

# ÉVALUATION D'INDICES DE POTENTIEL DE SUREXPOSITION UTILISÉS DANS UN PROJET DE SUBSTITUTION DE SOLVANTS

Maximilien Debia, Denis Bégin, Fatim Diallo et Michel Gérin

Département de santé environnementale et santé au travail,  
Faculté de médecine, Université de Montréal

---

Lors d'un projet de substitution de solvants, l'utilisation d'indices de potentiel de surexposition (IPS) pour comparer et sélectionner un solvant est recommandée. Trois IPS ont été évalués : le classique rapport de danger de vapeur (Vapour Hazard Ratio, VHR), l'indice danois MAL et l'indice SUBFAC du logiciel SUBTEC. Au total, les IPS de 56 solvants purs, 52 mélanges de solvants et 27 mélanges de solvants aqueux ont été comparés. Pour les substances pures les IPS ne diffèrent que par la nature du paramètre physicochimique décrivant la volatilité. Pour les mélanges, les IPS tiennent compte des proportions des solvants mais peuvent différer par l'utilisation ou non de coefficients d'activité (CA) pour décrire la non-idéalité des mélanges. Pour les solvants purs, des corrélations significatives ont été trouvées entre les IPS. Pour les mélanges de solvants, les corrélations sont très bonnes aussi et l'utilisation des CA n'affecte pas de façon importante les corrélations. Pour les mélanges aqueux, l'utilisation des CA a un impact minime à des fractions molaires de solvants de 0,5 mais elle devient importante avec des fractions molaires de 0,1 et de 0,01. L'utilisation du VHR, la méthode la plus simple pour évaluer des options de remplacement dans un projet de substitution de solvants, est en concordance avec des méthodes plus complexes de calcul d'IPS et devrait être favorisée.

---

## Introduction

En milieu industriel, les solvants organiques sont des composés chimiques utilisés pour peindre, dissoudre, diluer, décaper, nettoyer, coller, imprimer. Les principaux effets reliés à une exposition aux solvants se caractérisent, selon la substance, par des effets sur le système nerveux central ou périphérique, des irritations des yeux et des muqueuses, des effets cancérigènes, des effets mutagènes et des effets sur la reproduction et le développement [1, 2]. Bien que ces effets soient à la base des valeurs limites d'exposition pour de nombreux solvants, en milieu de travail, le dépassement des normes est encore observé et peut mener à des situations préoccupantes. L'ensemble des effets toxiques des solvants sur la santé et l'environnement est en théorie évitable par la prévention.

En santé et sécurité du travail, la substitution est reconnue comme la méthode prioritaire de maîtrise dans la prévention des risques liés aux substances dangereuses [3, 4]. La substitution consiste à éliminer l'utilisation d'une substance dangereuse en la remplaçant par une autre substance, moins dangereuse, ou par un procédé différent. Diverses recherches ont permis

de mettre au point des procédures pour l'implantation de la substitution [1, 5, 6]. Une démarche d'analyse de substitution en 9 étapes a été proposée par Gérin et Bégin (2002) comme une méthode de prévention spécifique aux solvants mais dont les grandes lignes pourraient être applicables de façon plus générale à toute substitution de substance dangereuse [1]. Les 6<sup>e</sup> et 7<sup>e</sup> étapes de la démarche demandent d'évaluer les produits retenus lors de la 5<sup>e</sup> étape et de les comparer entre eux ainsi qu'avec celui ou ceux que l'on veut éliminer afin de choisir le solvant de substitution. La comparaison et la sélection impliquent un choix éclairé fondé sur des critères relatifs à l'environnement et à la santé et sécurité du travail [4]. Ces recherches sont souvent complexes et nécessitent de consulter de nombreuses sources d'information. Goldschmidt [6], Gérin et Bégin [1] et Filskov et coll. [5] s'accordent à dire que les étapes de comparaison et de choix du solvant de substitution sont problématiques et qu'il est souvent difficile de comparer des substances ayant des effets différents. Plusieurs outils d'évaluation et de comparaison des options de substitution ont été développés afin d'orienter et de faciliter ces étapes menant au

choix du substitut. Parmi ces outils, on distingue les indices de potentiel de surexposition (IPS) utilisés pour comparer et sélectionner des options de substitution. L'IPS représente la capacité intrinsèque d'une substance à créer une situation de surexposition. Plus l'IPS est faible, meilleur est le solvant.

L'objectif de cette étude vise la comparaison de trois IPS en testant ces IPS sur une série de solvants purs et de mélanges afin de déterminer les outils de comparaison des solvants les mieux adaptés pour la substitution des solvants en milieu de travail.

## Méthodologie

Trois IPS ont été évalués (Rapport de danger de vapeur ou Vapor Hazard Ratio (VHR) [7], MAL<sup>1</sup> [8] et SUBstitution FACTor (SUBFAC) du logiciel SUBstitution TECHnique (SUBTEC) [9]) pour 56 solvants purs, 52 mélanges de solvants et 27 mélanges de solvants aqueux. Les solvants purs ont été sélectionnés à partir d'une étude sur l'utilisation des solvants en France [10] qui a permis d'identifier 43 solvants représentant plus de 93 % de l'utilisation totale dans plusieurs familles de solvants : alcools, esters, cétones, éthers de glycol, éthers, coupes pétrolières (hors aromatiques), solvants aromatiques, solvants halogénés. Finalement, cette liste a été complétée par plusieurs solvants d'intérêts dont des solvants recommandés pour la substitution tels le lactate d'éthyle et le d-limonène. Pour les mélanges de solvants, une recherche dans les bases de données des fiches de données de sécurité (CCHST<sup>2</sup> et site Web spécialisé<sup>3</sup>) a été effectuée afin d'identifier des mélanges réels de solvants utilisés ou ayant été utilisés pour nettoyer, décaper, dégraisser et diluer. Les solvants aqueux sont des mélanges théoriques binaires composés d'eau et de solvants hydrosolubles identifiés à partir de la liste des solvants purs. Les fractions molaires de solvants dans l'eau utilisées sont 0,01, 0,1 et 0,5.

Les IPS se calculent à partir du ratio de la volatilité et de la valeur limite d'exposition (VLE).

Pour les substances pures, les IPS ne diffèrent que par la nature du paramètre physicochimique décrivant la

volatilité (basé sur la concentration de vapeur saturante ( $C_{sat}$ ) pour VHR (équation 1), sur le taux d'évaporation relatif (acétate de butyle=1) normalisé ( $Rr$ ) pour MAL (équation 2) et sur un taux d'évaporation calculé ( $Rc$ ) pour SUBFAC (équation 3)).

$$VHR = \frac{C_{sat}}{VLE} = \frac{P_{vap}}{101325} \times 10^6 \quad (1)$$

$$MAL = 100 \times d \times \frac{Rr}{VLE} \quad (2)$$

$$SUBFAC = \frac{Rc}{VLE} \quad (3)$$

Avec  $P_{vap}$  la tension de vapeur à 25°C en Pascal,  $VLE$  la valeur limite d'exposition professionnelle 8-heures (exprimée en ppm pour VHR et SUBFAC et en mg/m<sup>3</sup> pour MAL) et  $d$  la densité de la substance en kg/L.

Pour les mélanges, 4 IPS ont été calculés : VHR<sub>m</sub>, VHRCA<sub>m</sub>, MAL<sub>m</sub> et SUBFAC<sub>m</sub> (équations 4, 5, 6 et 7). Alors que les 4 indices considèrent les proportions des solvants dans le mélange (fractions molaires ou massiques) seul VHRCA<sub>m</sub> et SUBFAC<sub>m</sub> utilisent les coefficients d'activité ( $CA$ ) afin de considérer la non-idéalité de certains mélanges. Dans un mélange non-idéal, la composition molaire du liquide ne représente pas la composition molaire des vapeurs.

$$VHR_m = \sum_{i=1}^n (x_i \times VHR_i) \quad (4)$$

$$VHRCA_m = \sum_{i=1}^n (x_i \times CA_i \times VHR_i) \quad (5)$$

$$MAL_m = d \times \sum_{i=1}^n (P_i \times \frac{Rr_i}{VLE_i}) \quad (6)$$

$$SUBFAC_m = \sum_{i=1}^n (x_i \times CA_i \times SUBFAC_i) \quad (7)$$

Avec  $x_i$  la fraction molaire de la substance  $i$ ,  $P_i$  le pourcentage de fraction massique de  $i$ ,  $CA_i$  le coefficient d'activité de  $i$  dans le mélange  $m$  et  $d$  la densité du mélange  $m$  en kg/L.

Les paramètres physicochimiques  $C_{sat}$  et  $Rr$  ont été déterminés à partir des bases de données du Reptox<sup>4</sup> et

<sup>1</sup> Maleteknisk Arbejdshygiejnisk Luftbehov. Indice danois correspondant à la quantité d'air frais en m<sup>3</sup>/L de produit, nécessaire au respect de la VLE.

<sup>2</sup> Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail

<sup>3</sup> <http://www.msdssearch.com/DBLinksN.htm>

<sup>4</sup> [www.reptox.csst.qc.ca](http://www.reptox.csst.qc.ca), Répertoire toxicologique de la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

de HSDB<sup>5</sup>. Les VLE ont été déterminées d'après les valeurs 8-heures recommandées par l'ACGIH<sup>6</sup> [11] et complétées par des valeurs réglementaires ou d'autres recommandations lorsqu'il n'y avait pas de VLE de l'ACGIH. Les coefficients d'activité ont été calculés en utilisant le tableur Excel ( $x_L$ UNIFAC), développé par Randhol et Engélien [12]. Les indices SUBFAC ont été déterminés avec le logiciel SUBTEC version UK 1.0. [13].

## Résultats

Pour les solvants purs, des corrélations significatives ont été trouvées entre les IPS, un peu moins bonnes lorsque l'indice MAL est impliqué avec des coefficients de corrélation de 0,98 ( $R^2=0,96$  ;  $p<0,01$ ) entre VHR et SUBFAC et 0,81 ( $R^2=0,66$  ;  $p<0,01$ ) entre VHR et MAL.

Pour les mélanges de solvants, l'utilisation des CA n'affecte pas de façon importante les corrélations entre  $VHR_m$  et  $SUBFAC_m$  ( $R^2=0,92$  ;  $P<0,01$ ) et entre  $VHR_m$  et  $VHRCA_m$  ( $R^2=0,96$  ;  $P<0,01$ ). La plus grande différence entre  $VHRCA_m$  et  $VHR_m$  correspond à un ratio de 2,7 et la moyenne des ratios est 1,2 soit une augmentation moyenne des  $VHRCA_m$  de 20% par rapport aux  $VHR_m$  pour les 52 mélanges de solvants choisis. Une corrélation significative mais beaucoup plus faible a été observée entre les indices  $VHR_m$  et  $MAL_m$  ( $R^2=0,31$  ;  $P<0,01$ ).

Pour les mélanges aqueux, des corrélations significatives ont été observées entre les indices  $VHRCA_m$  et  $VHR_m$  à des fractions molaires de 0,5 ( $R^2=0,9874$  ;  $p<0,01$ ), de 0,1 ( $R^2=0,83$  ;  $p<0,01$ ) et de 0,01 ( $R^2=0,6081$  ;  $p<0,01$ ). On observe que la qualité des corrélations devient moins bonne en diminuant les fractions molaires. Des observations similaires ont été constatées entre les indices  $VHR_m$  et  $SUBFAC_m$  alors que les corrélations entre  $VHR_m$  et  $MAL_m$  sont moins bonnes pour chacune des 3 fractions molaires testées. L'utilisation des CA a un impact minime à des fractions molaires de solvants de 0,5 (rapports  $VHRCA_m/VHR_m$  de 0,71 à 1,79) mais elle devient importante avec des fractions molaires de 0,1 (rapports  $VHRCA_m/VHR_m$  de 0,15 à 16,3) et de 0,01 (rapports

$VHRCA_m/VHR_m$  de 0,06 à 152,2), notamment pour certains éthers de glycol, alcools, éthers et esters.

## Discussion et conclusion

L'utilisation du VHR (comprenant  $VHR_m$ ) pour évaluer des options de remplacement dans un projet de substitution de solvants est une méthode simple et efficace, en concordance avec des méthodes plus complexes de calcul d'IPS. Il faut noter par ailleurs le manque de disponibilité actuelle du logiciel SUBTEC.

L'utilisation des CA pour évaluer le potentiel de surexposition n'est pas justifiée pour les 52 mélanges de solvants identifiés dans cette recherche. Pour les mélanges aqueux, l'utilisation des CA doit être envisagée à cause des fortes déviations de l'idéalité observées. Toutefois, alors que les 52 mélanges de solvants sont représentatifs des solvants utilisés en milieu de travail, les solvants aqueux choisis dans cette étude sont des mélanges binaires théoriques non représentatifs de ceux que l'on retrouve en milieu de travail. En effet, les solvants aqueux sont des mélanges plus complexes pouvant contenir d'autres produits tels que les tensioactifs et qui peuvent modifier certaines propriétés relatives à l'évaporation. De plus, le fait que ce soit aux faibles et très faibles concentrations (0,1 et 0,01) que l'on retrouve de fortes déviations de l'idéalité n'implique pas forcément des niveaux d'exposition potentiellement importants. La quantité de solvant utilisée et les paramètres environnementaux classiques qui déterminent l'exposition (température, volume de la pièce, taux de changement d'air ...) doivent être considérés afin de caractériser l'exposition. Des recherches complémentaires devraient être entreprises afin de mieux caractériser les niveaux d'exposition des travailleurs qui utilisent des solvants aqueux, ce qui permettra de préciser l'importance de l'utilisation des CA dans le calcul des VHR.

Ce travail a été financé par une subvention de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET).

---

<sup>5</sup> <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>, Hazardous Substances Data Bank de la National Library of Medicine (NLM), Toxicology Data Network (TOXNET®).

<sup>6</sup> American Conference of Governmental Industrial Hygienists

## Références

- [1] Gérin, M. et Bégin, D. - Substitution: démarches et outils, In: Gérin, M. (éd.) - Solvants industriels : santé, sécurité, substitution. Paris, Masson, 2002, pp 39-56.
- [2] Bruckner, J. V. et Warren, D. A. - Toxic effects of solvents and vapors, In: Klaassen, C. D. (éd.) - Cassarett and Doull's Toxicology, the basic science of poisons. McGraw-Hill, New York, 2001, pp 869-916.
- [3] Ménard, L. - Principes généraux de maîtrise, In: Roberge, B., et coll. (éd.) - Manuel d'hygiène du travail. Mont-Royal, Qc, Modulo-Griffon, 2004, pp 541-551.
- [4] Gérin, M. et Bégin, D. - Substitution, In: Roberge, B., et coll. (éd.) - Manuel d'hygiène du travail. Mont-Royal, Qc, Modulo-Griffon, 2004, pp 553-569.
- [5] Filskov, P., Goldschmidt, G., Hansen, M. K., Høglund, L., Johansen, T., Pedersen, C. L. et Wibroe, L. - Substitutes for hazardous chemicals in the workplace. Boca Raton, Florida, Lewis Publishers, CRC Press, Inc., 1996
- [6] Goldschmidt, G. - An Analytical Approach for Reducing Workplace Health Hazards through Substitution. American Industrial Hygiene Association Journal, 1993, 54, 1, pp. 36-43
- [7] Pependorf, W. - Source Control Via Substitution, chapter 8, In: Pependorf, W. (éd.) - Industrial hygiene control of airborne chemical hazards. Boca Raton, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006, pp 185-213.
- [8] Danish working environment service - Executive order on the determination of code numbers. Arbejdstilsynet. Arbejdstilsynet, 1993, Copenhagen, 65 p.
- [9] Olsen, E., Olsen, I., Wallstrom, E. et Rasmussen, D. - On the Substitution of Chemicals - Use of the Subfac-Index for Volatile Substances. Annals of Occupational Hygiene, 1992, 36, 6, pp. 637-652
- [10] Triolet, J. - Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires, 2005, 2<sup>e</sup> trimestre, pp. 65-97
- [11] ACGIH - TLVs<sup>®</sup> and BEIs<sup>®</sup> Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. . Cincinnati, OH, 2007
- [12] Randhol, P. et Engelién, H. K. - <sub>XL</sub>UNIFAC version 1.0. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2000
- [13] Olsen, E. - SUBTEC Version UK 1.0. EnPro ApS, National Institute of Occupational Health, Danish Working Environment Service, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen 1991