le rat avec l'azodicarbonamide et le dérivé organique de l'étain.**

Pour tenir compte de la situation ayant existé dans les établissements dans les années 1970, 1980, 1990, alors que la manipulation des produits en cause était le plus souvent manuelle et sans précautions particulières, situation qui a pu peut-être perdurer encore partiellement dans les années 2000, des attestations d'exposition devront être délivrées à tous les travailleurs ayant été exposés aux quatre types de composés ci-dessus, plus éventuellement à l'amiante.

**Un recensement – en premier lieu par les élus CHSCT – des victimes de cancers devient indispensable sur chaque site.** Il est en effet fort probable, compte-tenu des observations déjà réalisées et compte-tenu de la multiplicité des expositions CMR, qu'il existe un excès de cancer dans les populations de travailleurs concernés, en particulier, compte tenu des temps de latence, parmi ceux ayant travaillé dans les années 1970 et 1980. Un tel recensement doit couvrir non seulement les travailleurs des entreprises concernées mais également ceux des entreprises sous traitantes et les intérimaires, souvent impliqués dans des travaux entraînant une forte exposition.

#### Références :

- (1) CES . Le PVC en question (1998). Brochure d'un groupe de travail PVC
- (2) Matières plastiques et adjuvants (2006) INRS
- (3) Ahrenholz SH, Anderson KE (1985)  
Health hazard Evaluation Report N°HETA-83-156-1622 , NIOSH
- (4) Whitehead LW et al (1987). Respiratory symptoms, etc. Am. J. Ind. Med, 11/1 : 83-92
- (5) Slovak AJ (1981). Occupational asthma, etc., Thorax 36 (12) : 906-9
- (6) Autorité Européenne de sécurité des aliments (EFSA) (2005). Avis du groupe scientifique sur les additifs alimentaires...
- (7) Directive 2004/1/CE
- (8) Directive 2007/19/CE
- (9) Arrêté du 25 avril 2008 modifiant l'arrêté du 2 janvier 2003
- (10) Midorikawa K et al (2002). Hydroxylation of deoxyguanoside... Free Radic. Res. 36 (6) 667-75
- (11) CICAD, Document 16 (1999) Azodicarbonamide

- (12) Slovak AJM (1984) Occupational hazards of polyéthylène... In "Industrial hazards of plastics..." Jarvisalo et al éditeurs pp 313-317
- (13) Normand J.C. et al (1989). Occupational asthma... Br. J. of Occup. Med. 46,1 : 60-62
- (14) Malo J.L., Bernstein IL. (1993) Other chemical substances... In Asthma in the workplace, IL Bernstein et al edit. Marcel Dekker N.Y. , pp. 481-502
- (15) Ball EM, et al (1996), Azodicarbonamide. Criteria document... HSE Books, Suffolk CO 10 6 FS, U.K.
- (16) Hachiya N. (1987). Evaluation of chemical genotoxicity... Akita J. Med. 14, 269-292
- (17) IPCS (1980), Environmental health criteria 15, Tin and organic compounds
- (18) CICAD, Document 73 WHO (2006) Mono and disubstituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds
- (19) Boraiko C. Batt J. (2005) Evaluation of employees exposure to organic tin compounds. J. of Occup. and Environ. Hygiène, 2 : 73-76
- (20) IPCS, WHO, (1990) Environmental Health Criteria 116, Tributyltin compounds