

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID
FACULTÉ DE MÉDECINE
DR.B. BENZERJEB –TLEMCEM



وزارة التعليم العالي
و البحث العلمي

جامعة أبو بكر بلقايد
كلية
د.ب.بن زرجب- تلمسان

DEPARTEMENT DE PHARMACIE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES POUR
L'OBTENSTION DU DIPLOME EN PHARMACIE

THÈME :

**Les phtalates dans les produits alimentaires :
Enquête préliminaire**

Présenté par :

BEDRANI Karima

Encadreur : Dr. N. ABOUREJAL

Maitre assistante en toxicologie

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Dieu de m'avoir donné la santé, la volonté pour accomplir ce modeste travail.

Ensuite, je tiens sincèrement à remercier mon encadreur **Mme ABOURIDJAL Nessrine**, Maître assistante en toxicologie pour sa disponibilité et ses conseils, pour avoir très aimablement accepté à m'encadrer, et à finaliser ce mémoire.

DÉDICACES

A mes parents

Pour m'avoir encouragé à travailler et pour leur soutien moral et matériel dans les moments les plus difficiles et la confiance qu'ils m'ont toujours accordée.

A mon marié : Lardjoun Islem pour son soutien et ses conseils

A mes frères et à ma sœur :

Pour leurs aides indéfectibles.

A mes grands-parents, mes oncles, mes cousins, et toute ma famille...

A mes amies ; Bougattara Hanane, Benmira Malika et Abbou Noor Elhoda que j'ai toujours respecté et, à qui je souhaite la pleine réussite dans les études et une vie pleine de bonheur et de santé.

A tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

A tous mes enseignants... du primaire à l'université :

Pour leur patience et leur grande disponibilité : MERCI !

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux	iii
Introduction	
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES MATIERES PLASTIQUES	
I. Définition	03
II. Historique.....	03
III. Formation du plastique	05
IV. Le boom de la production	06
V. Les différents types des plastiques	09
VI. Les thermoplastiques	09
V.1.1. Le polyéthylène téréphtalate (PET)	10
V.1.2. Le polyéthylène	10
V.1.2.1. polyéthylène à « baisse densité » (LDPE)	11
V.1.2.2. polyéthylène à « haute densité » ou « linéaire » (HDTE)	11
V.1. 3. Les polyamides (PA)	11
V.1. 4. Le polychlorure de vinyle (pvc)	12
V.1. 5. Le polystyrène.....	12
1. 6. Le polypropylène (PP)	13
V.1.7. Les polyacéals ou polyoxyméthylène (POM)	13
V.1.8. Le polycarbonate (PC)	13
VII. Les thermodurcissables.....	14
VIII. Les élastomères.	15
VI. Avantages et inconvénients	15
VI.1. avantage	15
VI.2. Inconvénients	16
VII. Recyclages	17
VIII. Composés auxiliaires.....	18
VIII.1. Les charges.....	18
VIII.2. Les stabilisants	18
VIII.3. Les lubrifiants	18
VIII.4. Les colorants et pigments	18

VIII.5. Les retardateurs de flamme ou ignifugeants.....	19
VIII.6. Les agents antistatiques	19
VIII.7. les plastifiants	19
VIII.7. 1.Plastifiants primaires.....	19
VIII.7. 1.1. Les phtalates	19
VIII.7. 1.2.Les adipates et les sébaçates	20
VIII.7. 1.3.Les plastifiants polyesters	20
VIII.7. 1.4.Les phosphates	20
VIII.7. 1.5.Les glycols et leurs dérivés	20
VIII.7. 2.Plastifiants secondaires	20
VIII.7.2.1.Les esters d'acides gras.....	20
VIII.7.2.2.Les dérivés organiques chlorés.....	20
VIII.7.2.3Les dérivés de l'acide toluènesulfonique	20

CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LES PHTALATES

I. définition	22
II. historique	23
III. propriétés physico-chimiques	23
IV. comportement dans l'environnement	24
V. les différents types des phtalates.....	25
V.1 Phtalate de dibutyle (DBP)	26
V .2. Phtalate de butyle et de benzyle (BBP).....	26
V .3. Phtalate de di-n-octyle (DnOP)	26
V.4. Phtalate de di-isononyle (DINP)	27
V.6. Phtalates de Di-isodécyle DIDP	27
V.7 le Phtalate de di-2-éthylhexyl DEHP	28
VI. Demi-vie dans l'environnement	29
VII. Les structures et les différentes utilisations des phtalates	30
VII.1.Utilisations	31
VII.1.1.Utilisation en tant que plastifiants	31
VII.1.2.Autre application	33
VIII. avantages et inconvénient	34
VIII.1.Avantage	34
VIII.2 Inconvénient	35

CHAPITRE 3 : TOXICITE DES PHTALATES

I. Les sources d'exposition	37
I.1 Jouets et les articles de puériculture	37
I.2 Les cosmétique.....	37
I.3 Le matériel médical	37
I.3.1 Dispositifs de soins courants.....	37
I.3.2 Dispositifs de circulation extracorporelle.....	38
I.3.3 Dispositifs de drainage divers.....	38
I.3.4 Exposition aux phtalates dans les services de néonatalogie.....	38
I.4 Les matériaux de contact alimentaire	39
II. Toxicocinétique des phtalates	39
II.1 Toxicocinétique du DBP	40
II.1.1 Absorption	40
II.1.1.1 Orale	40
II.1.1.2 Cutané	40
II.1.2 Distribution	40
II.1.3 Métabolisme.....	41
II.1.4 Elimination	42
II.2 Toxicocinétique du DHEP.....	42
II.2.1 L'absorption	42
II.2.2 Biodisponibilité	42
II.2.3 La distribution	43
II.2.4 Le métabolisme	43
II.2.5 Elimination	44
II.3 Toxicocinétique du DNIP	44
II.3.1 Absorption	44
II.3.2 Métabolisme	45
II.3.3 Distribution	45
II.3.4 Elimination	45
II.4 Toxicocinétique du BBP.....	46
II.5 Toxicocinétique du DiDP.....	46
III. Toxicodynamique des phtalates	47
III.1 Toxicodynamique DEHP.....	48
III.2 Toxicodynamique du DEP.....	50
III.2.1 Toxicité chez l'animal.....	50
III.3 Toxicodynamique DINP	51

III.3.1 Aigue.....	51
III.3.2 Subchronique et chronique	51
III.3.2.1 Génotoxicité.....	52
III.3.2.2 Cancérogenèse.....	52
III.3.2.3 Effets sur la reproduction.....	52
III. 4 Toxicodynamique DBP	53
III.4.1 Chez l’animal.....	53
III .4.1.1 aigue.....	53
III .4.1 .2 chronique	53
III.4.1.2.a Hépatotoxicité	53
III.4.1.2.b Génotoxicité	53
III.4.1.2.c Cancérogenèse	54
III.4.1.2.d Effets sur la reproduction	54
III .4.2 Toxicité sur l’homme	54
III .4.2.1 Aigue	55
III.4.2.2 Chronique	55
III.4.2.2.a Cancérogénèse	55
IV. Réglementation.....	56
IV.1 Contact alimentaire.....	56
IV.2 Jouets.....	56
IV .3 Cosmétiques.....	57
IV.4 REACH.....	57
IV.5 Dispositifs médicaux.....	58

CHPITRE 4 : ANALYSE DES PHTALATES

I. Prélèvement.....	60
I.1 Echantillonnage dans le commerce.....	60
I.1.1 produits conditionnés en petites unité.....	60
I.1.2 Prélèvements des produits au repos (masse statique)	60
I.2 Matériel de prélèvement	61
I.2.1 Nettoyage/ conditionnement du matériel de prélèvement.....	61
I.2.1 .1 Avant le prélèvement.....	61
I.2.1 .2 Précaution de prélèvement	62
II. Conservation d’échantillon	63

III. Préparation de l'échantillon.....	63
IV. L'analyse	64
IV.1 Prétraitement de l'échantillon	64
IV.1.1 Micro-extraction en phase solide (SPME)	65
IV.1.2 Micro-Extraction Liquide-Liquide avec un Large Volume d Injection-CGC-MS.....	65
IV.2 Principe.....	65
IV.2.1 Chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse.....	66
IV.2.1 .1 Arrivé de gaz vecteur	66
IV.2.1 .2 système d'injection	66
IV.2.1 .2.a. Septum.....	66
IV.2.1 .2.b. Liner.....	66
IV.2.1 .2.c. Solution de lavage de l'injecteur	67
IV.2.1 .2.d. Seringue d'injection.....	67
IV.2.1 .3.Colonne.....	68
IV.2.1 .4 Détecteurs par spectrométrie de masse.....	68
IV.2.2.CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (HPLC)	68
IV.2.2.1 La phase mobile.....	69
IV.2.2.1.a Température d'ébullition.....	69
IV.2.2.1.b Choix du solvant.....	70
IV.2.2.1 .c Pureté des solvants.....	70
IV.2.2.2 Le réservoir de solvant.....	70
IV.2.2.3 Le système de pompage.....	70
IV.2.2.4 L'injecteur.....	71
IV.2.2.5 LES COLONNES.....	71
IV.2.2.6 Détecteurs par spectrométrie de masse.....	72
IV.2.3 Condition d'analyse	73
IV.2.4 Résultat et interprétation	74
PARTIE PRATIQUE	75
L'objectif.....	75
II. Matériels et méthodes.....	75
II.1 type d'études.....	75
II.2 Population étudiée	75
II .3 Recueil des informations	75
II.4 Paramètres étudiés	75
III. Résultat et discussion	76

I/ sexe	76
II/ L'âge.....	77
III/ Niveau intellectuel	77
IV/ Fréquence de consommation des produits.....	78
V/ Stockage	78
VI/ Les types des plastiques :	79
VII / Maladie	80
VIII/ Fréquence de consommation de l'eau minérale	81
IX/ Température de stockage de l'eau minérale.....	82
X/ Consommation des produits.....	82
X.1 en fonction de sexe et d'âge	82
X.2 selon le niveau intellectuel	83
X.I Connaissance sur les types des produits.....	84
X. I.1 en fonction du niveau intellectuel	84
X. I.2 en fonction du sexe	84
X. II souffrance ou pas d'une maladie en fonction du sexe	85
X.III Fréquence de consommation de l'eau minérale en fonction du sexe.....	86
X.IV/ Souffrance d'une maladie en fonction de fréquence de consommation de l'eau minérale.....	87
X.V/ La Souffrance d'une maladie selon la température de l'eau minérale consommée.....	88
X.VI /Discussion.....	89
Conclusion	90

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

ANNEXE

Abréviation

ABS : acrylonitrile butadiène styrène	DUP : Phtalate de diundécyle
BCF : facteur de bioconcentration	DINP : Phtalate de di-isononyle
CEC : circulation extracorporelle	DIDP : Phtalate de Di-isodécyle
CPL chromatographie en phase liquide	DIPP : Phtalate de di-isopropyl
CPG : chromatographie en phase gazeuse	OEP : observatoire de l'environnement mutualiste
DM : dispositifs médicaux	PMMA : polyméthacrylate de méthyle
DL50 : dose létale 50	PE : polyéthylène
FIPAR : Fédération des Industries de la Parfumerie	PP : polypropylène
FSH : l'hormone folliculostimulante	PVC : chlorure de polyvinyle
HPLC : chromatographie liquide a haute performance	PS : polystyrène solide
HDPE polyéthylène à haute densité	PSE : polystyrène expansé
ISO : Organisation internationale de normalisation : est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation	PET : polyéthylène téréphtalate
ITERG : Recherche-Innovation-Qualité et actualité sur les corps gras	POM : polyacéal ou polyoxyméthylène
LDPE : polyéthylène à basse densité	PC : polycarbonate
MIDP Phtalate mono-isodécylés	PU : polyuréthanes
DMP : Phtalate de diméthyle	PPARα : peroxisome proliferator-activated receptor
DEP : Phtalate de diéthyle	PTFE : polytétrafluoroéthylène
DPP : Phtalate de dipropyle	REACH : enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques
DiBP : Phtalate de diisobutyle	SPE : l'extraction en phase solide
DBP : Phtalate de dibutyle	SDME : micro-extraction en phase
BBzP : Ph de butyle et de benzyle	MS : Spectrometry de masse
DCHP : Phtalate de dicyclohexyle	DLLME : solide dispersion liquide-liquide micro-extraction
DEHP : Ph de di-2-éthylhexyle	THF : tetrahydrofolate
DOnP : Phtalate de di-n-octyle	UR : Unité de recherche
DDcP : Phtalate de didécyle	UE : union européenne

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : les dates importantes de découvertes.....	5
Tableau II : comportement des phtalates dans le milieu aquatique.	24
Tableau III : Les différents types des phtalates.	25
Tableau VI : Propriété physico-chimique	29
Tableau V : Structures et les différentes utilisations des phtalates avec quelques utilisations...	30
Tableau IV : phtalates les plus utilisés et consommation par type aux Etat unis (1994) et en Europe de ouest (moyenne 1990-1995)	55

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : les étapes de la formation du plastique.	6
Figure 2 : consommation des matières plastiques en Europe 2008.	7
Figure 3 : Évolution de la production mondiale des matières plastiques, acier et aluminium	9
Figure 4: Ce logo signale que le type de plastique de l’emballage est PET, l’image représente un exemple d’usage de ce type du Phtalate.	10
Figure 5: Ce logo signale que le type de plastique de l’emballage est LPET, l’image représente un exemple d’usage de ce type du Phtalate.	11
Figure 6 : Ce logo signale que le type de plastique de l’emballage est HDPE, l’image représente un exemple d’usage de ce type du Phtalate.	11
Figure 7 : Ce logo signale que le type de plastique de l’emballage peut être PA, les images représentent des exemples d’usage de ce type du Phtalate.	12
Figure 8 : Ce logo signale que le type de plastique de l’emballage est HDPE, l’image représente un exemple d’usage de ce type du Phtalate.	12
Figure 9 : Ce logo signale que le type de plastique de l’emballage est PS, l’image représente un exemple d’usage de ce type du Phtalate.....	12
Figure 10 : Ce logo signale que le type de plastique de l’emballage est PP, l’image représente un exemple d’usage de ce type du Phtalate.	13
Figure 11 : Ce logo signale que le type de plastique de l’emballage peut être POM.....	13
Figure 12: Structure générale des phtalates.....	22
Figure 13: structure molécule DBP.....	26
Figure 14 : formule moléculaire du BBP.....	26
Figure 15 : Formule Moléculaire : C ₂₄ H ₃₈ O ₄	26
Figure 16 : Formule Moléculaire: C ₂₆ H ₄₂ O ₄	27
Figure 17: formule moléculaire du DIDP.....	27
Figure 18 : formule développée du DEHP.....	28
Figure 19 : Demi-vie dans l’environnement	29
Figure 20 : la répartition des phtalates comme plastifiant	33
Figure 21: Sources possibles d’exposition au DEHP en néonatalogie	38
Figure 22 : schéma représente la biotransformation du DBP.....	41
Figure 23 : schéma représente la voie d’élimination du DEHP.....	44
Figure 24 : Matériel de prélèvement Fermée avec des bouchons appropriés	61
Figure 25 : Des gants en nitrile et en latex.....	63
Figure 26: principe de fonctionnement du CPG/ SM (détecteur Spectrométrie de Masse).....	66

Figure 27 : Un filtre à charbon actif.....	66
Figure 28 : un injecteur avec septum.....	67
Figure 29 : Solution de lavage de la seringue Avec l'alumine au fond du flacon.....	67
Figure 30: SPME /Gas Chromatography/ Mass Spectrometry.....	68
Figure 31 : principe de fonctionnement de l' HPLC.....	69
Figure 32 : colonne HPLC	71

PARTIE PRATIQUE

Figure 1 : Histogramme représente la répartition des personnes questionnées en fonction du sexe	76
Figure 2 : la répartition des personnes questionnées en fonction du Niveau intellectuel	77
Figure 3 : la répartition des personnes questionnées en fonction de l'âge.....	77
Figure 4 : Histogramme représente la consommation en pourcentage de chaque produit consommé par les personnes questionnées	78
Figure 5 : la répartition des personnes questionnées selon l'utilisation ou pas des emballages en plastique pour le stockage des autres produits	79
Figure 6 : la répartition des personnes questionnées selon leurs Connaissance sur les types des plastiques.....	79
Figure 7 : la répartition des personnes questionnées selon leur souffrance ou pas d'une maladie.....	80
Figure 8 : la répartition des personnes questionnées selon leur Fréquence de consommation de l'eau minérale.	81
Figure 9 : la répartition des personnes questionnées selon la Température de stockage de l'eau consommée	82.
Figure 10 : Histogramme représente la consommation en pourcentage de chaque produit selon le sexe et l'âge du consommateur.....	82
Figure 11 : Histogramme représente la consommation en pourcentage de chaque produit selon le niveau intellectuel du consommateur.....	83
Figure 12: La répartition des personnes questionnées selon leurs Connaissance sur les types des plastiques en fonction du niveau intellectuel du consommateur.....	84
Figure 13: La répartition des personnes questionnées selon leurs Connaissance sur les types des plastiques en fonction du sexe.....	84
Figure 14: la répartition des personnes questionnées selon leur souffrance ou pas d'une maladie en fonction du sexe.	85

Figure 15: la répartition des personnes questionnées selon leur Fréquence de consommation de l'eau minérale en fonction du sexe.	86
Figure 16: la répartition des personnes qui souffrent d'une maladie selon leur Fréquence de consommation de l'eau minérale.....	87
Figure 17 : la répartition des personnes qui souffrent d'une maladie selon la température de l'eau minérale consommée	88

INTRODUCTION

Aujourd'hui, la plupart des aliments sont conditionnés dans des matériaux d'emballage. La première fonction des emballages alimentaires est de contenir les aliments afin de les stocker, les transporter mais également de les protéger des altérations microbiologiques et d'en augmenter la conservation. Cette fonction est particulièrement illustrée aujourd'hui par le développement des matériaux actifs dont le rôle est d'absorber ou libérer des substances depuis ou vers le contenu de l'emballage en vue d'augmenter la conservation de l'aliment. Le mot *emballage* est le terme le plus couramment employé pour caractériser les matériaux au contact des aliments. Les emballages sont principalement fabriqués en papier-carton, verre, bois, plastique ou métal.

L'emballage plastique représente 26 % du marché (en valeur) de l'industrie française de l'emballage, soit 2 millions de tonnes/an en 2005 ou encore 40 % de la consommation totale de plastique, ce qui représente 5,3 milliards d'euros de chiffres d'affaires. Le secteur agroalimentaire représente 65 % de ces applications (5). L'utilisation croissante du plastique dans l'emballage agroalimentaire depuis plusieurs décennies.⁴⁹

Il est devenu un élément incontournable des emballages alimentaires. On le retrouve partout ! Il sert à emballer les charcuteries, les plats préparés, les salades, le fromage..., ces nouvelles matières connaissent des applications très nombreuses et très diverses. Un grand nombre de matériaux traditionnels comme le bois, les métaux, la faïence, le verre et les fibres naturelles ont été remplacés aujourd'hui par les plastiques.

Du point de vue de l'emballage, les plastiques se caractérisent par leurs qualités intrinsèques qui permettent, selon les procédés de fabrication utilisés, de leur conférer des propriétés de résistance à la traction, d'élasticité, de transparence, de thermo-formabilité, de thermo-rétractabilité, de souplesse ou de rigidité et d'inertie chimique élevée. Si l'on ajoute à cela leur faible rapport poids/volume et leur prix très compétitif, on peut considérer que les plastiques constituent une classe de matériaux d'emballage exceptionnelle.⁵⁰

Des additifs tels des plastifiants, des lubrifiants et des stabilisateurs thermiques y sont ajoutés afin de donner certaines caractéristiques aux plastiques comme la flexibilité, la résistance à la chaleur et la durabilité. Les phtalates sont les plus utilisés, plus de 3 millions de tonnes par an sont produits de nos jours. Ils sont employés comme plastifiants (propriétés de flexibilité, améliorent la tenue aux chocs et au froid, l'allongement à la rupture,...) mais aussi dans les cosmétiques (agents fixateurs afin d'augmenter le pouvoir de pénétration d'un produit sur la peau ou d'empêcher le vernis de craquer).

L'utilisation, en tant que plastifiants, représente 90% de ses applications. De ce fait, ils se retrouvent dans diverses matières plastiques souples.⁴⁰

INTRODUCTION

La proportion de phtalates peut atteindre jusqu'à 50 % dans certains produits, notamment dans les sacs de plastiques, les cadres pour fenêtres, les emballages alimentaires, les imperméables en plastique, les rideaux de douche, les bottes, les boyaux d'arrosage, les jouets pour le bain et les enfants, les dispositifs médicaux et les contenants pour le stockage du sang.⁵¹

Le contact entre les aliments et les emballages plastiques est presque toujours à l'origine de transferts réciproques entre contenant et contenu. En pratique, l'altération majoritaire résulte de la contamination due à des substances contenues dans l'emballage entraînant éventuellement la modification des qualités nutritionnelle, gustative et olfactive du produit emballé. La très grande variété de polymères et de matériaux utilisés, associée aux multiples possibilités dues à l'introduction d'additifs et d'adjuvants nécessaires à leur fabrication, leur transformation ou leur utilisation, rend les études de compatibilité particulièrement complexes. En effet, les éventuels transferts doivent être limités de manière à ne pas mettre en danger la santé publique, ni à entraîner des changements indésirables dans les aliments. Plusieurs facteurs interviennent dans le processus migratoire : la nature du polymère, les additifs concernés mais surtout l'état physique et chimique de l'aliment emballé (solide ou liquide plus ou moins pâteux, composition...).⁵²

Les études de toxicologie expérimentale mettent en évidence diverses perturbations endocriniennes de plusieurs phtalates, s'exprimant notamment par des effets anti androgènes, l'exposition prénatale étant particulièrement critique pour ces effets (les phtalates, liposolubles, passent la barrière placentaire et dans le lait). Trois études humaines pertinentes sur ce point ont été réalisées ces dernières années, elles mettent en évidence une corrélation entre l'exposition maternelle aux phtalates et un indice d'effet anti androgénique chez les garçons nouveau-nés.²⁶

En raison de son potentiel carcinogène, mutagène et reprotoxique, certains types de phtalate ont été interdits dans les jouets pour enfants et le matériel de puériculture, en Europe comme aux USA. Il reste cependant autorisé dans la fabrication des dispositifs médicaux (DM) et alimentaires, dont il permet notamment d'accroître la souplesse et la résistance en se liant au plastique.²¹

Vu l'omniprésence du plastique dans notre vie quotidienne une exposition par diverses voies est favorisée donc la question qui se pose ya t-il une relation entre L'ingestion répétée d'aliments ayant été en contact avec des emballages en plastique contenant des phtalates et certaines pathologies présentes dans notre population et cette population possède elle une connaissance concernant les effets toxiques du Phtalate dans l'emballage alimentaire en plastique.ces questions font l'objectif de ce mémoire

Il vous explique les nombreux effets des phtalates. Vous facilite comment reconnaître les différents types de récipients en plastique, et comment utiliser ceux qui peuvent présenter des risques pour votre santé.

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

Généralités sur les matières plastiques

I. Définition

« Plastique » est dérivé du mot grec ancien “plastico” signifiant pâteux, malléable et façonné en une forme donnée.³⁵

Le plastique est fabriqué à base de résines, issues principalement de la transformation de pétrole. Les autres composants comprennent notamment des plastifiants et des additifs, choisis en fonction des propriétés recherchées (légèreté, absence d'oxydation, solidité, transparence ou opacité, souplesse ou rigidité, isolation, résistance au chaud ou au froid, etc.).³⁶

Les matières plastiques sont des matériaux organiques composés de macromolécules. Elles sont produites selon un processus de fabrication entièrement ou partiellement synthétique et transformées en objets utilisables par le biais du façonnage plastique.

Cela signifie que les matières plastiques sont issues de matériau organique (le pétrole par ex.). Elles se composent de macromolécules.³⁵

Ils sont tous des molécules en chaîne, qu'on obtient par polymérisation d'une molécule simple (monomère). Le monomère est obtenu soit directement par raffinage du pétrole brut, soit après traitement avec des additifs (exemple: remplacement de certaines parties des molécules issues du raffinage par des atomes de chlore).³⁶

II. Historique:

Le développement du plastique a commencé vers 1860, quand le fabricant américain de boules de billard Phelean and Collander a offert une récompense de 10.000 dollars à celui qui réussit à trouver un substitut de l'ivoire.

C'est l'inventeur américain, Wesley Hyatt qui a développé une méthode de processus à pression de la pyroxyline, un nitrate de cellulose de basse nitruration traité préalablement avec du camphre et une quantité minime de dissolvant de colloïde. Bien que Hyatt n'a pas gagné le prix, son invention, nommé celluloïd, a été utilisée pour fabriquer différents objets. Le celluloïd a eu un notable succès commercial bien qu'il soit inflammable et de détérioration facile quand on l'expose à la lumière.

Durant les décennies suivantes sont apparus graduellement d'autres types de plastiques.³⁷ Le PVC (ou chlorure de polyvinyle) est inventé en 1880. En 1889, le chimiste français Jean-

Jacques Trillat obtient de la galalithe en durcissant la caséine du lait. Cette matière, plus dure que la corne, sera ensuite utilisée pour fabriquer les boules de billard ainsi que d'autres articles courants (boutons, bijoux fantaisie, stylos). C'est en 1890 que les Britanniques Cross et Bewan découvrent la viscosité en dissolvant de l'acétate de Cellulose dans du chloroforme.³⁷

La BAKELITE est la première matière plastique totalement synthétique développée en 1907 par le chimiste Américain d'origine belge Leo Hendrik Baekeland et commercialisée au nom de bakélite.³⁷

L'ère des matières plastiques était née. Elle ne cessa jamais de progresser de façon extraordinaire. L'exploitation des résines formo-phénoliques marque véritablement le début de l'ère des plastiques.

De 1920 à 1940, on assiste au développement de ces résines de condensation "phéno/formol" qui grâce à leurs propriétés isolantes, contribuent à celui de l'électricité.³⁸

En 1927 apparaît le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), commercialisé sous les noms de plexiglas et d'altuglas.³⁹

On a utilisé des produits chimiques non présents dans la nature comme le phénol et le formaldéhyde pour fabriquer des matières plastiques dites phénoplastes. À partir de 1930, à la suite des recherches menées pour valoriser la fraction « essences lourdes » issue des raffineries pétrolières, dont on ne savait que faire, le pétrole est devenu la principale matière première servant à la fabrication des plastiques.⁴⁰

En 1930, Wallace Carothers invente le Polystyrène et le polyamide, qui fut le premier plastique technique à haute performance. Les découvertes s'enchaînent rapidement avec le polyéthylène basse densité en 1933, le polytétrafluoréthylène, commercialisé sous le nom de Téflon en 1938 et le polyuréthane en 1940.³⁹

La mélamine et la silicone font leur apparition en 1941, alors même que la production du Caoutchouc synthétique prend son essor pour répondre aux besoins des pays en guerre. En 1953 le polyéthylène haute densité est mis au point par le chimiste allemand Karl Ziegler. L'année suivante, le chimiste italien Giulio Natta invente le polypropylène. En 1963, ils obtiennent le Prix Nobel de chimie pour leur étude sur le polymère.³⁹

Après la guerre, le chlorure de polyvinyle rigide, grâce à sa bonne tenue chimique aux acides et aux bases, contribue à la renaissance de l'industrie chimique et, pour des applications à température modérée, concurrence avec succès l'acier inoxydable, dans la fabrication des cuves de stockage ou des canalisations de transports de produits corrosifs.³⁸

De 1940 à 1955, naît industriellement et croît en France la matière première thermoplastique utilisée à grande échelle. C'est le chlorure de polyvinyle plastifié, employé pendant la guerre comme produit de remplacement du caoutchouc, devenu impossible à importer.

En Amérique, apparaît le premier polyamide, le 'nylon', en remplacement des fibres textiles naturelles, et en particulier, la soie.³⁹

En 1950, on assiste au développement des transports automobiles et au besoin croissant en pétrole comme source d'énergie. La 'pétrochimie' permet alors la naissance d'une multitude de matériaux thermoplastiques, dérivés des carbures oléfiniques, obtenu par cracking des produits pétroliers : éthylène, benzène, propylène, phénol, cumène, ect....³⁸

Tous ces produits servent de base à de nombreuses synthèses aboutissant plus ou moins directement aux matières plastiques.

Tableau I : les Dates importantes de découvertes³⁸

1913	PVC	Par le professeur allemand KLATTE
1924	PLEXIGLAS	Par BARKER et SKINNER
1933	POLYSTYRENE	Par WUFF en Allemagne
1935	POLYETHYLENE	En Grande Bretagne par FAWCETT ET GIBSON
1938	TEFLON	Par ROY J.PLUNCKETT Ingénieur chez DU PONT DE NEMOURS
1946	ABS	Aux USA
1954	POLYPROPYLENE	Par l'italien NATTA

III. Formation du plastique :

La production de matières plastiques implique l'utilisation de matériaux naturels tels que:

- la cellulose.
- la houille.
- le pétrole.
- le gaz naturel.

Il s'agit toujours de liaisons de carbone (C) et d'hydrogène (H). Elles peuvent également contenir de l'oxygène (O), de l'azote (N) et du soufre (S). Outre le gaz naturel, le pétrole représente la principale matière première utilisée dans la production des matières plastiques.³⁵

Matières premières : HYDROCARBURES (pétrole brut par exemple)

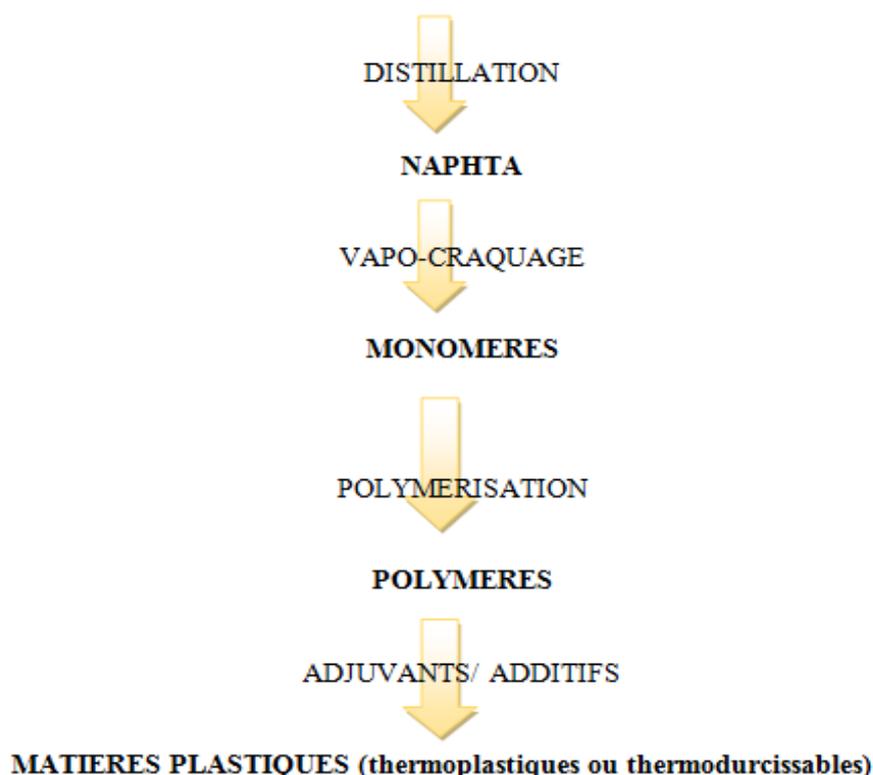


Figure 1 : les étapes de la formation du plastique⁴¹

IV. Le boom de la production

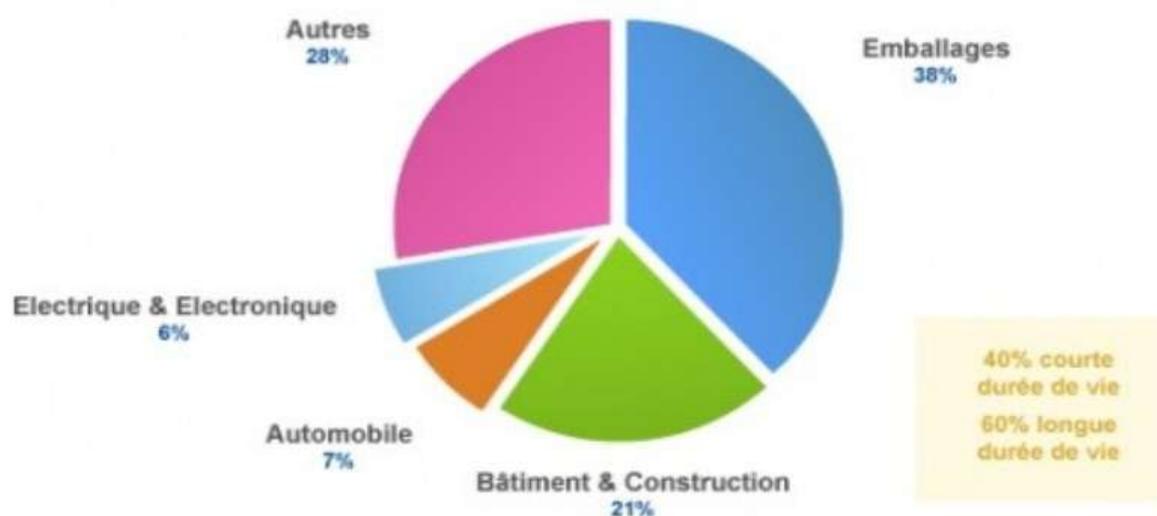
La production mondiale de plastique, en 2008, était de 245 millions de tonnes. Ce chiffre montre que nous fabriquons beaucoup d'objets en plastique afin de satisfaire nos besoins. Il faut savoir que la production de plastiques consomme 8% de la consommation mondiale de pétrole. En effet, le pétrole est la base des produits chimiques qui vont servir à produire le plastique (les polymères).

L'augmentation moyenne de la production et de la consommation mondiales de plastiques est d'environ 9% par an depuis 1950. La production mondiale totale est passée d'environ 1,5 million de tonnes en 1950 à 260 millions de tonnes en 2007. L'Europe représente 25% de la production mondiale, avec environ 65 millions de tonnes par an.

L'Allemagne et l'Italie totalisant près de 40% de cette production européenne. En Suisse, la demande de matières plastiques par les plasturgistes est de 900000 tonnes par ans (à titre de comparaison, la demande en Allemagne est de 12.2 millions de tonnes par an).³⁶

Consommation des matières plastiques en Europe

Demande des plasturgistes de l'Europe de 27+N/CH : 48,5 Mio t en 2008



Source : PlasticsEurope Market Research Group (sept. 2009)

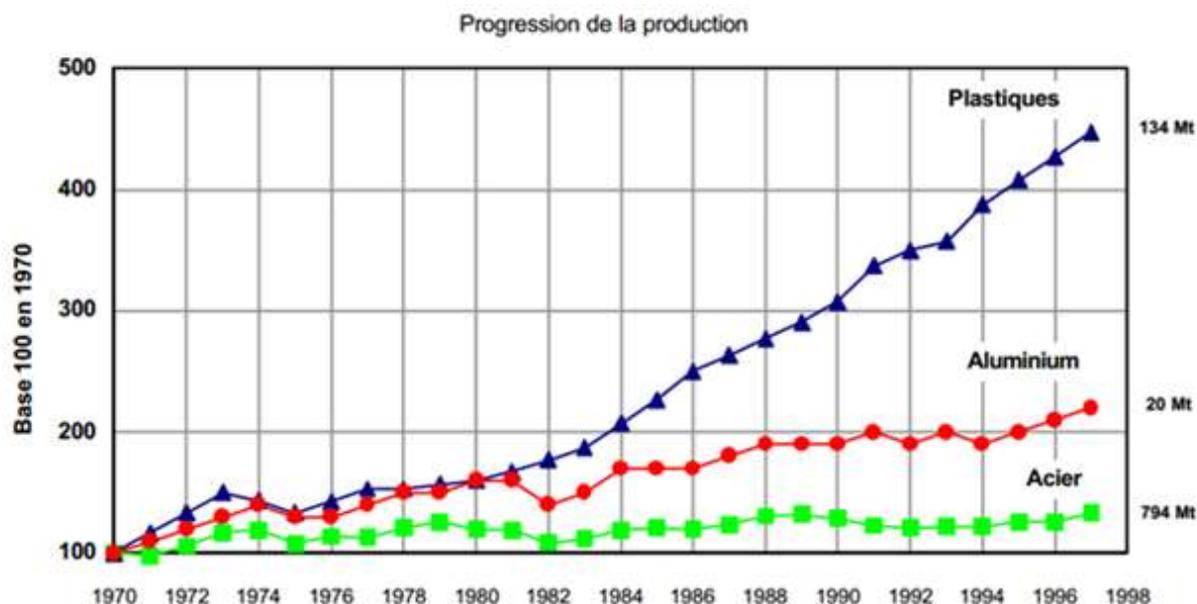
Figure 2 : consommation des matières plastiques en Europe 2008

Le plastique a envahi notre quotidien. Les hypothèses «il y en a partout» et «sans plastiques on ferait rien» sont donc vérifiées. Les impacts découlant de la production du plastique se situent essentiellement au niveau de l'importante consommation de ressources fossiles (pétrole et gaz naturel) nécessaires à la fabrication.

Aujourd'hui, la consommation réelle de matières plastiques en France s'élève à 4 866 000 tonnes, répartie dans tous les secteurs d'activités et entre toutes les natures de polymères.

42

Consommation réelle = Production + Importation - Exportation + Correction (effets de stocks, productions Intégrées, ...).



(Source : SPMP 1997)

Figure3: Evolution de la production mondiale des matières plastiques, acier et aluminium depuis 1970

Le secteur de la transformation des matières plastiques - industrie de la plasturgie - comprend, en 2006, 1 370 entreprises de 20 salariés ou plus. Elles emploient 162 000 salariés et réalisent un chiffre d'affaires de 27,2 milliards d'euros, soit 4 % du chiffre d'affaires de l'industrie manufacturière. Ce secteur compte également 2 150 entreprises de moins de 20 salariés, mais ces dernières ne représentent que 7 % du chiffre d'affaires et des effectifs du secteur en 2006. Les entreprises rattachées à un groupe – français ou étranger - réalisent 85 % du chiffre d'affaires. Les groupes français, qu'ils soient nationaux ou internationaux, dominent ce secteur. Parmi les groupes étrangers, les américains et les allemands sont prépondérants et représentent respectivement 27 % et 20 % du chiffre d'affaires réalisé en France par ces groupes.

Jusqu'à la fin des années 90, la plasturgie française, à l'instar de ses principaux partenaires européens, a progressé d'environ 6 % chaque année. Depuis 2000, suite au ralentissement de l'économie et à la concurrence de nouvelles zones de production, le chiffre d'affaires évolue toujours favorablement mais à un rythme moins soutenu, de 2 % à 3 % par an. Face aux groupes chimiques internationaux, fournisseurs de matières premières

La concurrence internationale s'intensifie. Depuis 2000, les échanges dans le monde ont presque doublé. L'Allemagne est devenue le premier pays exportateur de produits de matières plastiques,

avec 15 % des parts de marché, place qu'occupait les États-Unis en 2000. La France qui regroupe 4,6 % des exportations mondiales, a régressé à la septième place.

La Chine occupe désormais le second rang des exportateurs mondiaux (troisième rang en 2000).⁴³

V. Les différents types des plastiques :

Les plastiques inventés au XXI^{ème} siècle ont remplacé les matériaux traditionnels comme le bois ou le métal. Les recherches menées pour améliorer et diversifier leurs propriétés les destinent à de nombreuses utilisations. Les fabricants offrent une très grande diversité de produits, mais il existe trois grandes catégories de matières plastiques synthétiques⁴⁴ :

- **Les thermoplastiques**
- **Les thermodurcissables**
- **Les élastomères.**

Actuellement, il existe plus de 700 types de plastiques aux noms que seuls les chimistes peuvent encore prononcer. Dans l'usage quotidien, la plupart de ces matières reçoivent le nom de « plastique ». Or, ces matières possèdent des propriétés très diverses: certaines peuvent subir de fortes pressions ou des températures extrêmes, d'autres forment une barrière contre la lumière, les acides, l'humidité ou les odeurs.⁴¹

Seule une cinquantaine présente un intérêt économique. Plus de 90% de la production mondiale se compose des cinq familles de plastiques suivantes³⁶ :

- polyéthylène (PE) comprend le polyéthylène à basse densité (LDPE) et le polyéthylène à haute densité (HDPE)
- polypropylène (PP)
- chlorure de polyvinyle (PVC)
- polystyrène solide (PS) et polystyrène expansé (PSE)
- polyéthylène téréphtalate (PET).

V.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Comme cette transformation est réversible, ces

matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme.

Certains sont plus avantageux que d'autres car ils présentent des caractéristiques supérieures aux autres (légèreté...etc.) pour permettre une très bonne qualité face aux différents problèmes posés.⁴⁴

Lorsque l'on utilise un objet qui est fabriqué en matière plastique ou en majorité, on peut distinguer le type de plastique utilisé pour sa fabrication en regard cet objet. On aperçoit alors le symbole du plastique il existe en effet 7 symboles :

V.1.1. Le polyéthylène téréphtalate (PET) :

Thermoplastique polyester le plus commun. Ce polymère est souvent qualifié simplement de "polyester". C'est une source de confusion - pas seulement car il est chimiquement similaire au PBT, lui aussi est un polyester (thermoplastique), mais le plus fréquent système de résine utilisé dans les polymères renforcés de fibres de verre est lui aussi un système polyester tout simplement appelé "polyester" (dans le dernier cas, toutefois, les polyesters sont chimiquement non saturés et sont "polymérisés avec radicaux libres" dans un thermoset. Le PET est un matériau dur, rigide, solide, avec une bonne stabilité dimensionnelle et une faible taux d'absorption d'eau. Il présente de bonnes propriétés de protection contre les gaz et une bonne résistance chimique, sauf aux alcalis (qui l'hydrolysent). Sa cristallinité varie entre amorphe et relativement élevé ; il peut être très transparent et incolore, mais les parties épaisses sont le plus souvent opaques et blanchâtres.⁴⁵

V.1.2. Le polyéthylène :



Figure 4: Ce logo signale que le type de plastique de l'emballage est PET, l'image représente un exemple d'usage de ce type du Phtalate.

Constitué de chaînes de molécules d'éthylène, un dérivé du pétrole brut, est une des résines thermoplastiques les plus répandues dans le monde. Il représente la majeure partie de la demande des plasturgistes

Le PE possède une excellente résistance aux agents chimiques et aux chocs. On distingue principalement deux types de polyéthylènes³⁶ :

V.1.2. 1. Polyéthylènes à «basse densité» (LDPE) : appelés également PE «ramifiés». Ils offrent une bonne résistance aux chocs, sont de bons isolants même en milieu humide et peuvent être utilisés dans l'alimentaire.



Figure 5: Ce logo signale que le type de plastique de l'emballage est LPET, l'image représente un exemple d'usage de ce type du Phtalate.

V.1.2. 2. Polyéthylènes à «haute densité» ou «linéaires» (HDPE) : Ils ont les mêmes propriétés que les LDPE, tout en étant plus rigides, plus résistants (notamment aux températures) et plus transparents



Figure 6 : Ce logo signale que le type de plastique de l'emballage est HDPE, l'image représente un exemple d'usage de ce type du Phtalate.

V.1. 3. Les polyamides (PA)

C'est la première matière plastique à avoir été découverte en 1938. Selon la longueur des chaînes, on obtient différents types de PA que l'on distingue par des chiffres : par exemple le PA 6.6 est le nylon. Ce sont des polymères qui offrent un bon compromis entre des qualités mécaniques, thermiques et chimiques.

Les polyamides sont utilisés pour réaliser des pièces moulées dans l'appareillage ménager et automobile, des tapis et des moquettes, de la robinetterie, de la serrurerie, des engrenages, des textiles (lingerie et voilages)... L'inconvénient principal de tous les polyamides est qu'ils sont hydrophiles ce qui limite leur usage pour certaines pièces mécaniques.⁴⁴



Figure 7 : Ce logo signale que le type de plastique de l'emballage peut être PA, les images représentent des exemples d'usage de ce type du Phtalate.

V.1. 4. Le polychlorure de vinyle (pvc)

Le chlorure de polyvinyle (PVC) seul est un plastique très instable et il se brise facilement. Depuis 1930, des additifs tels des plastifiants, des lubrifiants et des stabilisateurs thermiques y sont ajoutés afin de donner certaines caractéristiques aux plastiques comme la flexibilité, la résistance à la chaleur et la durabilité. Plus de 40% de la composition du PVC flexible est constituée de phtalates. Également, des métaux lourds comme le cadmium et le plomb peuvent être ajoutés au PVC comme stabilisateurs.

D'une part, le cadmium et le baryum procure un effet stabilisant dans les plastiques transparents, alors que le plomb et le cadmium sont introduits afin de conserver les pigments de couleur.¹²



V.1. 5. Le polystyrène

Sous le pseudonyme PS. Ce type de plastique est utilisé comme matériaux d'emballages servants à protéger des objets très fragiles. Combiné avec du caoutchouc, il amortit très bien les chocs.

Figure 8 : Ce logo signale que le type de plastique de l'emballage est PVC, l'image représente un exemple d'usage de ce type du Phtalate.



Figure 9 : Ce logo signale que le type de plastique de l'emballage est PS, l'image représente un exemple d'usage de ce type du Phtalate

V. 1. 6. Le polypropylène (PP)

Il s'agit du symbole du polypropène, généralement appelé polypropylène.

Il résiste à une température de 20 °C supérieure à celle du PE-HD, il est plus rigide et résiste à des substances chimiques susceptibles de détériorer le PE (le benzène, par exemple).

Les tuyaux en PP sont assemblés par soudure bout à bout, par manchons à souder, par manchons électrosoudables, au moyen de mâchoires de serrage et parfois par filetage. La soudure à froid (colle).³⁵



Figure 10 : Ce logo signale que le type de plastique de l'emballage est PP, l'image représente un exemple d'usage de ce type du Phtalate

V.1.7. Les polyacéals ou polyoxyméthylène (POM)

Ils ont certains propriétés qui les rendent irremplaçables pour des pièces à fortes exigences mécaniques comme les engrenages et les poulies. Ils sont solides, présentent les qualités de métaux tels que l'acier, l'aluminium ou le zinc. Ils résistent à la plupart des agents chimiques et ont un faible coefficient de frottement. Par contre, ils ont une densité élevée et une assez faible résistance à la température. La recherche vise à augmenter leur résistance au choc pour permettre la réalisation de plus grosses pièces.

V.1.8. Le polycarbonate (PC)

Le polycarbonate est un matériau qui présente d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance thermique jusqu'à 120°C. On l'utilise pour la fabrication des casques de moto ou des boucliers de police. Comme il est très transparent, il sert aussi à la fabrication des CD et des DVD, des vitrages des guichets à l'épreuve des balles et des phares, feux arrière et clignotants de voitures. Enfin, sa neutralité physiologique permet son utilisation dans le domaine médical pour la fabrication de matériel et de prothèses. Par contre, il résiste mal aux contacts prolongés avec l'eau, aux agents chimiques et aux rayons ultraviolets.⁴⁴



Figure 11 : Ce logo signale que le type de plastique de l'emballage peut être POM.

V.2. Les thermodurcissables (duoplastes)

Ce terme est, lui aussi, dérivé du grec ancien «thermos» qui signifie chaleur. Les matières plastiques thermodurcissables durcissent donc après échauffement.

Dans la définition des matières plastiques, nous disions qu'un façonnage plastique se produit à tout le moins une fois. Et telle est la propriété des thermodurcissables: lors du façonnage, ils ramollissent, deviennent parfois presque liquides, et sont mis en forme; après refroidissement, cette forme devient rigide et assez dure.

Les polymères réticulés (contenant des nœuds entre les chaînes macromoléculaires) ou en réseau constituent les thermodurcissables. A l'inverse des thermoplastiques, la mobilité thermique est réduite. Plus la température est élevée, plus les chaînes tridimensionnelles se figent ; les liaisons ou nœuds se renforcent. L'opération est irréversible. Le polymère se rigidifie dès la première transformation jusqu'à se dégrader si la température continue d'augmenter. Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants⁴² :

- les phénoplastes (Bakélite®)
- les polyépoxydes (Araldite®)
- les polyuréthanes : PU
- les silicones

Autre caractéristique: après tout échauffement ultérieur, ils ne peuvent plus être rendus malléables. Vous aurez tout de suite compris qu'en matière de tuyaux, les matières plastiques thermodurcissables ne sont pas vraiment appropriées. Elles sont toutefois utilisées comme conduites de refoulement dans le secteur chimique, qui exigent non seulement une résistance chimique élevée mais également une bonne résistance à la pression.

Les thermodurcissables se présentent généralement en diamètres de 400 mm, de 500 mm et plus, pour des pressions supérieures à 10 bars. En effet, pour les pressions jusqu'à 10, voire 16 bars, les tuyaux en PVC (polychlorure de vinyle), PE (polyéthylène) et PP (polypropylène) jusqu'à + Ø 500 mm sont bien adaptés et plus intéressants que le thermodurcissable polyester et époxy.

Ces derniers sont, à diamètre supérieur, meilleur marché. Les tuyaux thermodurcissables sont donc fabriqués sous la forme de tuyaux plastiques armés. L'armature se compose généralement de fibres de verre et de fibres de verre tissées.³⁵

V.3. Les élastomères :

Les élastomères, comme les matières plastiques, font partie de la famille des polymères. Le terme « élastomère » est utilisé aujourd'hui pour désigner d'une façon générale tous les caoutchoucs, c'est-à-dire les substances macromoléculaires, naturelles ou synthétiques, possédant l'élasticité caoutchouteuse.

Les élastomères sont présents dans de nombreuses applications de la vie quotidienne et occupent une place de choix dans l'industrie.

VI. Avantages et inconvénients

VI.1. avantage :

Les emballages plastique sont souples, facile à réaliser dans toutes les couleurs, valorisables, imperméables, incassables, rigides, légers, résistants, faciles d'entretien, agréables au toucher réutilisables, faciles pour créer n'importe quel forme, isolants, transparents ou opaques et rendent des services aux consommateurs. Très intéressante et très efficace pour économiser l'énergie dans le domaine médical. Le plastique est très efficace dans tout domaine médicale (ex : les poches de sang, les seringues). Les plastiques biocompatibles qui permettent de remplacer des os. Le plastique est plus légers plus sûrs et plus propre.

La chaleur sans le coût 50kg de mousse d'isolation plastique permet d'économiser l'équivalent de 150 litres par an pour le chauffage. Les matières plastiques sont des matériaux peu coûteux. Elles sont protégées contre la corrosion. Elles sont chimiquement inertes. La mise en place des matières plastiques passe par le moulage se qui, permet d'obtenir des formes plus complexe.

Il est unimaginable de vivre sans le plastique. Cette matière fait partis de notre quotidien. Dans plusieurs domaines le plastique n'est pas remplaçable par ex dans le domaine de l'automobile : 300kg de matière non traditionnel peut être remplace par 100kg de matière plastique en gardant les même performances. De plus en utilisant les matières traditionnel le véhicule roulera moins vite , utilisera plus d'essence et rejettera plus de co2 dans l'atmosphère et les énergies fossiles. Dans le domaine de la santé sans le plastique les chirurgiens seraient aux chômages techniques. Et ont reviendrait aux seringues en verre qui multiplieraient par 10 le risque d'infection les méthodes serait moins pratiques par rapport aux matières plastiques .le poids de plastique est plus léger que

celui du verre et il est plus robuste et plus solide. Son poids est plus léger que celui du verre il a aussi une durée de vie très longue.³⁶

VI.2. Inconvénients :

La production d'un kilogramme de PET, par exemple, nécessite l'équivalent de 1,9 kg de pétrole brut. La pétrochimie est un secteur qui émet directement du dioxyde de carbone (CO₂), un gaz à effet de serre impliqué dans le changement climatique. Il ne faut pas oublier non plus que toutes les ressources pétrolières concentrées dans les plastiques produits et utilisés seront elles aussi transformées en émissions de CO₂.³⁶

Le plastique fait partie de la vie intégrante des humains mais il est très mal utilisé. Par exemple : les Allemands rejettent 62 fois moins de déchets que les Français.

Le plastique est une pollution. Il est partout, dans l'air ... et même à l'intérieur de nos corps. On ne doit pas rejeter la faute aux industriels qui produisent le plastique mais à l'utilisateur qui le laisse par terre !!!!

Les plastiques ne sont pas tous recyclables (moins de 20% le sont). Ils sont donc malheureusement souvent rejetés dans la nature, polluant ainsi le milieu. Ils peuvent mettre plusieurs centaines d'années à se biodégrader. Sa durée de vie est un avantage et aussi un inconvénient pour les générations futures qui subiront l'impact des emballages en plastique sur l'environnement.

Dans le Pacifique, des milliers de tonnes de plastiques sont transportées par des courants et se regroupent en une sorte d'énorme amas de dérivés pétroliers et ne sont pas biodégradables.

Dans nos poubelles, les emballages occupent la moitié de la place en volume et un cinquième en poids. On jette environ 10 emballages par jour et par famille.

Des animaux meurent à cause du plastique (un animal sur deux a des morceaux de plastiques dans ses organes).³⁷

Il existe d'autres inconvénients non environnementaux :

- Certains matériaux plastiques sont sensibles aux produits chimiques
- Ils sont peu résistantes aux rayures

- Le plastique ne supporte pas les efforts permanents.
- Lorsque le plastique est peint, la peinture s'écaille en cas de flexion.
- Le plastique absorbe les rayons solaires, il se décolore donc et devient plus cassant.
- Il est sensible à la température.
- Il est inflammable.
- Sa matière première limitée liée à l'existence du pétrole.

VII. Recyclages

Le recyclage est un procédé pour traiter les déchets qui permet de les refabriquer sous une autre forme, comme ici avec les bouteilles recyclées en puces électroniques, banc ... Le recyclage et le réemploi permettent d'économiser une grande quantité d'énergie primaire, notamment du pétrole, qui est la principale matière première de la plupart des matières plastiques.

La matière première (pétrole) du plastique n'est pas renouvelable, il met plusieurs millions d'années pour se former donc il est considéré comme non renouvelable. 1 tonne de plastique recyclé permet d'économiser 1 à 1,2 tonne de pétrole

Le problème du recyclage des matières plastiques est complexe, déjà, il existe de nombreuses matières plastiques, dont le tri est difficile. On sait, cependant, séparer les principaux constituants des bouteilles d'eaux minérales ou de source. Les progrès dans les technologies du tri sont spectaculaires, et des technologies de pointe ont été développées. Les plastiques ne se recyclent pas comme le fer, le verre, l'aluminium. De nombreux types de plastiques ont des propriétés qui se dégradent lorsque l'on les recycle par voie mécanique, mais aussi par la présence d'autres plastiques contaminants. Les déchets plastiques ont une valeur énergétique importante et le recyclage énergétique paraît être une bonne solution : une tonne de polyéthylène équivaut à une tonne de fioul.

-Plus de 7 milliards de bouteilles et flacons plastiques sont vendus chaque année en France.

La part des flacons recyclés : 7% soit environ 26000 tonnes recyclés en 1997. Le recyclage des plastiques ne se fait que depuis 15 ans. Les bouteilles ont perdu 1/3 de leurs poids en 20 ans, un sac de caisse pèse seulement 6 grammes, il a perdu 75 % de son poids en 20 ans, le flacon à boire a perdu 45 % en 7 ans !

Le plastique est recyclé à 22,5% en 2010, le reste est brûlé.⁴¹

3 types de plastiques sont recyclés

Parmi cette grande quantité de plastique utilisée, seulement trois sont recyclés :

- Le PET (bouteilles d'eau et de soda) **le plus recyclable**
- Le PeHD (emballages opaques)
- Le PVC

De même, les plastiques contenant des matières huileuses ne sont pas recyclés

VII. Composés auxiliaires :

Une matière plastique est un mélange contenant une matière de base constituée d'un ou plusieurs polymères. Ces matières de base seront toujours accompagnées d'additifs. Ce mélange d'ingrédients forme une matière plastique qui possède des propriétés exceptionnelles que seul le polymère ne possède pas.

De nombreux additifs entrent dans la composition finale des matières plastiques pour améliorer ou adapter plus finement leurs propriétés à leur utilisation. Ces adjuvants sont de plusieurs types avec des rôles spécifiques, fonctions de la quantité incorporée.

Différents substances peuvent être utilisées.

VIII.1. Les charges :

Minérales (verre, carbone, talc, ...), métalliques (aluminium, ...) ou organiques (farine de bois). Les charges améliorent la rigidité et l'adhésivité des matières plastiques mais agissent également sur leur résistance chimique, leur isolation électrique et thermique. Leur proportion par rapport à la résine peut aller de 1 % à 300 % selon l'effet voulu. Un avantage important d'un grand nombre de charges, surtout minérales, est d'ordre économique : elles sont moins chères que les polymères.

VIII.2. Les stabilisants :

Différents stabilisateurs chimiques, les antioxydants par exemple, empêchent la dégradation des polymères lors de leur transformation en les stabilisants contre les effets de la température, de l'oxygène et du rayonnement UV. Ils sont ajoutés à la résine à raison de 0,1 à 1%.

VIII.3. Les lubrifiants :

Les lubrifiants tels que les cires et paraffines facilitent la mise en œuvre des polymères et réduisent leur adhérence aux parois des machines de transformation. Des lubrifiants solides peuvent également être ajoutés pour améliorer les propriétés de glissement et d'usure des matières plastiques.

VIII.4. Les colorants et pigments :

Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur. En plus de la coloration, les pigments peuvent également

changer certaines propriétés des polymères dans lesquels ils sont introduits. Ils se comportent alors comme des charges.⁴²

VIII.5. Les retardateurs de flamme ou ignifugeants :

Ces additifs permettent aux matières plastiques de mieux résister au feu. Ils sont très utilisés dans la fabrication de matériaux pour la construction et l'aménagement intérieur.

VIII.6. Les agents antistatiques :

Introduits dans les matières plastiques, ces additifs permettent de réduire le dépôt de poussière sur les produits finis.⁴²

VIII.7. Les plastifiants :

Les plastifiants sont des composés liquides ou solides polymérisés ou non, de faible volatilité que l'on ajoute à certaines résines en vue de modifier principalement leurs propriétés plastiques et élastiques sans changer leur nature chimique, de faible poids moléculaires (200 à 400). Ils peuvent entrer jusqu'à plus de 100% en poids de résine dans la composition d'une matière plastique et permettent d'améliorer la souplesse du produit fini. Sa tenue aux chocs et aux basses températures. Les molécules du plastifiant agissent en affaiblissant localement les forces de cohésion intermoléculaires et rendent ainsi possible le déplacement de segments de chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. Ce qui a pour effet de diminuer la rigidité de l'édifice moléculaire.

Etant donné le nombre toujours élevé de produits utilisés pour les plastifications des résines

Nous nous contenterons d'énumérer les familles de produits les plus utilisés. En distinguant plastifiants primaires et plastifiants secondaires. Utilisés en association avec les premiers pour en modifier les propriétés et diminuer les prix de revient.

VIII.7. 1. Plastifiants primaires :

VIII.7. 1.1. Les phtalates :

Ce sont des additifs utilisés assez couramment dans les matières plastiques et d'autres matériaux pour les rendre souples et flexibles. L'utilisation, en tant que plastifiants, représente 90% des applications des phtalates. De ce fait, ils se retrouvent dans diverses matières plastiques souples, en particulier le PVC. Employés pour ces propriétés de flexibilité, améliorent la tenue aux chocs et au froid, l'allongement à la rupture

Ce sont des plastifiants très utilisés pour les résines polyvinyliques et cellulosiques. Ils peuvent être légèrement irritants pour la peau et les muqueuses.

VIII.7. 1.2. Les adipates et les sébaçates :

Ce sont des produits relativement peu nocifs, très employés pour la fabrication des résines vinyliques et cellulosiques, en particulier dans les applications nécessitant une bonne souplesse à froid.

VIII.7. 1.3. Les plastifiants polyesters :

Ces plastifiants polymères : polysuccinate, polyadipate et polysébaçate d'éthylène glycol de poids moléculaires 1000 environ présentent l'avantage d'être peu nocifs. De ne pas migrer, ni exsuder et d'être peu extrait par l'huile.

VIII.7. 1.4. Les phosphates :

Ce sont des esters de l'acide phosphorique qui, outre leur pouvoir plastifiant, offrent des propriétés appréciables d'ignifugation.

VIII.7. 1.5. Les glycols et leurs dérivés :

Ils peuvent être employés avec les cellulosiques, la caséine, les phénoplastes et les aminoplastes. Dans certains cas, on les utilise également avec l'alcool et butyral polyvinyliques

VIII.7. 2. Plastifiants secondaires :

VIII.7.2.1. Les esters d'acides gras (stéréates, glycolates, salicylates, oléates) :

Ils sont généralement peu nocifs. Certains d'entre eux peuvent avoir une action légèrement irritante sur la peau

La nocivité des esters métalliques d'acides gras dépend de la nature du métal

VIII.7.2.2. Les dérivés organiques chlorés :

On les appelle aussi extendeurs car ce sont des produits peu compatibles avec les résines, qui ne peuvent être introduits qu'en quantité limitée dans les plastifiants (vrais), de façon à en abaisser le prix, et à réduire l'inflammabilité.

L'emploi des diphenyles chlorés a été abandonné, en raison de la haute toxicité de ces produits

VIII.7.2.3. Les dérivés de l'acide toluènesulfonique :

Ils sont surtout utilisés avec les cellulosiques mais également avec les résines phénol-formol et urée-formol. Ils exercent une action irritante sur les yeux et la peau.⁴⁶

Généralités sur les phtalates

I. Définition

Le nom <<Phtalate>> dérive du terme <<acide phtalique>> lui-même dérivant du mot <<naphtalène>>. ¹

Les phtalates constituent une famille composée de nombreuses substances. Ce sont des esters dérivés de l'acide phtalique et d'alcools à chaînes plus ou moins ramifiées, pouvant aller de C1 à C13. ² Ils font partie d'une famille de produits chimiques constitués d'un anneau benzénique et de deux groupements carboxylates générant une structure de type diester (saint-lauret et rhains, 2004). On les trouve également sous la dénomination <<esters phtaliques>> ; ces réactions produisent donc une grande variété de phtalates ce qui fournit une vaste gamme de propriétés physico-chimiques en vue d'utilisation différentes ; l'appellation des différents phtalates est fonction des radicaux substitués ¹.

Les méthodes de fabrication au XIX^{ème} siècle ont inclus l'oxydation du tétrachloronaphtalène par l'acide nitrique, ou mieux, l'oxydation du naphtalène par l'acide sulfurique au contact de mercure ou de son sulfate comme catalyseur, suivie de son hydrolyse. ⁵

La production mondiale des phtalates est de 3 millions de tonnes par an, dont près de 1 00 000 tonnes pour la France. Ils sont couramment utilisés depuis les années 1950, comme plastifiants pour assouplir les plastiques, principalement de type PVC.

On les trouve dans les produits pour automobile, les revêtements pour les planchers et les murs, les isolants pour câbles et fils souples, les médicaments, les peintures, les lacs, les encres d'imprimeries, les céramiques, les emballages alimentaires, les fournitures scolaires comme les gommes ³.

Il a été intégré aussi dans la composition de nombreux dispositifs médicaux en PVC notamment dans le domaine de la nutrition entérale et parentérale à savoir les sondes, les tubulures pour pompe, les perfuseurs et prolongateurs. ⁴

les cosmétiques sont le deuxième domaine d'application des phtalates où ils sont notamment incorporés comme agents fixateurs afin d'augmenter le pouvoir de pénétration d'un produit sur la peau ou d'empêcher le vernis de craquer. ³

Ils sont à ce jour les seuls plastifiants inscrits à la Pharmacopée Européenne 7^{ème} édition dans les monographies concernant les contenants à base de PVC

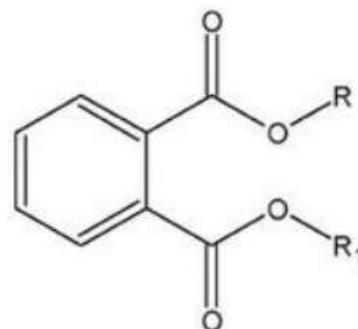


Figure 12: Structure générale des phtalates

II. HISTORIQUE :

Les phtalates sont produits pour la première fois dans les années 1920, ils ont connu un essor très important ¹

en 1931, le PVC devient disponible commercialement ⁵, dans les années 1950, les phtalates sont très majoritairement utilisés en tant que plastifiants pour rendre le PVC souple et flexible ce sont d'ailleurs les plastifiants les plus communément utilisés dans le monde. Ils sont également utilisés pour la composition d'autres polymères tels que l'acétate de polyvinyle, l'acétate de cellulose et le polyuréthane

Cependant, le début des années 1990 depuis l'apparition des problématiques relatives à la santé environnementale, de nombreuses questions sur les effets possibles des phtalates sur la santé humaine se posent. ¹

en 1999, la Commission européenne interdit temporairement l'utilisation de certains phtalates dans les jouets et articles de puériculture susceptibles d'être portés à la bouche par les enfants de moins de trois ans en raison de leurs effets potentiels sur la santé humaine.³

En 2005 la production européenne de phtalates a été estimée à environ 1 million de tonnes. Le 28 octobre 2008 trois phtalates ont été inscrits sur la liste des substances prioritaires à entrer sur la "liste des candidats" pour l'autorisation sous REACH en raison de leur classification par l'UR comme substance à risque. ¹

III. PROPRIETE PHYSICO-CHIMIQUE

Les phtalates ressemblent à l'huile végétale pure¹, ce sont donc des liquides organiques visqueux lipophiles⁶ hydrophobes dans les conditions normales⁷ transparents, incolores, et très peu volatils ⁷ très peu solubles dans l'eau, qui présentent une forte affinité pour les graisses et les alcools lourds⁶. Ils ont peu ou pas d'odeur et confèrent des caractéristiques appréciables aux différents produits de consommation et dans la construction : flexibilité, durabilité, longévité et coût peu élevé ¹

Peu liés chimiquement à la matrice des polymères² donc la libération des phtalates dans ces divers médias est possible¹ l'augmentation de température favorise également le relargage des phtalates⁴, ils ont un point d'ébullition élevé (supérieur à 250 °C) et une faible tension de vapeur², dans les conditions usuelles, ils n'émettent dans l'atmosphère que très peu de vapeurs.

Leur coefficient de partage octanol/eau augmente d'un dérivé à l'autre et permet de prévoir leur affinité vis-à-vis de la matière organique et des lipides¹ alors que leur point d'éclair varie en sens inverse avec leur volatilité⁷. Dans l'environnement, les phtalates sont biodégradables mais peuvent

persister plus longtemps dans certains milieux comme le milieu aquatique où ils vont se mélanger aux sédiments, ce qui rendra plus difficile leur dégradation en mode aérobie ⁷

Ils sont classés selon leur point moléculaire en trois classes :

- les phtalates de faible poids moléculaire, dont les chaînes alkyles principales sont inférieures ou égales à C3
- les phtalates intermédiaires dont les chaînes alkyles principales contiennent une partie linéaire allant de C4 à C6
- les phtalates de haut poids moléculaire dont des chaînes alkyles principales sont cycliques ou contiennent une portion linéaire supérieure ou égale à C7.

Les données humaines sur ces composés sont rares et, pour le moment, non concluantes, et les informations proviennent quasi exclusivement d'études conduites chez l'animal de laboratoire ²

IV. COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT ⁸:

Le comportement de ces molécules dans les différents compartiments est le suivant :

- Dans l'atmosphère, l'oxydation photochimique est généralement le premier processus de dégradation et la plus débarrasse facilement l'air des sous-produits. Les temps de demi-vie des composés dans l'air varient.
- Dans le milieu aquatique, en présence d'oxygène les phtalates se dégradent facilement, par voie biologique, dans les eaux de surface. La biodégradation est cependant considérablement ralentie dans les eaux froides et profondes.

1] Tableau II : comportement des phtalates dans le milieu aquatique

	DEHP haut poids moléculaire	DMP Faible poids moléculaire
Solubilité dans l'eau	●	●●●●
Solubilité dans les graisses	●●●	●●
Stockage dans le sédiment	●●●●	●●
Adsorption sur les m.e.s.	●●●●	●●
Volatilité	●●	●●
Persistance	Voir demi-vies	
Biodégradabilité Dégradation abiotique	●●● ☀	●●●● ☀
Bioconcentration Bioaccumulation	Algue ●●● ? Daphnie ●●●● 1000-3300 Poisson ●●●● 100-1400	
Biomagnification	●	

● nul ou négligeable, ●● faible, ●●● moyen, ●●●● fort

Dans les sédiments et les sols, la biodégradation et le principal processus de dégradation que ce soit par aérobie ou anaérobie. On peut observer une importante sorption des phtalates sur la matière organique des sols, de sorte que leur lixiviation peut être considérée comme faible.

V. LES DIFFERENTS TYPES DES PHTALATES ⁹ :

Tableau III : Les différents types des phtalates

Nom	Formule	Abréviation	Masse molaire g/mol
Phtalate de diméthyle	$C_{10}H_{10}O_4$	DMP	194,2
Phtalate de diéthyle	$C_{12}H_{14}O_4$	DEP	222,2
Phtalate de dipropyle	$C_{14}H_{18}O_4$	DPP	250,3
Phtalate de diisobutyle	$C_{16}H_{22}O_4$	DiBP	278,4
Phtalate de dibutyle	$C_{16}H_{22}O_4$	DBP	278,4
Ph de butyle et de benzyle	$C_{19}H_{22}O_4$	BBzP	312,4
Phtalate de dicyclohexyle	$C_{20}H_{26}O_4$	DCHP	330,4
Ph de di-2-éthylhexyle	$C_{24}H_{38}O_4$	DEHP	390,6
Phtalate de di-n-octyle	$C_{24}H_{38}O_4$	DOP	390,6
Phtalate de didécyle	$C_{28}H_{46}O_4$	DDcP	446,7
Phtalate de diundécyle	$C_{30}H_{50}O_4$	DUP	474,4
Ph de di-isononyle	$C_{26}H_{42}O_4$	DINP	418,7
Ph de Di-isodécyle	$C_{28}H_{46}O_4$	DIDP	446,68
Phtalate de di-isopropyl	$C_{14}H_{18}O_4$	DIPP	250,3

Il existe une dizaine de phtalates. Certains, comme le DEHP ont été très étudiés, d'autres moins. Les plus utilisés sont le DEHP, le DBP, le BBP, le DINP, le DIDP, DNOP, DEP, DMEP, DnPP et le DiPP.

V.1 Phtalate de dibutyle (DBP) ¹ :

C'est un liquide incolore d'aspect huileux d'une densité de 1,04, son point d'ébullition est 340 C° il est faiblement hydrosoluble (11,3 mg/L) d'une constante de partage $\log K$ (actanol/eau) = 4,45 son point de fusion est -35 C° d'un poids moléculaire $M = 278,34$ (g/mol) et d'une tension de vapeur (Pa) = $3,6 \cdot 10^{-3}$

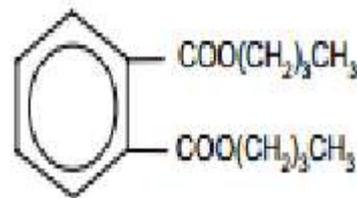


Figure 13 : structure molécule DBP

V .2. Phtalate de butyle et de benzyle (BBP) :

Le BBP est un liquide d'aspect visqueux incolore et non miscible à l'eau d'une densité de 1,12 et d'une tension de vapeur de $8 \cdot 10^{-5}$ à 25 C°, son point d'ébullition est de 370 et de fusion -40 C° ,son poids moléculaire (g/mol) 312,26 et constante de partage $\log K$ (octanol/eau) = 4,59 ⁽¹⁾

C'est un phtalate principalement utilisé comme additif pour plastifier le PVC ou d'autres polymères. Il est également utilisé, entre autres, dans des parfums, des laques pour cheveux, des adhésifs et colles, des produits automobiles et des revêtements de sols en vynil. ¹⁰

De nos jours, le BBP est interdit dans tous les jouets et les articles de puériculture ainsi que dans les cosmétiques, notamment les vernis à ongles, dans la mesure où il est considéré comme cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction ¹

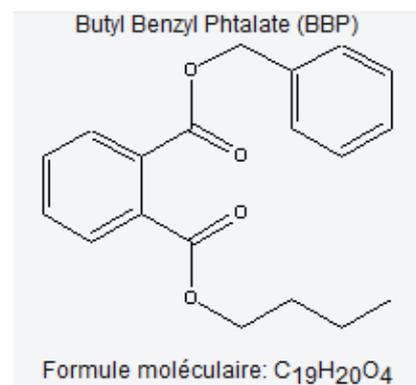
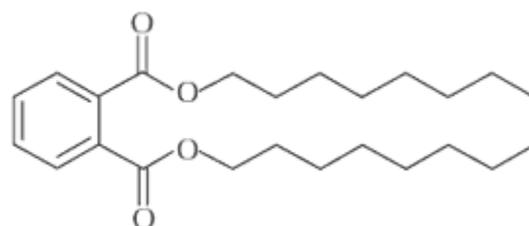


Figure 14 : formule moléculaire du BBP

V .3. Phtalate de di-n-octyle (DnOP) :

Le DNOP est un liquide gras incolore, inodore ¹¹ d'aspect huileux de couleur légèrement jaune ¹ pratiquement insoluble dans l'eau ¹ il ne s'évapore pas facilement ¹¹.

Ses points d'ébullition et de fusion sont respectivement 390 C° et -25 C°, son poids moléculaire est de 390,56 (g/mol) et d'un constante de partage $\log K$ (octanol/eau) = 8,06 et de tension de vapeur (Pa)= $1,3 \cdot 10^{-5}$ à 25C°. Et d'une densité de 0,98 ⁽¹⁾

Figure 15 : Formule Moléculaire : C₂₄H₃₈O₄

Il s'agit d'une substance synthétique utilisée pour donner de la flexibilité et de la souplesse aux plastiques (plastifiant). Il peut être utilisé dans les tubes médicaux et les sacs de sang, les fils électriques et les câbles, l'arrière des tapis, les carrelages et les adhésifs.

Il est également utilisé dans les cosmétiques et les pesticides.⁽¹¹⁾ De nos jours, le DNOP est interdit dans tous les jouets et les articles de puériculture que les enfants peuvent mettre en bouche¹¹

V.4. Phtalate de di-isononyle (DINP) ⁽¹¹⁺¹⁾ :

Le DINP est un liquide incolore d'aspect huileux et d'une densité de 0,97 son point d'ébullition est 370C° et de fusion de -48 et d'une tension de vapeur de 6.10^{-5} à 20C° son constante de partage logK (octanol/eau) ≈ 10 son poids moléculaire est de 418,62

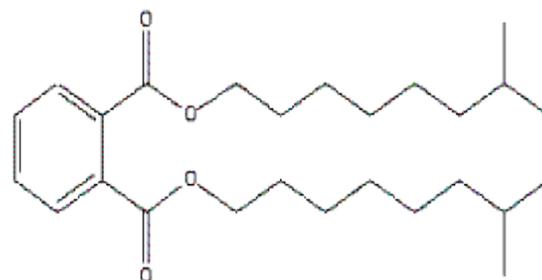


Figure 16 : Formule Moléculaire : C26H42O4

C'est un Phtalate qui est principalement utilisé comme additif dans les plastiques afin d'augmenter la flexibilité de ceux-ci. Sa structure et ses applications sont très similaires à celles du DIDP. Il est communément utilisé dans les produits de tous les jours, des revêtements de sol aux semelles de chaussures.

Dans les années 1990, environ 95% du DINP était utilisé comme plastifiant dans les PVC. Plus de la moitié des 5% restants était utilisée dans la production de polymères autres que les PVC (par exemple, les rubans élastiques). Le reste du DINP était utilisé dans des applications autre que des polymères, telles que les encres, les adhésifs et les mastics, ou encore les peintures et les laques.

De nos jours, le DINP est interdit dans tous les jouets et les articles de puériculture que les enfants peuvent mettre en bouche (voir la directive européenne 2005/84/EC).

V.6. Ph de Di-isodécyle DIDP (11+1):

Le DIDP est un liquide d'aspect visqueux incolore et insoluble dans l'eau d'une densité de 0,99 et d'un tension de vapeur de $1,3.10^{-5}$ à 25 C°.

Son point d'ébullition est de 386 et de fusion -47 C°, son poids moléculaire (g/mol) 390,56 et constante de partage logK (octanol/eau) = 7,50 est un phtalate qui est principalement utilisé comme additif dans les plastiques afin d'augmenter la flexibilité de ceux-ci.

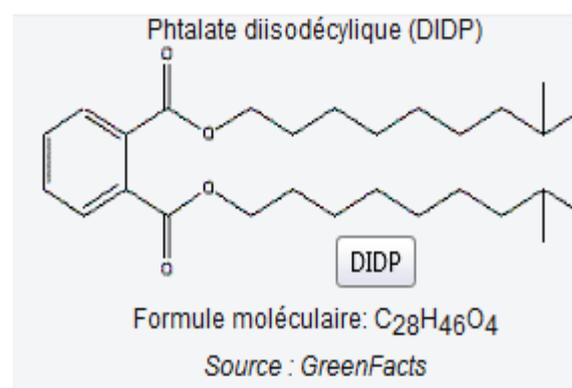


Figure 17 : formule moléculaire du DIDP

Sa structure et ses applications sont très similaires à celles du DINP. Il est communément utilisé dans les produits de tous les jours, des revêtements de sol aux semelles de chaussures. Dans les années 1990, environ 95% du DIDP était utilisé comme plastifiant dans les PVC. Plus de la moitié des 5% restants était utilisée dans la production de polymères autres que les PVC (par exemple, le caoutchouc). Le reste du DIDP était utilisé dans des applications autres que des polymères, telles que les peintures anti-corrosives, les peintures antiparasites, les composés imperméabilisants et les encres textiles.

De nos jours, le DIDP est interdit dans tous les jouets et les articles de puériculture que les enfants peuvent mettre en bouche

V.7 le phtalate de di-2-éthylhexyl DEHP :

c'est un liquide incolore d'aspect huileux et d'une densité de 0,99 son point d'ébullition est 386 C° et de fusion de -47 et d'un tension de vapeur de $1.3.10^{-5}$ à 25C° son constante de partage $\log K(\text{octanol/eau}) = 7,50$ son poids moléculaire est de 418,62

Le DEHP c'est diester le plus important, utilisé dans la mise en forme du PVC ⁽¹⁰⁾
Plus de 95 % du DEHP consommé est employé comme plastifiant dans l'industrie des polymères, et plus particulièrement dans la production de produits intermédiaires ou finis en PVC souple. Très apprécié pour les propriétés mécaniques qu'il confère au PVC et pour la facilité de sa transformation, il présente un très bon rapport qualité prix. Il est considéré depuis plus d'une trentaine d'années comme le produit standard du marché des plastifiants ⁽¹⁸⁺¹⁹⁾

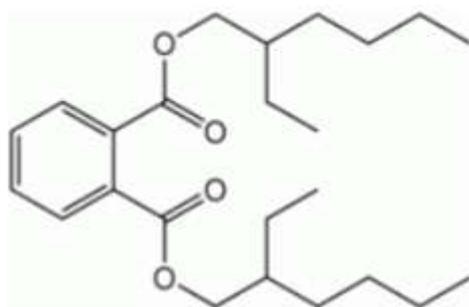
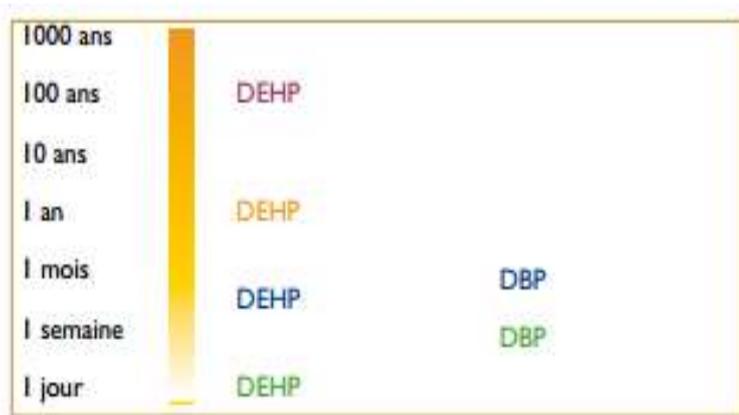


Figure18: Formule développée du DEHP

Tableau VI : Propriété physico-chimique des Phtalates

longueur de la chaîne	Phtalates C4-C8		Phtalates C9-C10	
	DBP Phtalate dibutyle	DEHP Phtalate de diéthylhexyle	DINP Phtalate de di-isononyle	DIDP Phtalate de di-isodecyle
Poids moléculaire	278	390	420	447
Point de fusion	-69°C	- 50 ou -55°C	-50°C	-45°C (average)
Solubilité dans l'eau	Faible (10 mg/L)	Quasi insoluble (<3 ug/L)	Insoluble (< 1ug/L)	Insoluble (< 1ug/L)
Coefficient de partition oct/eau (reflétant le potentiel de bioaccumulation)	4.57 (modéré)	7.50 (grand)	+/- 9 (grand)	+/- 9 (grand)

VI. Demi-vie dans l'environnement



Dans l'air

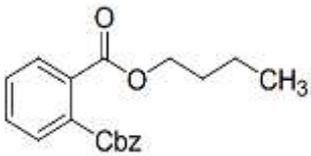
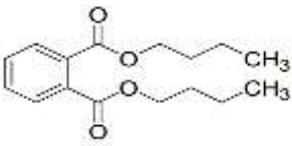
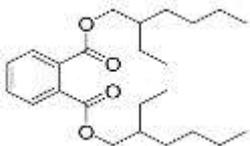
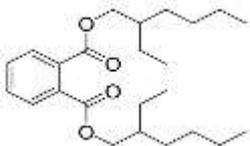
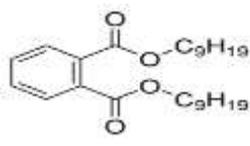
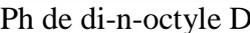
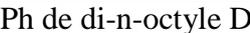
Dans l'eau

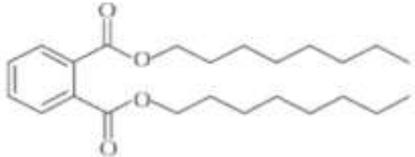
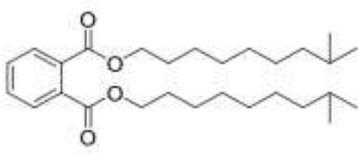
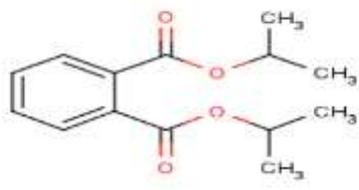
Dans le sol

Dans le sédiment

Figure 19 : Demi-vie dans l'environnement ⁸

VII. Les structures et les différentes utilisations des phtalates :Tableau V : Structures et les différentes utilisations des phtalates avec quelques utilisations ⁴⁸

Phtalates	Exemples d'utilisation
benzylbutyle BBP 	Fragrances, adhésifs et colles, produits pour l'automobile, revêtement fixatifs pour cheveux, , adhésifs et colles,
Ph dibutyle DBP 	Fragrances, déodorants, fixatifs pour cheveux, vernis à ongle, encres pour imprimante, insecticides
ph de diéthyle DEP 	Fragrances, déodorants, gels et mousses pour les cheveux, shampoings, savons, fixatifs pour cheveux, vernis à ongle, lotions pour le corps
di-2-éthylhexyle DEHP 	Fragrances, produits flexibles en PVC (rideau de douche, boyau d'arrosage, couche, contenant pour la nourriture, pellicule plastique pour la nourriture, sac pour unités de sang, cathéter, tubulure pour soluté, gants, etc.)
di-isononyle DINP 	Jouets pour enfants, revêtements à plancher en vinyle, gants, matériels pour l'emballage de la nourriture, pailles à breuvage, boyaux d'arrosage
Ph diméthyle DMP 	Déodorants
Ph de di-n-octyle DOP 	Produits flexibles à base de plastique

	
<p>Ph de di-isodécyle DIDP</p> 	Applications médicales, sacs de sang, tubulures
<p>DIPP Phtalate de di-isopropyl</p> 	

VII.1.Utilisations :

On distingue deux grands types d'utilisation des phtalates, sachant que chaque phtalate est susceptible d'être utilisé dans différents types d'usage :

VII.1.1.Utilisation en tant que plastifiants :

Plus de 90% des phtalates produits dans l'union européenne (UE), soit un peu moins de un million de tonnes, sont utilisés en tant que plastifiants. Ils permettent de rendre un matériau (le plus souvent un plastique) flexible, résilient et plus malléable.

De nos jours, les plastifiants modernes sont fabriqués chimiquement par l'homme, la majorité étant des esters tels que les phtalates et les adipates. Les consommateurs ne les utilisent jamais seuls puisqu'ils sont toujours incorporés dans un produit de consommation, comme par exemple un objet en PVC ⁽¹⁾

Le chlorure de polyvinyle (PVC) seul est un plastique très instable et il se brise facilement. Depuis 1930, des additifs tels des plastifiants, des lubrifiants et des stabilisateurs thermiques y sont ajoutés afin de donner certaines caractéristiques aux plastiques comme la flexibilité, la résistance à la chaleur et la durabilité. Les plus utilisés sont les phtalates et d'autres composés organiques tels que le bisphénol A et les organotines. Plus de 40% de la composition du PVC flexible est constituée de phtalates ⁽¹²⁾ c'est le polymère le plus répandu dans la plupart des pays producteurs. Au stade de l'élaboration d'objets finis, emballages tout particulièrement, la résine est pratiquement toujours mélangée ~ un certain nombre d'adjuvants dont le rôle est de contribuer à donner au plastique final

les qualités requises pour son usinage, et l'emploi auquel il est destiné⁽¹¹⁾

On trouve les phtalates dans la quasi-totalité des produits en polychlorure de vinyle (PVC), auxquels ils confèrent la souplesse voulue (rigide, semi-rigide ou souple). Ce plastique peut être reconnu grâce à son **numéro 3**. 90 % de la production de phtalates est destinée aux PVC, on les trouve dans des milliers de produits courants en PVC : couches, chaussures et bottes, textiles imperméables, cuirs synthétique, jouets, consoles de jeux, encres d'imprimerie ; détergents.⁽¹⁰⁾

Ce plastique est le plus employé en France et en Europe. Son utilisation est répartie en 2/3 de PVC rigide et 1/3 de PVC souple. Dans ce dernier cas, l'adjonction de plastifiants au polymère, en quantité très variable, pouvant aller jusqu'à une masse égale à celle de la masse de la résine, permet d'obtenir une gamme de souplesse extrêmement étendue. Le PVC consomme à lui seul 85 % de la production mondiale de plastifiants. Pour tenter de pallier les inconvénients liés à la migration des additifs contenus dans les films PVC souples plusieurs solutions sont envisageables.⁽¹³⁾

La majorité des articles rigides, semi-rigides (environ 65% des utilisations) ou souple à base de PVC contiennent donc des phtalates.

Ainsi, leur proportion dans certains produits de manipulation quasi-quotidienne peut atteindre jusqu'au 50% (en poids), c'est par exemple le cas des sacs plastiques, des emballages alimentaires, des jouets pour le bain, des dispositifs médicaux et des contenants pour le stockage du sang.

En plus faible quantité, les phtalates sont également présents dans les cadres pour fenêtre, les anneaux de dentition, les ballons, les nappes, les tuyaux, les rideaux de douches, les colles, les lubrifiants, les fils et câble, les couvertures plastifiées.⁽¹⁾

Parmi les plus couramment utilisées, mentionnons le BBP (phtalate de benzylbutyle), le DBP (phtalate de dibutyle), le DEP (phtalate de diéthyle), le DEHP (phtalate de di-2-éthylhexyle) et le DINP (phtalate de di, 2,6-isononyle). On retrouve des phtalates dans plusieurs produits de consommation courante tels les adhésifs, les revêtements de sol en vinyle, les huiles lubrifiantes, les condensateurs électriques, les détergents, les solvants, les produits pharmaceutiques, les fils et les câbles électriques et les produits.

La proportion de phtalates peut atteindre jusqu'à 50 % dans certains produits.⁽¹⁴⁾

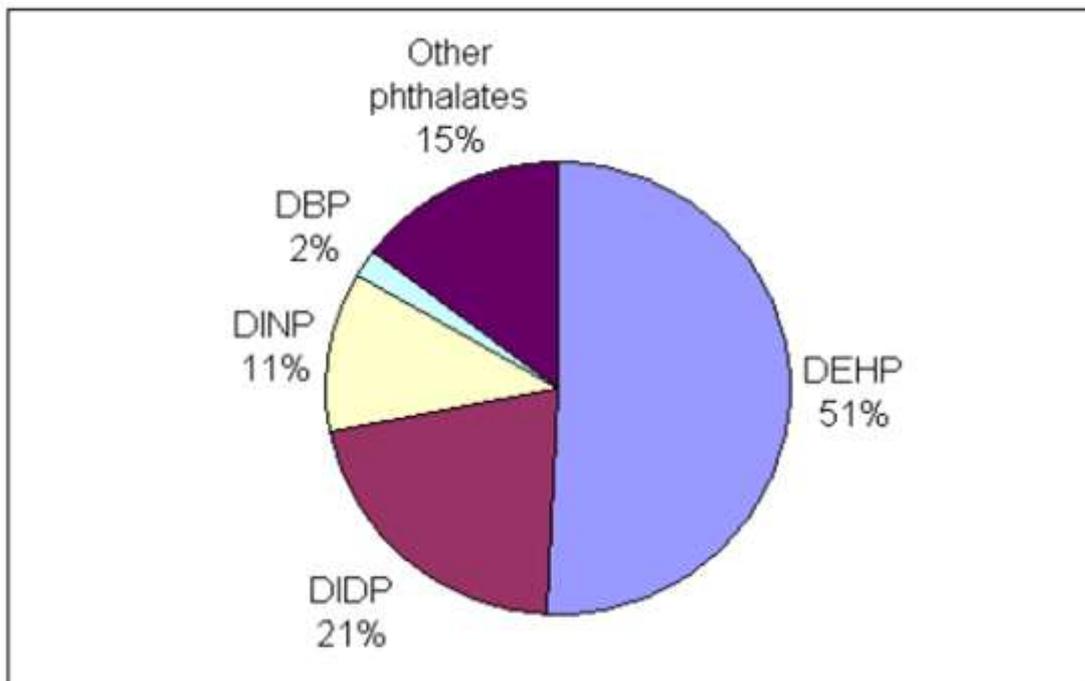


Figure 20 : la répartition des phtalates comme plastifiant ²⁰

VII.1.2. Autre application :

Les cosmétiques sont le deuxième domaine d'application des phtalates où ils sont notamment incorporés comme agents fixateurs afin d'augmenter le pouvoir de pénétration d'un produit sur la peau, ou d'empêcher le vernis de craquer.

On trouve également certains phtalates dans plusieurs produits de consommation courante :

- les adhésifs,
- les revêtements de sol en vinyle,
- les huiles lubrifiantes,
- les condensateurs électriques,
- les détergents,
- les solvants
- les produits pharmaceutiques,
- les fils et les câbles électriques

dans ces cas, ils permettent par exemple d'éviter que le vernis à ongles ne s'écaille, de faire les parfums plus longtemps, de rendre les manches des outils plus solide et plus résistants, de renforcer ou d'augmenter l'effet des adhésifs ou des pigments de peinture et de beaucoup d'autres matériaux.⁽¹⁾

Toutefois, leur utilisation dans les jouets et emballages alimentaires est très réduite en Europe en raison de leur dangerosité. La réglementation en vigueur restreint leurs emplois, dans de nombreux pays.

Par exemple, l'Italie qui fut l'un des derniers pays européens à bannir les phtalates comme plastifiants dans les films étirables alimentaires, leur absence reste aujourd'hui un argument :

« *No ftalato* ». Le risque de leur utilisation reste élevé dans ces articles venus d'ailleurs, Asie en particulier, car les phtalates ont des performances inégalées pour un prix raisonnable. ⁽⁷⁾

La consommation des phtalates en Europe est d'environ un million de tonnes par an. Six d'entre eux, sélectionnés parmi les plus utilisés actuellement, sont abordés dans cet article : le DBP, le BBP, le phtalate de di-n-octyle (DnOP), le DINP, le phtalate de diisodécyle (DIDP) et le DEHP (Tableau 1, Fig. 1). Il existe des dispositions légales et des recommandations concernant leur usage professionnel (Tableau 2). Compte tenu de l'abondance de la littérature consacrée à cette famille, nous avons cité les publications les plus déterminantes et/ou les plus récentes. ⁽²⁾

VIII. AVANTAGES ET INCONVENIENT :

VIII.1. Avantage :

Les phtalates sont utilisés dans de nombreux domaines, font partie des substances dites « ubiquitaires » car ils sont fréquemment retrouvés dans tous les compartiments environnementaux. Sont principalement utilisés comme plastifiants du polychlorure de vinyle (PVC : pour former par exemple des plastisols) et d'autres matières plastiques pour les rendre souples. Lorsque les phtalates sont incorporés dans le processus du traitement du vinyle ils font office d'assouplissant et de lubrificateur. ⁽¹⁰⁾

L'addition de phtalates confère au plastique, souvent cassant, la souplesse, l'extensibilité et l'élasticité voulues. ⁽¹⁵⁾

Ils améliorent la tenue aux chocs et au froid, l'allongement à la rupture et facilitent la mise en œuvre (par exemple en abaissant la température de transformation). ⁽⁹⁾

Ils sont retrouvés dans de nombreux articles ou produits de consommation courante tels que les adhésifs, les revêtements de sol en vinyle, les huiles lubrifiantes, les condensateurs électriques, les détergents, les câbles électriques et les produits cosmétiques (parfums, déodorants, lotions après rasage, shampooings, aérosols pour cheveux, vernis à ongles...).

Les phtalates les plus couramment utilisés sont le DEHP (di (2-éthylhexyl) phtalate), le BBP (butylbenzyl phtalate), le DBP (dibutyl phtalate), le DEP (diéthyl phtalate) et le DINP (diisononyl phtalate).⁽¹⁶⁾

Différents phtalates sont utilisés pour éviter que le vernis à ongles ne s'écaille, pour faire tenir les parfums plus longtemps, pour rendre les manches des outils plus solides et résistants. D'autres renforcent ou augmentent l'effet des adhésifs, les pigments de peinture, du calfatage et de beaucoup d'autres matériaux.⁽¹⁰⁾ Ils sont notamment incorporés dans les produits cosmétique comme agents fixateurs afin d'augmenter le pouvoir de pénétration d'un produit sur la peau ou d'empêcher le vernis de craquer.⁽¹⁷⁾

Les phtalates ont des performances inégalées pour un prix raisonnable. Ils sont souvent l'unique composant possible du matériel médical permettant de sauver des vies⁽¹⁰⁾

VIII.2 Inconvénient :

Les phtalates sont utilisés dans de nombreux domaines et sont donc omniprésents dans l'environnement. En effet, ils ne sont pas liés chimiquement aux matières plastiques, mais y sont seulement dissous. De ce fait, ils s'en libèrent par contact avec des liquides huileux ou des graisses ou s'échappent dans l'air ambiant.

Les voies d'absorption démontrées pour l'homme sont l'ingestion, l'inhalation et par voie cutanée.⁽¹⁷⁾

Du fait de l'énorme utilisation des phtalates, ils ont fait l'objet de recherches intensives pour leurs éventuels effets sur la santé et l'environnement et sont parmi les substances chimiques les plus étudiées⁽¹⁰⁾ lors de la mise en contact matière plastique liquide, courante dans le domaine de l'emballage, les adjuvants ont tendance à migrer des zones à potentiel chimique élevé vers les zones à potentiel chimique plus faible. L'établissement du courant migratoire suppose une mobilité suffisante de ces adjuvants dans la masse du polymère. La migration se poursuit plus ou moins rapidement jusqu'à l'obtention d'un potentiel chimique constant pour l'ensemble du système, la valeur du coefficient de partage fixant alors le rapport des concentrations dans le matériau et dans le liquide.⁽¹¹⁾

toxicité des phtalates

I. LES SOURCES D'EXPOSITION :

I.1 Jouets et les articles de puériculture :

Près de 5% des jouets pour enfant sont fabriqués en PVC. Les bébés mordent et lèchent les jouets mis à leur disposition. Ils sont ainsi en contact direct et soumis à une exposition prolongée aux diverses composantes du plastique. L'exposition est donc plus importante et chronique chez les enfants comparativement aux adultes. L'air ambiant intérieur est un autre type d'exposition puisque les phtalates sont volatiles et les jeunes enfants passent la majorité de leur temps à l'intérieur de l'habitation. Paul Johnston, du Centre de Recherche de Greenpeace en Ukraine rapporte : *«Plusieurs travaux indiquent que les phtalates pourraient être en grande partie responsables de l'explosion d'asthme chez ces enfants.»*. Il explique que les phtalates sont relâchés par de grandes quantités de matériaux en PVC tant à la maison, à l'école ou à la garderie. Plusieurs études ont d'ailleurs démontré des taux de phtalates supérieurs au niveau acceptable chez les bébés et les jeunes enfants ayant mâchouillé et léché des jouets en PVC.¹²



I.2 Les cosmétiques :

Les cosmétiques sont le deuxième domaine d'application des phtalates où ils sont notamment incorporés comme agents fixateurs afin d'augmenter le pouvoir de pénétration d'un produit sur la peau ou d'empêcher le vernis de craquer.³

I.3 Le matériel médical :

Aujourd'hui, le DEHP est le plastifiant le plus communément utilisé dans les PVC utilisés pour la fabrication des dispositifs médicaux (DM). L'Europe de l'Ouest consomme 5,8 millions de tonnes de PVC par an, 0,5% étant destiné à l'usage médical (SCENIHR, 2008). On retrouve ainsi des phtalates pour les DM tels que :

I.3.1 Dispositifs de soins courants :

Nécessaires de perfusion et ou de transfusion, prolongateurs, ... dispositifs de nutrition entérale et parentérale : sondes, tubulures, poches, ... ou encore pour l'abord respiratoire : canules (trachéotomie, ...), insufflateurs, humidificateurs, sondes (endotrachéales, nasogastriques, trachéostomie, ...).

I.3.2 Dispositifs de circulation extracorporelle : que ce soit dialyse ou CEC**I.3.3 Dispositifs de drainage divers :**

Drains, poches de recueil, sondes rectales, urinaires, urétérales

À l'heure actuelle, le DINP semble être le phtalate présentant le meilleur rapport bénéfice/risque pour une utilisation éventuelle dans le cadre des dispositifs médicaux en PVC. Il entre déjà dans la composition de nombreux produits de consommation en PVC.²⁰

I.3.4 Exposition aux phtalates dans les services de néonatalogie :

À l'instar des femmes enceintes ou des fœtus, les nouveau-nés et nourrissons constituent une population à risque, principalement pour les raisons suivantes :

- Les voies permettant la métabolisation et l'élimination du DEHP et de ses métabolites deviennent matures qu'à partir de l'âge de 3 mois.
- Les organes exposés sont en phase de croissance et de développement.
- Le faible poids accroît le rapport de la dose au poids corporel.
- Le jeune âge augmente la période de latence pour le développement des symptômes ainsi que les risques d'interactions avec d'autres substances.²¹

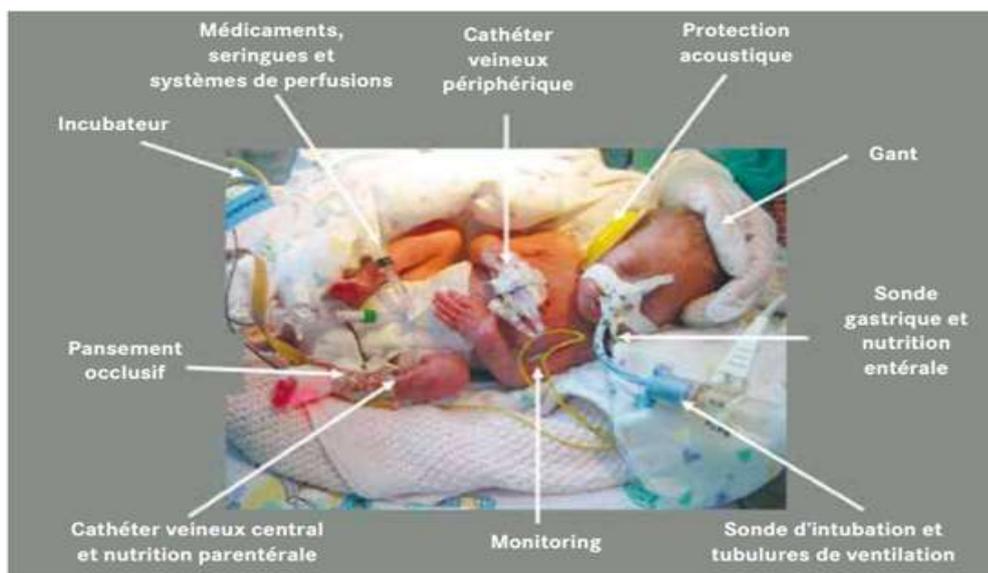


Figure 21: Sources possibles d'exposition au DEHP en néonatalogie

I .4 Les matériaux de contact alimentaire

L'exposition environnementale aux phtalates peut provenir du contact direct avec l'air, l'eau ou encore la nourriture. La libération des phtalates dans ces divers médias est possible en raison du faible lien covalent de ces composés aux polymères.

L'ingestion d'aliments ayant été en contact avec des emballages contenant des phtalates demeure la principale source d'exposition pour la population générale. Selon une étude publiée en 2003 par un groupe de chercheurs allemands, 12 % de la population générale excéderait la dose journalière tolérable par ingestion qui est recommandée par la Communauté Européenne pour le DEHP (37 µg/kg poids/jour).¹⁴

Ce type de phtalate (DEHP) migre facilement, cette migration est favorisée par une température élevée .un pH alcalin ou des solutions lipophiles (médicaments, alimentation) présent dans la composition de nombreux plastiques, le DEHP peut représenter jusqu'à 40–50 % de leur poids¹).²¹

Les mêmes auteurs estiment que pour 31% des individus, la consommation journalière dépasserait la dose de référence du Food and Drug Administration (US-FDA) de 20 µg/kg poids/jour. ¹⁴

II. TOXICOCINETIQUE DU PHTALATES :

Des observations toxicocinétique ont été réalisées pour les différentes voies d'exposition (ingestions, inhalations et cutanée) pour différentes espèces. Peu de données sont disponibles pour l'Homme et parfois, les résultats obtenus à partir d'études menées sur les animaux ne sont pas extrapolables à l'Homme.

Chez les rongeurs, il est généralement admis que, après administration par voie orale, les phtalates sont intensément hydrolysés par les estérases non spécifiques présentes dans le tissu intestinal, et presque intégralement absorbés sous la forme de monoesters.

L'inhalation est une voie peu étudiées. Peu de données sont disponibles. Seules quelques-unes existent et montrent qu'une absorption sous forme d'aérosol est possible

Les études chez le rat montrent que l'absorption cutanée est limitée.

De plus des études comparatives in vitro ont montré que l'absorption cutanée chez l'homme est encore plus faible que chez le rat entre 2 et 5% seulement de la dose appliquée est absorbée

Une fois absorbés les monomères sont distribués dans différents tissus sans qu'aucune accumulation ne soit observée la plupart des phtalates ont pour organe cible le foie ensuite les monomères subissent une série d'oxydation. L'excrétion intervient rapidement principalement par voie

urinaires et parfois par voie fécale. Les métabolites urinaires sont sous formes libres ou glucuroconjuguées ¹

II.1 Toxicocinétique du DBP :

II.1.1 Absorption

II.1.1.1 Orale

Les données disponibles chez le rat indiquent une bonne absorption par le tractus gastro-intestinal, puisqu'après administration orale de DBP.

L'absorption orale de DBP chez l'homme a été mise en évidence par une étude portant sur 13 personnes ayant absorbé de la nourriture contenant du DBP et chez lesquelles on a mesuré un taux plasmatique de DBP. Le taux plasmatique moyen était de 0,1 mg de DBP/l, alors que celui du groupe témoin était de 0.02 mg/l.

Chez la rate la pénétration cutanée du DBP est rapide et la peau semble constitué un réservoir percutanée chez l'homme (0.07 ug/cm²/h) est bien inférieure à celle mesurée chez le rat (9,33ug/cm²/h). ²²

Chez les rongeurs, il est généralement admis que, après administration par voie orale, les phtalates (diesters) sont intensément hydrolysés par des estérases non spécifiques présentes dans le tissu intestinal et presque intégralement absorbés sous la forme de monoesters. Ces estérases agissent également dans d'autres tissus (exemple : foie).

Le DBP est rapidement et largement absorbé par le tractus gastro-intestinal après hydrolyse en MBuP.

II.1.1.2 Cutané :

Chez le rat, le DBP est lentement absorbé par la peau qui constitue un réservoir. Après ingestion de DBP par des rates gestantes, les concentrations retrouvées dans les placentas et les fœtus n'excèdent pas un tiers de la concentration plasmatique maternelle. Il s'agit essentiellement de MBuP. ²

II.1.2 Distribution

L'administration orale de DBP à des rats n'a pas mis en évidence d'accumulation significative dans un quelque organe, 4h après l'administration le taux de radioactivité le plus faible a été relevé dans le cerveau (0.03%), les reins (0,66%). ²²

II.1.3 Métabolisme

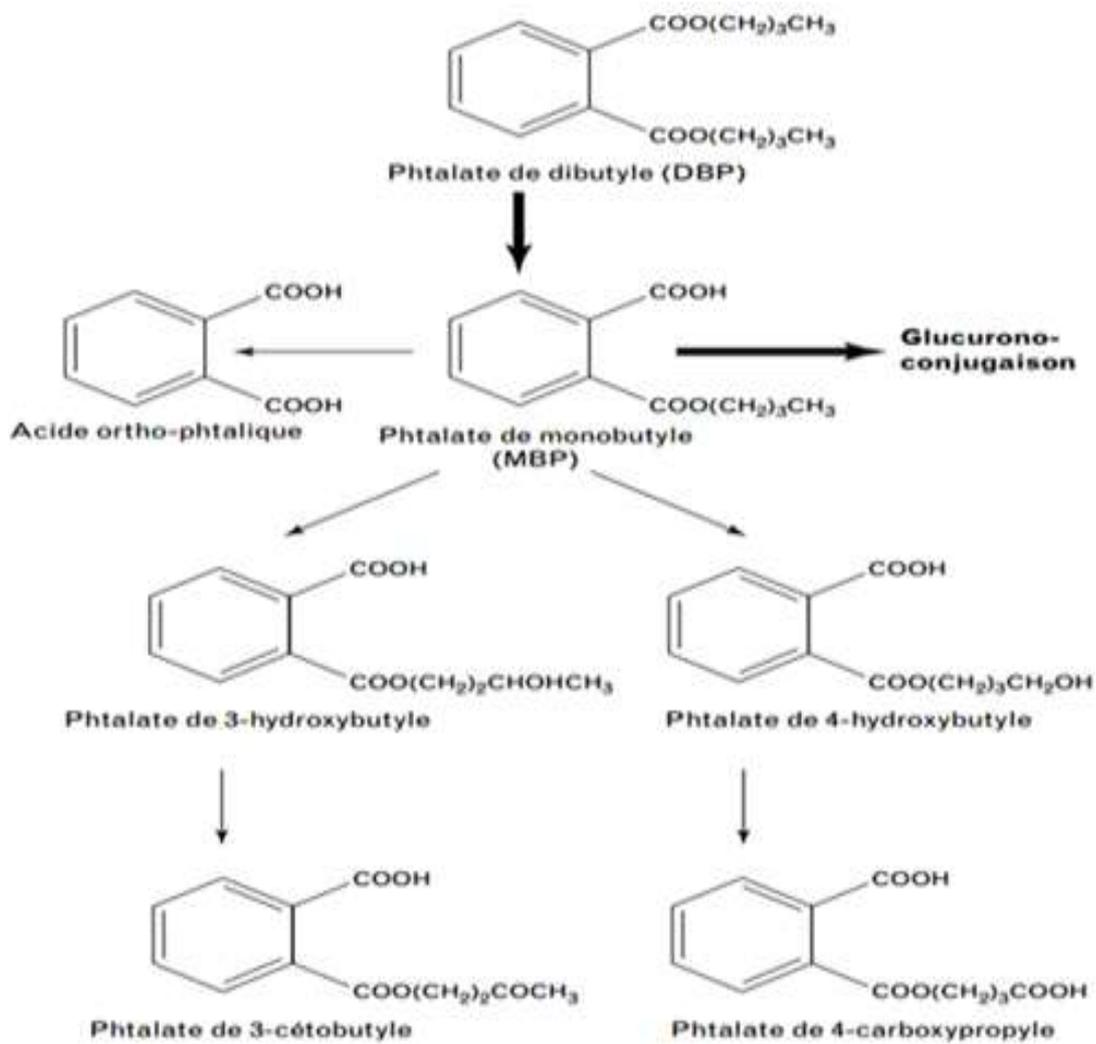


Figure 22 : schéma représente la Biotransformation du DBP

I.1.4 Elimination :

Plus d'un tiers du DBP est excrété par la bile pour être réabsorbé au niveau intestinal, entrant ainsi dans un cycle entéro-hépatique qui explique sa faible excrétion fécale (moins de 10%) alors que plus de 90% d'une dose administrée oralement des rats ou des hamsters sont éliminés en 24 à 48h par voie urinaire

Par voie cutanée environ 10 à 12 % de la dose appliquée sont excrétés par jour dans les urines, Les métabolites urinaires du DBP sont l'acide phtalique (en faibles quantités), des dérivés oxydés du MBuP, le MBuP et son glucuroconjugué (métabolite principal). Le MBuP et son glucuroconjugué forment environ 66 à 70 % des métabolites, Il existe des différences entre espèces en ce qui concerne l'excrétion des métabolites conjugués et non conjugués. Il n'y a pas d'accumulation du DBP ou de ses métabolites dans l'organisme.

. In vitro, la peau humaine est beaucoup moins perméable au DBP que celle du rat. Quelle que soit la voie d'exposition, le DBP inchangé est inexistant ou en quantité infime dans le plasma et les urines.²⁺²²

II.2 Toxicocinétique du DHEP

II.2.1 L'absorption :

De nombreuses études sur l'animal ont montré que le DEHP est rapidement absorbé par le tractus gastro-intestinal principalement après hydrolyse en MEHP et en 2-éthylhexanol.

Cette transformation est réalisée par les lipases présentes dans la majorité des organes et particulièrement actives dans le suc pancréatique et la muqueuse intestinale.

II.2.2 Biodisponibilité :

Des études expérimentales ont permis de déterminer une biodisponibilité d'environ 50% pour l'espèce humaine (chez l'adulte). Cependant, on ne peut occulter qu'une dose faible de DEHP, similaire à la dose d'exposition chez l'homme, puisse être totalement absorbée par l'organisme. Considérer une biodisponibilité de 50% représente donc une estimation raisonnable dans le cas du scénario le plus pessimiste (EUROPA report, 2008,)

Aucune donnée n'a été relatée chez l'enfant. Une approche préventive a donc été adoptée en fixant la biodisponibilité chez les nourrissons et les jeunes enfants à 100% (EUROPA report, 2008).¹²⁺²³

II.2.3 La distribution :

Le DEHP est une substance lipophile qui s'accumule dans les tissus adipeux. La substance se dépose d'abord dans le tractus gastro-intestinal, le foie et les reins, puis dans les muscles, les poumons, les testicules et le cœur, voire dans le lait maternel. Une étude sur le rat a notamment démontrée que le DEHP peut traverser la barrière placentaire (Srivastara, 1989 et Singh et al, 1975)

Pourtant, la présence de DEHP dans les tissus adipeux est à interpréter avec précaution, dans la mesure où la molécule est potentiellement contaminer les échantillons biologiques traités en laboratoire et paraître plus ubiquitaire qu'elle ne l'est réellement.¹²⁺²³

II .2.4 Le métabolisme :

- Suite à une exposition orale d'un composé toxique comme le DEHP, le corps réagit en le modifiant pour faciliter son excrétion. Ici, le Phtalate,
- Le DEHP subit d'abord une hydrolyse, qui le transforme en MEHP et 2-ethylhexanol., comme le montre le schéma ci-dessous. Cette hydrolyse se fait sous l'action de lipase, enzymes présentes dans la muqueuse intestinale, le foie, les reins, les poumons, la peau, les tissus adipeux et le pancréas. Aussi, Lake et al, ont conclu en 1977 que l'hydrolyse des phtalates est qualitativement similaire chez le rat, le furet, le babouin et l'homme, mais d'un point de vue quantitatif.

Le MEHP formé subit une série d'oxydations commençant par l'hydroxylation du groupe éthythexyle. Cette réaction aboutit à la formation d'alcools primaires et secondaires..Ceux-ci sont ensuite oxydés en diacides et en dicéto-acides, sujets à des alphas et bêta oxydation. L'ensemble de ces mécanismes complexes aboutit à la formation de nombreux métabolites. Des études réalisées sur le rat (Albro, 1983), ont permet d'en démontrer une vingtaine,. Les composés issus de ses réactions complexes d'oxydation peuvent à tout moment avant leur excrétion, se conjuguer à l'acide glucuronique. En général, ces réactions de conjugaisons permettent de diminuer la toxicité potentielle d'une substance. Ainsi, une étude réalisée sur deux volontaires a révélé, après administration orale de DEHP, que 65% des métabolites étaient conjugués (Schmid et Schlatter, 1985). Néanmoins, la proportion de métabolites conjugués peut atteindre jusqu'à 99% (Bronch, 1987). Cependant, ces mécanismes de conjugaisons ne sont fonctionnels qu'à partir de trois mois : les fœtus et les nouveau-nés peuvent donc présenter une sensibilité supplémentaire après une exposition orale au DEHP.^{23+ 12}

II.2 .5 Elimination :

Suite à une exposition orale d'un composé toxique comme le DEHP, le corps réagit en le modifiant pour faciliter son excrétion. Le Phtalate subit d'abord une hydrolyse par une lipase, qui le transforme en MEHP et 2-éthylhexanol. Ensuite, le MEHP et le 2-éthylhexanol subissent une oxydation pour être excrétés suivant la voie métabolique oxydative. Finalement, il peut y avoir conjugaison du MEHP lors de la glucuronidation avec un acide glucuronique.

Ceci augmente la solubilité et facilite d'une part l'excrétion urinaire des métabolites du phthalate et, d'autre part, peut potentiellement réduire la toxicité des métabolites agissant sous forme libre.¹²⁺²³

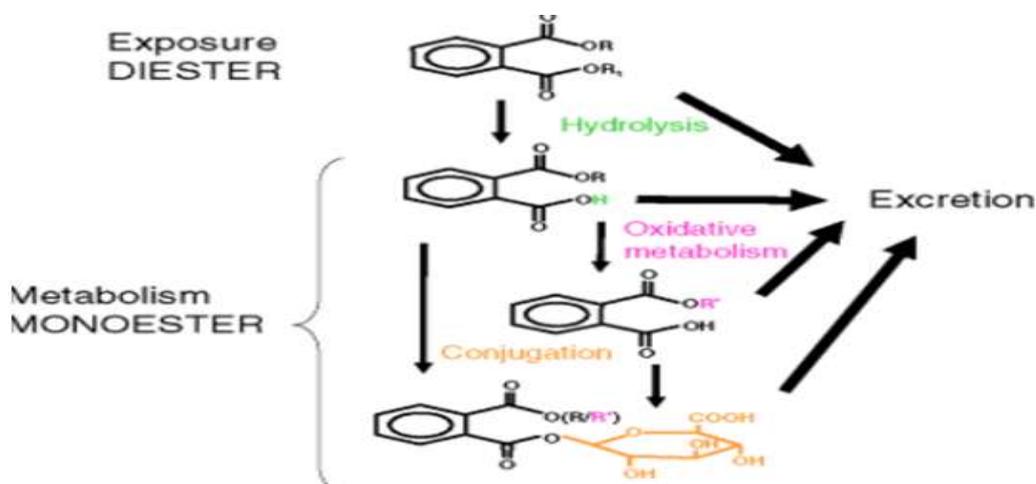


Figure 23 : Schéma représente la voie d'élimination du DEHP

II.3 Toxicocinétique du DNIP :

Il n'y a pas de donnée chez l'homme et le profil toxicocinétique du DINP est évalué à partir de données expérimentales chez les rongeurs

II.3.1 Absorption :

Les données disponibles chez le rat indiquent qu'une quantité non négligeable de DINP est absorbée par voie orale (au moins 50% de la dose aux doses faibles) ; mais lorsque la dose administrée augmente, un phénomène de saturation apparaît et le pourcentage d'absorption diminue.

Par voie cutanée, l'absorption est lente et faible, le pourcentage absorbé de la dose appliquée sur la peau est de 4% maximum en 7 jours chez le rat.

Des études comparatives menées in vitro ont permis de montrer que l'absorption cutanée chez l'homme est encore plus faible.

Par inhalation, il n'y a pas de données disponibles sur le DINP et l'estimation se fait par forme aérosol (75% par cette voie)

II.3.2 Métabolisme :

Le DINP est é-estérifié en phtalate de mono-isononyle (MINP) par une lipase intestinale, puis absorbé et métabolisé par oxydation de la chaîne latérale du groupe ester ou par hydrolyse en acide phtalique.

Le taux relatif de ce dernier dans l'urine diminue avec la dose.

Dans les fèces, le pourcentage de diester augmente avec la dose indiquant un phénomène de saturation : pour des doses de 50 et 500 mg/kg. Respectivement 8 à 41%, on y retrouve également le mono ester ainsi que des dérivés oxydés sur la chaîne latérale.

Chez l'homme de faible quantité (maximum de 79.7 ng/ml d'urine) de MINP ont été retrouvées chez des sujets provenant d'une population de référence.

II.3.3 Distribution :

Après ingestion chez le rat, le DINP se retrouve principalement dans le foie et les reins alors qu'après une exposition cutanée, le foie, les muscles et le tissu adipeux contiennent la majeure partie de la dose résiduelle.

Des petites quantités de métabolites sont présentes dans les graisses et les testicules. Aucune accumulation n'est observée 72 heures après l'administration.

II.3.4 Elimination

Le DINP s'élimine rapidement, aux faibles doses. L'élimination se partage équitablement entre urines et fèces.

L'administration répétée ne conduit pas à l'accumulation de DINP ou de ses métabolites dans le sang et les tissus mais l'augmentation de la formation et de l'élimination de dérivés du mono-ester oxydé sur la chaîne latérale.²⁴

II.4 Toxicocinétique du BBP

Plusieurs études chez le rat indiquent que le BBP est rapidement et largement absorbé par le tractus gastro-intestinal après hydrolyse en MBuP et MBeP par des estérases non spécifiques. Après ingestion, de 61 à 71 % de la dose administrée sont éliminés en 24 heures dans l'urine. Toutefois, l'absorption par l'intestin paraît limitée à dose massive (2 g/kg).²

Chez le rat, la pénétration percutanée du BBP est lente : seulement 30 % d'une dose appliquée sur la peau sont excrétés dans les urines et les fèces en 7 jours, le reste étant principalement retrouvé au site d'application.

Les métabolites urinaires principaux sont le MBuP et le MBeP, sous forme libre (pour la majeure partie) ou glucuroconjuguée. Le MBuP est formé préférentiellement au MBeP (proportions de cinq pour trois et six pour deux rapportées). Une augmentation de la dose de BBP s'accompagne d'une diminution de la proportion de monoesters conjugués, suggérant que la voie de glucuronidation est saturée à des doses élevées (2 g/kg). Aucune accumulation dans les tissus n'a été mise en évidence. Contrairement au rat, le MBeP est le principal métabolite du BBP dans l'espèce humaine. Ainsi, des volontaires ayant ingéré 506 lg de BBP ont éliminé 78 % de la dose dans les urines sous forme de MBeP dans les premières 24 heures. Environ 6 % étaient retrouvés sous forme de MBuP.

D'autre part, des analyses menées aux États-Unis ont montré que seulement 6 à 7 % du MBuP et du MBeP retrouvés dans les urines de la population générale étaient sous forme libre (dérivé non conjugué). L'impact de ces différences sur la toxicité du BBP reste à déterminer. Chez le rat, la pénétration percutanée du BBP est lente seulement 30 % d'une dose appliquée sur la peau sont excrétés dans les urines et les fèces en 7 jours, le reste étant principalement retrouvé au site d'application.²

II.5 Toxicocinétique du DiDP :

Absorption par voie cutané très lente environ 2 à 4% de la dose appliquée est absorbée en 7 jours, la majorité restant au site d'application.

L'absorption des poumons vers l'organisme estimé à 75% mais un non négligeable (27% de la quantité initialement présente) est encore détectée dans les poumons après 72h

Distribué vers tractus gastro-intestinal, foie et les reins.

Le foie représente l'organe cible de la plupart de ces phtalates

Le DiDP est retrouvé inchangé dans les fèces ou sous forme réduite de MIDP (mono-isodéctés)

En cas d'absorption cutané on trouve la majeure partie dans les muscles et les tissus adipeux toutefois après 7 jours le produit ne se retrouve qu'à l'état de trace

Rapidement éliminé (moins de 1% encore présent dans les tissus après 72h).

Environs la moitié de la dose administrée est excrétée dans les urines en 72h. Le reste est retrouvé dans les fèces

Une excrétion biliaire a également été montrée et la possibilité du passage dans le lait n'est pas exclue.¹

III. Toxicodynamique:

Le niveau de toxicité des phtalates varie selon le type de composé. Le DEHP possède un potentiel de toxicité plus élevé que les autres phtalates incluant le DBP. Les principaux effets des phtalates qui ont été rapportés dans les études expérimentales réalisées auprès de différentes espèces animales sont l'atrophie testiculaire, une atteinte hépatique, une baisse de la fertilité, une diminution du poids fœtal, une augmentation de la masse des reins, une activité anti-androgène ainsi que des effets tératogènes (à des doses très élevées).²⁵

Chez l'humain, les effets sur la reproduction, notamment les problèmes de fertilité et le développement des nouveau-nés, sont au centre des principales préoccupations en lien avec l'exposition aux phtalates. Aux États-Unis, le *Department of Health and Human Services* a mis sur pied un centre d'évaluation des risques sur la reproduction humaine (*The National Toxicology Program, Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction*). Un certain nombre de phtalates a jusqu'à maintenant fait l'objet d'une évaluation par un panel d'experts afin de déterminer la toxicité de ces composés sur la reproduction et le développement.¹²

Les études de toxicologie expérimentale mettent en évidence diverses perturbations endocriniennes de plusieurs phtalates, s'exprimant notamment par des effets anti androgènes, l'exposition prénatale étant particulièrement critique pour ces effets (les phtalates, liposolubles, passent la barrière placentaire et dans le lait).

Trois études humaines pertinentes sur ce point ont été réalisées ces dernières années, elles mettent en évidence une corrélation entre l'exposition maternelle aux phtalates et un indice d'effet anti androgénique chez les garçons nouveau-nés (réduction de la distance ano-génitale). Ces effets chez l'homme surviennent à des expositions «environnementales», de niveau plus bas que celles utilisées expérimentalement, suggérant que l'espèce humaine est plus sensible à ces polluants. Même si des controverses existent à ce sujet, il reste qu'aujourd'hui l'effet perturbateur endocrinien de plusieurs phtalates est généralement admis.²⁶

L'effet pseudo-oestrogénique (des molécules naturelles ou synthétiques pourraient interférer avec les hormones sexuelles dans l'organisme et ainsi provoquer des effets

indésirables notamment au niveau de la reproduction) fait l'objet d'études depuis peu. On constate, dans des expériences in-vitro (sur cellules isolées), une absence d'effet pour la majeure partie des phtalates. Seul le dibutyl-phtalate (DBP) et le butyl-benzyl-phtalate ont un faible effet oestrogène dans des conditions expérimentales. Des études plus générales sur le risque oestrogène sont en cours : elles devraient permettre d'éclairer cette problématique complexe en raison de l'existence d'une multitude de facteurs.²⁷

Les seuils et la gamme de toxicité dans l'espèce humaine continuant à faire débat. Néanmoins, la prise en compte de ces risques a amené les autorités européennes à interdire l'utilisation de certains phtalates dans des jouets ou autres matériels mis à la bouche par des enfants, ainsi que dans des cosmétiques.²⁶

Après leur migration à partir d'emballages. Le phtalate de di-n-butyle, le phtalate de butylbenzyle et le phtalate de di-(2-éthylhexyle) peuvent provoquer, *via* une action anti-androgénique, une atteinte de l'appareil reproducteur mâle (au cours du développement et au stade adulte) et une toxicité embryo-fœtale pouvant conduire à une augmentation de la mortalité intra-utérine ou à une diminution du taux de survie postnatale. En se liant au récepteur des androgènes, les phtalates bloquent le fonctionnement normal de ces hormones, sans pour autant activer ces récepteurs (effet antagoniste). Ils sont également faiblement œstrogéniques. Des études épidémiologiques ont également mis en évidence une corrélation entre, d'une part le développement prématuré des seins et la présence de résidus de phtalates dans le sérum des jeunes filles portoricaines et, d'autre part, l'exposition aux phtalates chez les mères et la distance anogénitale chez les nouveau-nés. Toutefois, ces dernières données mériteraient d'être confirmées.²⁸

III.1 Toxicodynamique DEHP

Le DEHP Avant toute chose, il faut préciser que les effets toxicologiques du DEHP et de ses métabolites comme le MEHP varient, entre autres, selon le mode d'exposition (oral, cutanée, etc.) et la dose à laquelle l'individu est exposé. Ainsi, bien que ces produits soient quotidiennement en contact avec nous, il est encourageant de savoir que, selon le département de santé et des services humains des États Unis, le DEHP ne provoque pas d'effets sérieux lorsqu'il entre en contact avec la peau. Cette conclusion se base sur des études américaines impliquant le lapin, généralement plus sensible que l'humain. Malheureusement, le DEHP peut se retrouver dans notre nourriture comme mentionné ci-dessus et une certaine quantité est ingérée chaque jour.

L'exposition au DEHP a été associée à une augmentation de l'incidence d'adénome et de carcinome hépatocellulaire chez les rongeurs, une des hypothèses proposées pour expliquer ce phénomène observé chez les animaux est une prolifération des organelles cellulaires, c'est une voie métabolique ne serait pas activée chez les primates et les humains.

Plusieurs chercheurs sont cependant d'avis qu'il ne s'agit pas d'un argument suffisant pour ignorer le potentiel cancérigène des phtalates

Selon la fiche technique du DEHP produite par l'INRS, l'absorption orale du toxique, chez le rat, induit la prolifération des cellules du foie et des peroxysomes. Cette prolifération des peroxysomes occasionne une surproduction de peroxyde d'hydrogène, créant ainsi un stress oxydatif pour les cellules. Ce stress peut causer des dommages à l'ADN et augmente les probabilités d'apparition d'un cancer du foie. Cependant, il est confirmé que cet effet est négligeable chez l'être humain puisque nous sommes moins sensibles que les souris ou les rats à une induction de la prolifération des peroxysomes. En effet, il existe une grande variabilité de sensibilité hépatique entre les espèces.

Le DEHP est classé en catégorie 2 pour la reproduction et le développement dans l'annexe I de la directive 1967/548/CEE4 (substances devant être assimilées à des substances altérant la fertilité dans l'espèce humaine ou causant des effets toxiques sur le développement dans l'espèce humaine) et est inclus dans l'annexe 1 de la directive 2003/36/CE5 (annexe II).

Selon l'étude de Main et *al* publiée en 2006 dans la revue *Environmental Health Perspectives*, les effets les plus néfastes du DEHP sont au niveau du système reproducteur mâle, là où se situe l'organe cible de ce toxique : les testicules

La capacité *in vitro* du MEHP à se fixer aux récepteurs d'œstrogènes humains et la liste des symptômes associés à la toxicité du DEHP confirment qu'il agit en perturbateur endocrinien anti-androgène. L'exposition *in utero* au DEHP chez le rat, et par le lait maternel, cause beaucoup d'effets néfastes chez la descendance, Ceci s'explique, selon la revue internationale OEM, par le mécanisme d'action du DEHP qui empêche la synthèse de testostérone lors de la différenciation sexuelle des mâles. Plus précisément, il agit sur des cellules spécialisées, nommées cellules de Sertoli, situées dans les testicules. Ces cellules sont le site d'action de l'hormone folliculostimulante (FSH) responsable de l'initiation de la production de spermatozoïdes et de la sécrétion de testostérone lors du développement. Ceci implique que la toxicité varie selon l'âge du sujet et quelle peut être très accrue lors du développement.

La Dose Journalière Tolérable de 0,05 mg de DEHP par kg de poids corporel, fixée par le Conseil Supérieur de l'Alimentation en 1993, offre un facteur de sécurité de plus de 100 par rapport à la dose n'ayant aucun effet sur le rat.

Le DEHP étant particulièrement accumulable dans le biote, comme le montre son BCF compris entre 840 et 2700 selon l'organisme biologique considéré, il est important de pouvoir le quantifier dans cette matrice.^{12+ 6+14+27}

III.2 Toxicodynamique du DEP

III.2.1 Toxicité chez l'animal

Le DEP n'agit pas ou très peu avec les récepteurs œstrogéniques *in vitro* et ne présente pas d'effet perturbateur endocrinien *in vivo* dans le test utéro-trophique (qui détecte l'activité œstrogénique ou antiœstrogénique), ou le test d'Hershenberger (qui détecte une activité androgénique ou antiandrogénique).²

Chez le rat et la souris, des administrations répétées (2-16 semaines), par voie orale (nourriture) ou cutanée, provoquent une augmentation du poids du foie, et parfois des reins, de l'estomac et de l'intestin. Ces effets sont surtout observés à des doses supérieures ou égales à 0,75-1 g kg⁻¹. L'examen histologique des principaux organes est normal.²⁹⁺³⁰

In vitro, les tests de mutagenèse sur *Salmonella typhimurium* (test d'Ames) sont généralement négatifs, mais une faible activité a été cependant observée sur certaines souches. Le DEP est négatif dans des tests d'aberrations chromosomiques, et positives dans un test d'échange de chromatides sœurs en présence de S9. Son métabolite, le MEP, est négatif dans des tests de mutations géniques sur *Salmonella typhimurium* et sur *Escherichia coli*. La génotoxicité du DEP n'a pas été étudiée *in vivo*. Bien que le potentiel génotoxique du DEP n'ait pas été complètement exploré, ces données ne soulèvent pas de préoccupation majeure.²

Le DEP a une faible toxicité aiguë quelle que soit la voie d'exposition (DL50 orale rat : $\geq 9,2$ g kg⁻¹). Chez l'animal, il n'est pas ou peu irritant pour les yeux et la peau et il est dénué d'effet sensibilisant. Des cas isolés d'irritation/sensibilisation sont rapportés chez des patients atteints d'affection dermatologique après la pose d'un timbre cutané, mais la plupart des essais chez l'homme sont négatifs (patients ou volontaires).³¹

III.3 Toxicodynamique DINP

Les données disponibles chez l'animal montrent que le DINP présente une toxicité aiguë faible quelle que soit la voie d'exposition ainsi qu'une absence de potentiel irritant (pour les yeux, la peau ou les voies respiratoires) et sensibilisant (pour la peau ou les voies respiratoires).

L'exposition répétée par voie orale entraîne chez les rongeurs des effets hépatiques et rénaux non confirmés chez le primate.²⁴⁺³²⁺²

III.3.1 Aigue

Par voie orale et cutanée, DL50 sont respectivement supérieurs à 50 g/kg et 3.2 g/kg ; par inhalation la CL50 est supérieure à 4.4 mg/l (4 heures d'exposition).

Les signes qui suivent ces expositions aiguës traduisent un mauvais état général (dyspnée, apathie, respiration difficile) après inhalation ou ingestion.

Par voie dermique, excepté quelques signes locaux transitoire (érythème modéré visible pendant quelques jours), il n'y a pas de toxicité systémique évidente à la dose maximale testée de 3.2 g/kg.

Chez le lapin, trois d'étude d'irritation cutanée et trois d'irritation oculaire indique une absence d'effets.

En ce qui concerne la sensibilisation cutanée, les deux tests de Buehler effectués chez le cobaye peuvent être considérés globalement comme négatifs (en dépit d'un effet faiblement positif sur l'un d'entre eux).

Aucun effet spécifique n'a permis d'apprécier les effets au niveau du tractus respiratoire ; toutefois l'examen de l'ensemble des données physico-chimique et toxicologique suggère que le DINP est dépourvu de ^potentiel irritant ou sensibilisant.²⁴⁺³²⁺²

III.3.2 Subchronique et chronique :

Le foie est un organe cible du DINP chez le rat et la souris après des administrations orales répétées.

La toxicité se manifeste principalement par une augmentation du poids du foie, une hypertrophie, des changements histopathologiques et par des tumeurs (adénomes et carcinomes dans les études à long terme). Comme pour le DEHP, la plupart de ces effets (en particulier la cancérogénicité) sont attribués à la prolifération des peroxysomes hépatiques via l'activation du récepteur PPARα (peroxisome proliferator-activated receptor). Contrairement au rat et à la souris, plusieurs études réalisées avec le DINP n'ont pas mis en évidence de prolifération des peroxysomes dans le foie de singe ou dans les hépatocytes humains. Le rein est également un organe cible dans les études doses

répétées. La même dose sans effet toxique de 88 mg/kg/j a été définie à partir de l'étude chronique (2 ans) sur la base d'une augmentation de la masse des reins chez les rats male et femelles.²⁴⁺³²⁺²

III.3.2.1 Génotoxicité

Le DINP ne présente pas de profil génotoxique.

Les résultats sont négatifs dans les tests de mutagénèse et de clastogénèse comprenant :

-In vitro, des essais de mutation géniques sur *Salmonella typhimurium* (test d'Ames^(annexe I)) et sur cellules de lymphomes de souris, des essais cytogénétique sur cellules ovariennes de hamster chinois ou des essais de synthèse non programmée de l'ADN sur culture primaire d'hépatocytes de rat

-In vivo, des essais d'aberrations chromosomiques sur cellules de moelle osseuse de rat.²⁴⁺³²⁺²

III.3.2.2 Cancérogenèse

- L'apparition de tumeurs rénales uniquement chez le rat male. Comme cela été décrit dans la section toxicité chronique, le mécanisme d'induction et la pathologie sont spécifiques au rat male (néphropathie à α 2-globuline urinaire) et non extrapolable à l'homme.
- Une augmentation de l'incidence de leucémie à cellules mononuclées chez le rat Fisher (F344) espèce dont le taux de fréquence spontanée est élevée. L'augmentation de l'incidence de leucémie est sans équivalent chez l'homme et n'est pas prise en considération dans les évaluations de la cancérogénicité humaine.²⁴⁺³²⁺²

III.3.2.3 Effets sur la reproduction

Des modifications du poids des testicules sont rapportées ponctuellement dans des études chroniques et subchroniques. Toutefois, les nombreuses études disponibles indiquent que le DINP n'a pas effet sur la fertilité, et ne provoque pas de modifications histologiques de l'appareil reproducteur chez l'adulte mâle et femelle. Chez le singe, aucun changement n'a été noté dans le poids et l'examen microscopique des testicules, ni dans les concentrations sériques en œstradiol et testostérone.²⁴⁺³²⁺²

Les effets fonctionnels et structurels sur la reproduction ont été examinés dans des études une et deux générations.

Dans l'étude sur deux générations jusqu'à la plus forte dose testée, les paramètres de la reproduction comprenant l'accouplement, la fertilité, l'examen histologique des testicules n'ont pas été affectés quelle que soit la dose testée.²⁴⁺³²⁺²

III. 4 Toxicodynamique DBP :

Les données disponibles chez l'animale montrent que le DBP présente une faible toxicité aiguë quelle que soit la voie d'exposition (orale, dermique ou inhalation) et une absence de potentiel irritant (œil, peau, voie respiratoire) et sensibilisant cutané.

Après exposition répétée par inhalation, l'organe cible est le poumon et le foie par voie orale. Une altération des organes génitaux males est également observée par cette voie

III.4.1 Chez l'animal :

III .4.1.1 Aigue :

La DL50 du DBP administré par voie orale varie entre 4.8 et 5.3 g/kg chez le rat et entre 6.3 et 8g/kg chez la souris. Chez le lapin la DL50 par voie cutané est supérieure à 20 g/kg. Pour le rat la CL50 est supérieure à 15.68mg/l (4h d'exposition)

L'exposition aiguë au DBP induit une diminution générale d'activité se traduisant par une somnolence, des difficultés respiratoires, ainsi qu'une perte de coordination des mouvements. Le décès des animaux est précédé d'une diminution de la température corporelle et survient dans les trois jours qui suivent l'administration. L'examen anatomo-pathologique révèle des foyers nécrotiques au niveau hépatique.

Les études d'irritation cutanée et oculaire ne mettent pas en évidence d'irritation significative.

Une légère irritation des voies aériennes, chez des souris ayant inhalé de forte concentration de DBP (250mg/m³) pendant 2 heures, a été rapportée. De même l'exposition répétée à des aérosols de DBP (509 mg/m³) engendre l'apparition de croutes sur le museau des rats. Néanmoins, aucun signe d'inflammation n'est visible et ces effets irritatifs peuvent être considérés comme modérés.²²

III .4.1 .2 CHRONIQUE

III.4.1.2.a Hepatotoxicité :

Chez le rat et la souris, le foie et les testicules sont les organes cibles après administrations répétées dans l'alimentation. La toxicité hépatique se manifeste par une augmentation du poids du foie et des lésions histopathologiques. Comme d'autres phtalates, le DBP provoque également une prolifération des peroxysomes hépatiques et une augmentation de l'activité d'enzymes associées.²

III.4.1.2.b Génotoxicité :

Le DBP ne présente pas de potentiel génotoxique dans les tests effectués.

In vitro, les tests de mutations géniques et de réparation indirecte de l'ADN réalisés sur bactéries et levures, ainsi que les tests de mutations géniques et aberrations chromosomiques réalisés sur

cellules de mammifères, se sont révélés négatifs, à l'exception d'un essai de mutations géniques sur cellules de lymphome de souris et d'un test bactérien, faiblement positif à des doses par ailleurs cytotoxique.

III.4.1.2.c Cancérogenèse :

En dépit de l'absence d'études « long terme » sur le DBP, il semble raisonnable de considérer que cette substance, comme les autres phtalates, n'est pas un cancérogène potentiel pour l'homme.

Aucune étude de cancérogenèse n'a été

Des investigations récentes ont apporté la preuve montrant que les substances responsables de la prolifération des peroxyosomes exerçaient leur effet via l'activation du récepteur PPAR α et que le gène responsable de cette activation ne s'exprimait que très faiblement chez l'homme. En conséquence, les effets cancérogènes comme non extrapolable à l'homme.¹

Il doit être souligné que le DEHP qui entraîne des effets assez similaires a été classé en 2000 par le CIRC (IARC) dans le groupe 3 : « agent ne pouvant pas être classé quant à sa cancérogénicité pour l'homme en raison d'indications insuffisantes chez l'homme et d'indication limitées chez l'animale »¹

III.4.1.2.d Effets sur la reproduction :

De nombreuses études montrent que l'administration de DBP par voie orale a des effets sur l'appareil reproducteur de rongeurs mâles. Il existe toutefois des différences de susceptibilité entre espèces. Elles seraient liées à la capacité de l'espèce à conjuguer le métabolite actif du DBP

L'exposition au DBP provoque chez le rongeur des effets sur la reproduction, ainsi qu'une altération du développement pré et postnatal.

Chez la femelle, des effets sur la reproduction sont observés à la dose de 250 mg/kg/j chez le rat, et à des doses supérieures à 250 mg/kg/j chez la souris.

Chez le mâle, de nombreuses études conduites chez le rongeur ont montré des effets fonctionnels et structurels sur la reproduction. Une atrophie testiculaire a été identifiée chez le rat.²⁺²²

III .4.2 Toxicité sur l'homme :

Le DBP exerce une action irritante modérée sur la peau et les muqueuses les intoxications professionnelles sont rares, en raison de sa faible volatilité

La pénétration du DBP peut survenir par voie cutanée ou respiratoire

III .4.2.1 Aigue :

L'inhalation aérosols ou de vapeur peut causer une irritation modérée des muqueuses respiratoires le liquide, les aérosols et les vapeurs peuvent provoquer une irritation au niveau oculaire (conjonctivite) ou cutanée (érythème) le risque de la sensibilisation cutanée est faible et discuté Dans un cas, dont l'histoire et difficile à reconstituer, l'ingestion accidentelle de 10g de DBP (environ 150 mg/kg) a entraîné, après un certain temps de latence, une symptomatologie associant troubles digestifs (nausées, vomissement, diarrhée), atteinte oculaire (brulure, photophobie, larmolement en rapport avec une kérato-conjonctivite) et atteinte rénale (hématurie, leucocyturie et albuminurie). L'ensemble de ces troubles a été résolutif en moins d'un mois. ³²

III.4.2.2 Chronique :

Trois enquêtes épidémiologique chez des travailleurs exposés à divers phtalates, dont le DBP, et à des alcools ont montré une grande incidence de neuropathie centrale (narcose), périphérique (polynévrite sensitivomotrice) ou autonome (hypertension artérielle, hyperhydrosepalmo-plantaire) pour des niveaux exposition importants. L'examen sanguin a retrouvé une légère pancytopenie avec réticulocytose modérée et accélération de la vitesse de sédimentation. Cependant, en raison de l'exposition multiple, il est difficile d'évaluer la toxicité propre au DBP. ²²

Tableau IV : phtalates les plus utilisés et consommation par type aux Etat unis (1994) et en Europe de ouest (moyenne 1990-1995)

Phtalates de :	Abréviation	Consommation	
		USA	E. O.
di-2-éthylhexyle	DEHP	109	459
di-isodécyle	DIDP	111	200
di-isononyle	DINP	98	121
C7 à C11 linéaires	711P	109	-
benzyle et de butyle	BBP	39	-
di-isohexyle + di-isohéptyle	-	32	-
C6 à 10 linéaires	610P	21	-
autres(*)	-	76	894

(*) inclut les phtalates de di-undécyle (DUP), di-tridécyle (DTDP), di-isooctyle (DIOP), di-éthyle (DEP), di-butyle (DBP), di-méthyle (DMP).

III.4.2.2.a Cancérogénèse :

Il n'existe pas d'étude permettant d'apprécier chez l'homme le risque cancérogène du DBP.

Effet sur la reproduction :

Il n'existe pas des données humaines de tératogénicité ou de toxicité sur la reproduction. Une étude avait montré une corrélation négative entre le taux de DBP et le nombre total de spermatozoïdes, mais cette étude n'a pas tenu compte des autres facteurs de risque pour cette atteinte. Dans une autre étude, des modifications hormonales avec des modifications du cycle menstruel auraient été constatées.

On peut noter toutefois que les expositions utilisées chez l'animal sont en général plus importantes que celles rencontrées chez l'homme.³³

IV. Réglementation

IV.1 Contact alimentaire

Il y a certaines restrictions à l'utilisation des phtalates en matériaux de contact alimentaire dans l'UE. La régulation gouvernant l'utilisation des phtalates dans les matériaux de contact alimentaire est la Directive européenne 2007/19/EC qui interdit l'usage des phtalates DEHP et DBP pour les plastiques en contact avec des aliments gras (car il y a risque d'extraction des phtalates du plastique et donc de contamination des aliments)

Par exemple : le DEHP peut être utilisé de manière sûre et légale dans les matériaux de contact pour aliments non gras, pour utilisation répétée, incluant des objets tels que des tubes, des tapis roulants, pour autant que la migration du plastifiant ne dépasse pas la migration limite par substance ou SML (Substance Migration Limit) de 1.5 mg/kg d'aliment. Le DEHP n'est pas autorisé à être utilisé dans les applications de simple usage comme des membranes internes des capuchons ou des joints.¹⁷⁺⁹⁺¹

La directive 2007/19/CE et impose des limites de migration spécifique pour ces deux phtalates et le BBP dans toutes les autres applications alimentaires.¹⁷⁺⁹⁺¹

IV.2 Jouets

De nombreux textes européens ont traité, au cours de ces dix dernières années, la question de l'utilisation de certains phtalates dans les biens de consommation courante et dans les produits de santé, visant majoritairement les phtalates utilisés en tant que plastifiant.¹⁷⁺⁹⁺¹

Les jouets et les articles de puériculture :

Depuis 1997, plusieurs Etats Membres de l'Europe ont considéré que les phtalates peuvent présenter un risque quand ils sont utilisés dans les jouets et les articles de puériculture en PVC souple.

En 1999, l'UE a interdit provisoirement l'utilisation de six phtalates (DEHP, DBP, BBP, DIDP, DINP, DNOP) dans les jouets et articles de puériculture susceptibles d'être portés à la bouche par des enfants de moins de 3 ans. ¹⁷⁺⁹⁺¹

Les phtalates sont aujourd'hui autorisés dans certaines proportions de ces articles.

A l'heure actuelle, la Directive 2005/84/CE du Parlement Européen et du Conseil du 14/décembre 2005 modifiant la Directive 76/769/CEE du Conseil, et sa déclinaison en loi française par le décret n°2006-1361 du 9 novembre 2006 consolidée le 16 janvier 2007 indique que :

- Le DEHP, le DBP et le BBP ne peuvent pas être utilisés comme substances ou composants de préparation à des concentrations supérieurs à 0.1 % en masse de matière plastifié, dans les jouets et les articles puériculture ;
- Le DINP, le DIDP et le DnOP ne peuvent pas être utilisés comme des substances ou composants de préparations à des concentrations supérieurs à 0.1 % en masse de matière plastifiée, dans les jouets et les articles de puériculture qui peuvent être mis en bouche par les enfants.

Les jouets ou articles de puériculture dépassant ces teneurs sont interdits. ¹⁷⁺⁹⁺¹

IV .3 Cosmétiques

La directive cosmétique 76/768/CEE et ses amendements interdit l'utilisation de plusieurs phtalates dans les cosmétiques (DEHP, DBP, BBP, DiPP, DnPP, DMEP). Selon la FIPAR (Fédération des Industries de la Parfumerie), le phtalate de diéthyle (DEP) est le seul phtalate utilisé par l'industrie cosmétique européenne.

IV.4 REACH

Trois phtalates (DEHP, DBP et BBP) sont dans la liste de substances candidates à autorisation publiée par l'ECHA le 28 octobre 2008. Conformément à la réglementation, les risques liés à l'utilisation de ces substances seront examinés par la Commission Européenne après présentation du dossier correspondant par les industriels concernés. Si les risques sont maîtrisés de manière appropriée, les industriels ayant présenté les dossiers se verront accorder une autorisation pour une utilisation de ces substances pendant un temps défini. ³⁺¹⁷

IV.5 Dispositifs médicaux

La révision de la Directive 93/42/CEE relative aux dispositifs médicaux introduite par la Directive 2007/47/CE, a pris en compte la question des phtalates. Une exigence essentielle renforce les obligations des fabricants de DM « destinés à administrer dans l'organisme et/ou à retirer de l'organisme des médicaments, des liquides biologiques ou autres substances ou des dispositifs destinés au transport et au stockage de ces liquides ou substances » contenant des phtalates classés comme CMR (Cancérogènes et/ou Mutagènes et/ou toxiques pour la Reproduction) de catégories 1 ou 2 conformément à l'annexe I de la Directive 67/548/CE^(annexe III).³⁴⁺¹ Cette disposition comprend deux volets, dont le premier vise à exiger un étiquetage spécifique de ces dispositifs médicaux. Le second exige la justification spécifique de l'utilisation de cette substance et l'indication dans la notice d'information, des risques résiduels, et des mesures de précaution appropriées dans le cas où les dispositifs médicaux sont spécialement destinés aux enfants, ou aux femmes enceintes ou allaitant.³⁴⁺¹

Ces mesures sont d'application obligatoire depuis mars 2010.³⁴⁺¹

analyse des phtalates

I. Prélèvement

Le prélèvement d'échantillons est opéré soit dans le commerce, soit à partir d'échantillons envoyés par des industriels de la profession. Différents échantillons peuvent être sélectionnés : huiles végétales vierges (olive, colza, tournesol...), raffinées (tournesol, colza, pépins de raisin, noix, palme...), graisses concrètes et beurres en l'état (palme, karité, cacao) et hydrogénés (palme et soja), ainsi que de la matière grasse laitière anhydre.⁴⁹

I.1 Echantillonnage dans le commerce

L'échantillonnage des produits alimentaires a fait l'objet d'une normalisation au niveau français et au niveau international «par exemple les corps gras : français (NF T 60-280) international (ISO 5555).» (Annexe IV)

Le protocole d'échantillonnage à appliquer va dépendre outre la nature du corps gras à échantillonner (fluide ou concret), du type de contenant.

I.1.1 produits conditionnés en petites unités :

Pour les livraisons constituées par un grand nombre d'emballages séparés de petite capacité (boîtes, bouteilles...) la prise d'échantillons élémentaires devra être réalisée sur un nombre convenable d'emballages choisis entièrement au hasard dans l'ensemble de la livraison.

Remarque 1:

Pour des emballages contenant des corps gras liquides, il conviendra préalablement à la prise d'échantillon de bien homogénéiser le contenu du récipient à échantillonner.

I.1.2 Prélèvements des produits au repos (masse statique) :

Avant de procéder à l'opération d'échantillonnage, il est important d'assurer le mieux possible l'homogénéité et la liquéfaction du produits. C'est ainsi que pour les graisses concrètes (suif, coprah...), il est nécessaire de chauffer le produit de manière à le porter dans un intervalle de T° déterminée en fonction du produit à échantillonner.⁵⁰

I.2 Matériel de prélèvement :

Les tubes sont en verre

Pour les échantillons en état solide, on utilisera une sonde ouverte de section droite semi-circulaire ou ayant la forme d'un C qui permettra de faire un carottage sur toute l'épaisseur et ceci dans plusieurs directions et en différents points.⁴⁹⁺⁵⁰

Remarque 2 : les systèmes de prélèvement en matière plastique sont interdits (type polychlorure de vinyle PVC et polyéthylène téréphtalate PET) puisqu'ils sont reconnus comme pouvant relarguer des phtalates (bien que certains matériaux plastiques ne contiennent pas de phtalates, ceux-ci peuvent venir s'adsorber sur la surface et être difficile à nettoyer).⁹

Recommandé:

Système de prélèvement en inox ou en verre

Si besoin de tubulures: téflon

I.2.1 Nettoyage/ conditionnement du matériel de prélèvement**I.2.1 .1 Avant le prélèvement**

a- Calciner toute la verrerie nécessaire au prélèvement à 400 C pendant 4 heures (dans un four à moufle)

b- Une fois sortie du four, la verrerie devrait être fermée/protégée pour éviter les dépôts de phtalates

- Fermée par de l'aluminium (lui-même préalablement calciné à 400 C)
- Fermée avec des bouchons appropriés (de préférence en verre ou PTFE)

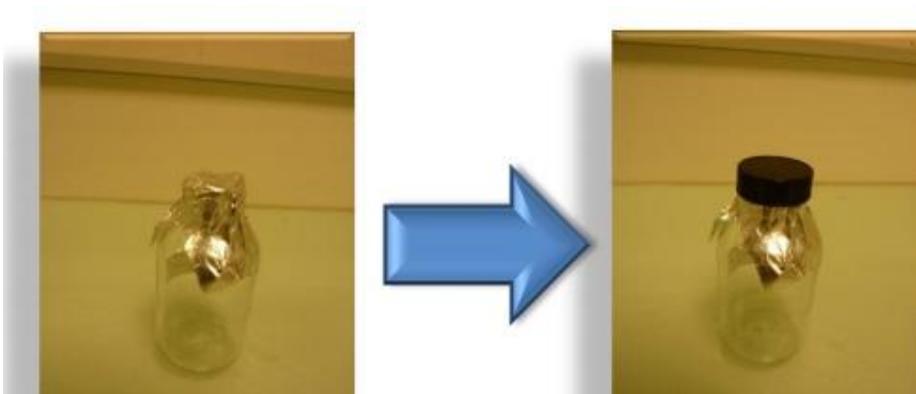


Figure24 : Matériel de prélèvement Fermée avec des bouchons appropriés

- Si des bouchons en plastiques doivent être utilisés:
On procède un nettoyage avant utilisation sur le terrain
Lavage par solvant d'extraction puis séchés à l'azote, et stockés dans des récipients appropriés (voir détail dans la section préparation d'échantillon
- Une procédure identique doit être appliquée pour le matériel en PTFE (tubulure,...)
 - **Dans tous les cas, vérifier l'absence de polluants dans le flaconnage mis en œuvre (blanc de flaconnage)**
Afin de minimiser les sources de contamination **éviter** l'utilisation de matériels intermédiaires :
Entonnoirs, louches etc....
Pour le remplissage des flacons
Utiliser du matériel en **verre ou en métal** pour prélever ou remuer (des spatules en métal,...)
Si des parties en matériaux plastiques sont **inévitables** (bouchon de flacons, tubulure,...) dans le système de prélèvement, **rincer** le système avec au moins 5 fois le volume de l'échantillon (préférer le PTFE au plastique pour les tubulures)
Dans tous les cas, contrôler le niveau de relargage du système de prélèvement
il faut donc effectuer des blancs du système de prélèvement

I.2.1 .2 Précaution de prélèvement :

Ne pas toucher à main nue les échantillons ou le matériel de prélèvements (les doigts peuvent être contaminés)

Utiliser de préférence des **gants en nitrile** (pas de gants **en plastique ou en latex**)

Lors du jour de prélèvement, éviter l'utilisation personnelle des produits cosmétiques en général.

Si la manipulation doit être réalisée à main nue; les laver à l'eau chaude **sans utiliser de détergents** (qui contiennent des phtalates). L'eau chaude permettra d'enlever une partie des phtalates adsorbés sur la peau. ⁹



Figure 25 : Des gants en nitrile et en latex

II. Conservation d'échantillon :

Les tubes peuvent être conservés au moins 8 jours avant l'analyse. La conservation à 4°C n'est obligatoire que pour le Phtalate de diméthyle sous peine de perte de produit. Pour les autres phtalates, une conservation à température ambiante est possible.⁵²

III. Préparation de l'échantillon

Matériel en verre:

- Ballons en verre
- Tube Zymark®
- Flacon d'échantillonnage en verre
- Pipette pasteur
- Tout matériel en verre (général)
- Verrerie graduée (Fiole jaugées, éprouvette graduée..)
- Cartouche SPE en verre

Calcination et stockage
avec feuille d'aluminium

Protocole

Selon la Commission de sécurité des produits de consommation des États-Unis (CPSC), les phtalates peuvent être extraites à partir de produits de consommation après broyage. Une quantité de 0,05 g de l'échantillon broyé est recueilli dans un flacon en verre 5 ml. Le flacon est agité jusqu'à ce que l'échantillon est dissous ce qui peut prendre 30 min jusqu'à 2 h selon le matériau. Les

polymères sont précipités à l'aide de 10 ml d'hexane ou méthanol en combinaison avec un refroidissement.⁵³

IV. L'analyse

-En général et particulièrement quelques jours avant l'analyse, éviter de laver les laboratoires concernés avec du matériel et des produits nettoyants qui contiennent et dispersent des phtalates dans l'atmosphère

-Eviter dans la mesure du possible, la présence de matériaux plastiques dans les laboratoires concernés

- Idéalement, une salle dédiée à l'analyse des phtalates avec un air purifié par filtre pourrait être utilisée (type salle blanche).⁹

IV.1 Prétraitement de l'échantillon

Malgré les récents progrès de l'instrumentation analytique en termes de séparation et de détection, notamment avec la spectrométrie de masse, un prétraitement de l'échantillon est nécessaire pour extraire et concentrer les phtalates et pour améliorer la sensibilité analytique ; surtout si la chromatographie en phase liquide (CPL) est utilisée comme méthode séparative.⁵⁴

Cependant, dans les matrices complexes des techniques telles que l'extraction en phase solide (SPE), micro-extraction en phase solide (SDME), dispersion liquide-liquide micro-extraction (DLLME) peuvent être utilisés pour le prétraitement d'échantillons.

SPME présente de nombreux avantages et est appliquée principalement lorsqu'on procède à l'analyse avec la chromatographie en phase gazeuse.⁵⁵

Des phtalates peuvent être extraites à partir de produits de consommation après broyage. Une quantité de 0,05 g de l'échantillon broyé est recueillie dans un flacon en verre puis 5 ml de THF (tetrahydrofolate) sont ajoutés. Le flacon est agité jusqu'à ce que l'échantillon est dissous ce qui peut prendre 30 min jusqu'à 2 h selon l'échantillon.

Les polymères sont précipités à l'aide de 10 ml d'hexane ou méthanol en combinaison avec un refroidissement.

Lorsque les polymères sont installés, la solution est filtrée à travers un filtre de 0,45 µm de PTFE, évaporé et ensuite dilué à nouveau avec de l'acétonitrile.

Après avoir ajouté éventuellement un étalon interne en fin l'échantillon est analysé par HPLC.⁵⁵

IV.1.1 Micro-extraction en phase solide (SPME) : Lorsque les polymères sont précipités, la solution est filtrée à travers un filtre de 85 µm et un tube de 70 cm il s'agit de la micro-extraction en phase solide (SPME); c'est une méthode d'extraction sans solvant qui ne présente pas les inconvénients comme d'autres techniques habituelles. Les composés sont extraits par adsorption sur une fibre de silice fondue revêtue d'un polymère.⁵⁶

Divers types de matériaux fibreux peuvent être utilisés, tels que le polydiméthylsiloxane et polyacrylate. Le procédé d'extraction consiste en l'adsorption / absorption de l'analyte dans une fibre.

Ce procédé est exothermique, et le refroidissement de la fibre accélère le transfert de l'analyte à la fibre.

Le refroidissement de la fibre a été initialement évalué par Ghiasvand qui utilise du dioxyde de carbone pour refroidir la fibre. Un nouveau système de refroidissement a été développé par Menezes, En utilisant de l'azote liquide pour refroidir les fibres.

Dans ces systèmes de refroidissement, il y avait une augmentation de l'efficacité de l'extraction des analyses.

L'échantillon peut être chauffé simultanément avec le refroidissement de la fibre pour permettre la libération de l'analyte. Bien que ce sont des processus antagonistes, le chauffage de l'échantillon ne annule pas le refroidissement de la fibre. La fibre est ensuite insérée dans l'injecteur de GC pour la désorption des substances à analyser.⁵⁵

IV.1.2 Micro-Extraction Liquide-Liquide avec un Large Volume d Injection-CGC-MS :

La séparation liquide-liquide est la technique préférée d'extraction pour les échantillons liquides non gras tels que les boissons gazeuses ou les boissons alcoolisées. Le nettoyage intensif n'est pas nécessaire pour ces échantillons.⁵⁷

IV.2 Principe

Suivre les recommandations de la norme NF EN ISO 18856^(Annexe V)
« Dosage de certains phtalates par chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse après extraction sur phase solide (SPE) »⁹

Depuis 2008, l'ITERG dispose d'une méthode d'analyse des phtalates, basée sur une micro-extraction sur phase solide (SPME) puis analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/SM). Par rapport aux données collectées et aux essais réalisés à ce jour, la méthode est validée pour les DBP, BBP et DEHP (phtalates inscrits sur la liste positive

REACH) et pour le DNOP. La limite de quantification est de 0,5 mg/kg pour les DBP, DEHP et DNOP et 0,8 mg/kg pour le BBP.

Pour les phtalates “lourds”, les DINP et DIDP, la répétabilité et la justesse sont acceptables mais notre limite de détection est trop élevée.⁵⁸

IV.2.1 Chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse

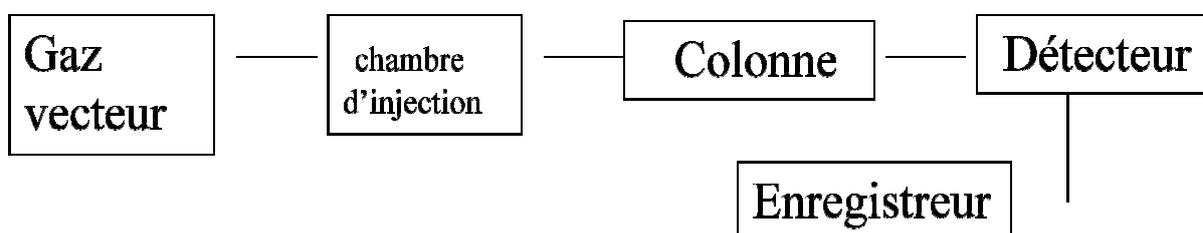


Figure 26: principe de fonctionnement du CPG/ SM (détecteur Spectrométrie de Masse)

IV.2.1 .1 Arrivé de gaz vecteur :

Des contaminations en phtalates peuvent provenir du gaz vecteur ou du système d'alimentation (des conduits d'arrivée) du chromatographe en phase gazeuse

- Un filtre à charbon actif devrait donc être installé entre le régulateur de gaz et l'appareil analytique (il faire Attention à la qualité du charbon actif !! Faire des blancs pour vérifier la pureté du filtre).⁹

IV.2.1 .2 système d'injection :

IV.2.1 .2.a. Septum

Le septum de l'injecteur peuvent potentiellement représenter une source importante de contamination

- Alternativement, un injecteur sans septum pourra être utilisé (type Merlin Microseal®,...).

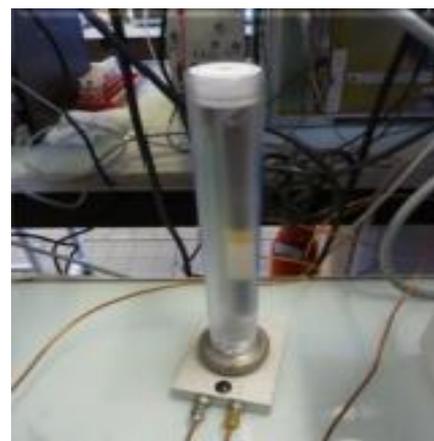


Figure 27 : Un filtre à charbon actif

IV.2.1 .2.b. Liner

- Pour chaque nouvelle campagne analytique sur les phtalates, un nouveau liner (dé-activé) devrait être utilisé.
- Le nouveau liner devrait être installé, de préférence, avec une pince **métallique** pour éviter le

contact avec les doigts et des risques de contamination élevés.

- Afin de nettoyer l'injecteur, Fankhauser et al. Suggèrent d'en entourer

la tête avec de la laine de verre et de le chauffer à 400 C pendant 1 h

avec un débit de 20 mL/min de gaz vecteur. ⁹

IV.2.1 .2.c. Solution de lavage de l'injecteur

- Comme pour la verrerie, les flacons de lavage doivent être préalablement calcinés à 400 C
- Les solutions de lavage de la seringue doivent être remplies de la même solution que celle utilisée pour l'extraction (solvant traité à l'oxyde d'aluminium basique).
- Ajout d'aluminium calciné au flacon de lavage



Figure 28 : un injecteur avec septum

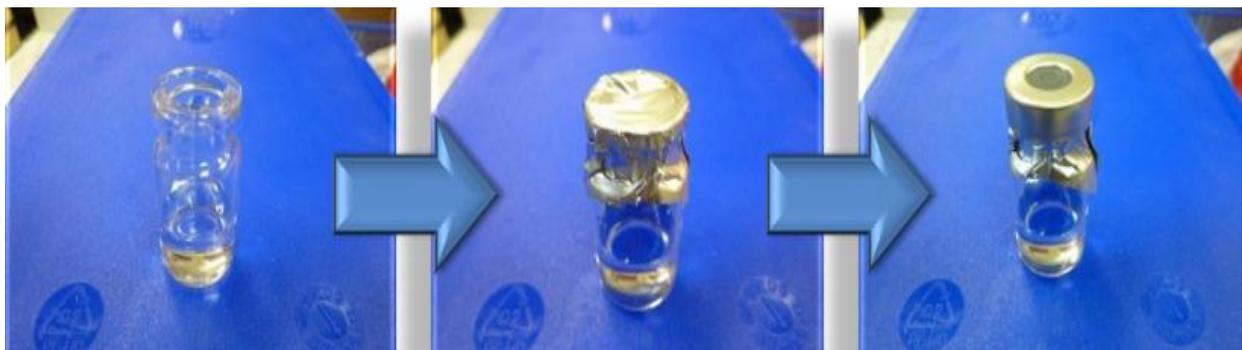


Figure 29 : Solution de lavage de la seringue Avec l'alumine au fond du flacon

IV.2.1 .2.d. Seringue d'injection

- Nettoyage de la seringue pendant la séquence d'injection
- Lavage de la seringue: 10 volumes de solvant minimum
- Au moins 2 lavages pré-run et 2 lavages post-run

IV.2.1 .3.Colonne

- Utiliser des gants nitriles pour l'installation de la colonne et la manipulation des ferrules. (Eviter le contact avec les doigts)
- Si les doigts, sans gants, doivent être utilisés; les laver à l'eau

chaude **sans utiliser de détergents** (qui contiennent des phtalates), l'eau chaude permettra d'enlever une partie des phtalates adsorbés sur la peau.⁹

IV.2.1 .4 Détecteurs par spectrométrie de masse

GC/MS: Gas Chromatography/ Mass Spectrometry

GC = séparation des molécules volatiles

MS = analyse des molécules pour leur identification

En adaptant en sortie de colonne un détecteur de masse (spectro de masse), on obtient le spectre de fragmentation de chacun des composés élués. A partir du courant ionique total (TIC), on peut tracer le chromatogramme représentatif des composés élués. En sélectionnant un ion particulier, on obtiendra un chromatogramme sélectif.

Méthode largement utilisée pour doser les traces



Figure 30: SPME /Gas Chromatography/ Mass Spectrometry

IV.2.2.CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (HPLC)

C'est une méthode fiable et robuste pour la séparation et la détermination de huit phtalates couramment utilisés dans les produits de consommation

Technique d'analyse pour **séparer** les constituants d'un mélange en phase liquide

Les molécules à séparer sont entraînées par un liquide = **phase mobile**

Elles interagissent avec un support fixe liquide =**phase stationnaire.**⁵⁹

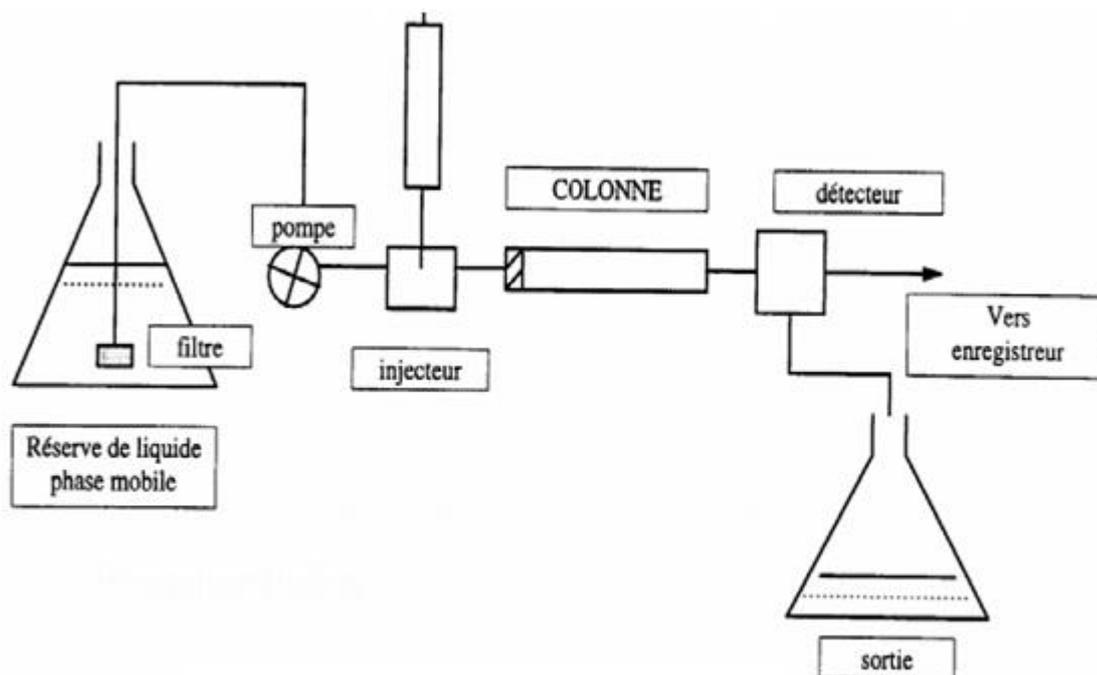


Figure 31 : principe de fonctionnement de l' HPLC⁶⁰

Contrairement à la chromatographie gazeuse où la nature du gaz est peu importante pour la séparation des composés (interaction soluté-phase stationnaire), en HPLC la séparation des composés se fait par des interactions avec la phase stationnaire et avec la phase mobile. Ces interactions sont primordiales

Une bonne séparation d'un mélange dépendra donc d'une bonne adéquation soluté-phase stationnaire-phase mobile.⁵⁹

IV.2.2.1 La phase mobile

La phase mobile est un solvant (généralement l'acétonitrile pour l'analyse des phtalates)

Une bonne phase mobile doit avoir 2 propriétés :

- Une force éluante telle que le facteurs de capacité des solutés soit compris entre 2 et 5 pour un mélange simple, 0,5 et 20 pour un mélange complexe
- Une bonne sélectivité pour le couple le plus difficile à séparer.⁶¹

IV.2.2.1.a Température d'ébullition

Dans la mesure du possible, on évite des solvants trop volatils à la température ambiante car il peut se produire un phénomène de dégazage

au niveau du système de détection, ce qui rend la détection impossible. Le solvant passe alors d'une pression très élevée (100 – 200 bars) à la pression atmosphérique.

IV.2.2.1.b Choix du solvant

On classe donc les solvants par leur polarité, et la modification de la polarité. Parmi les solvants utilisés on a l'hexane ou les hydrocarbures saturés (pentane, cyclohexane...) pour les solvants les moins polaires et l'eau pour les solvants le plus polaire. Entre les deux, on a toute une série de composés qui peuvent être utilisés. Pour modifier la polarité de la phase mobile, on peut réaliser des mélanges de solvants (à condition que ceux-ci soient miscibles)

IV.2.2.1 .c Pureté des solvants

La pureté des solvants est indispensable pour la chromatographie liquide pour améliorer le seuil de détection

IV.2.2.2 Le réservoir de solvant

Les appareils sont équipés d'un ou plusieurs réservoirs en verre ou parfois en acier inoxydable de contenance d'environ 1 litre

Ils peuvent être équipés de dispositifs de dégazage (barbotage d'hélium ou mise sous vide) permettant d'éliminer les gaz dissous et en particulier l'oxygène.⁵⁹⁺⁶¹

IV.2.2.3 Le système de pompage

La pompe d'un chromatographe a pour rôle d'assurer l'écoulement de la phase mobile dans la colonne.

Ces pompes doivent être très puissantes car la viscosité des solvants et la granulométrie très fine des phases stationnaires entraînent des différences de pression ou des pertes de charges entre le sommet et l'extrémité des colonnes qui peuvent parfois être importantes (50 à 100 bars).

Il faut noter que les pressions très élevées engendrées par les pompes HPLC ne présentent aucun danger d'explosion car les liquides ne sont pas très compressibles. La rupture d'une pièce mécanique n'entraîne qu'une fuite de solvant.

IV.2.2.4 L'injecteur

Débit : 0,6 ml / min

Volume d'injection : 2 ul norme

Injection manuelle ou automatique avec un passeur d'échantillon

L'injection doit se faire en un temps très bref afin de ne pas perturber le régime d'écoulement dans la colonne et le détecteur. La difficulté consiste à introduire en tête de colonne un volume d'échantillon là où la pression atteint plusieurs dizaines de bars. On utilise pour cela une vanne haute pression à plusieurs voies (vanne à boucle d'injection). Ce type de vannes peut être utilisé soit manuellement soit commandé par un passeur automatique d'échantillons.

Le principe de fonctionnement de ces vannes est le suivant : l'échantillon est introduit avec une seringue à la pression atmosphérique dans la boucle (position chargement ou load), puis il est mis en communication par rotation de la vanne avec la phase mobile et la colonne ⁵⁹⁺⁶¹⁺⁶²

IV.2.2.5 LES COLONNES

Phase stationnaire Eurospher II

Les colonnes d'HPLC sont généralement courtes et droites en acier inoxydable 316 capable de résister aux fortes pressions.

La plupart des colonnes ont une longueur de 10 à 25 cm et un diamètre de 4 à 5 mm. Ces colonnes sont remplies de phase stationnaire, maintenue entre deux disques poreux situés aux extrémités et dont la taille des particules varie de 5 à 10 µm.

La colonne est souvent précédée par une colonne de garde ou précolonne. Ces colonnes ont pour rôle d'augmenter la durée de vie de la colonne d'analyse en retenant tous les composés qui ne sont pas élués. Elle est plus courte (0,4 à 1 cm). ⁵⁹

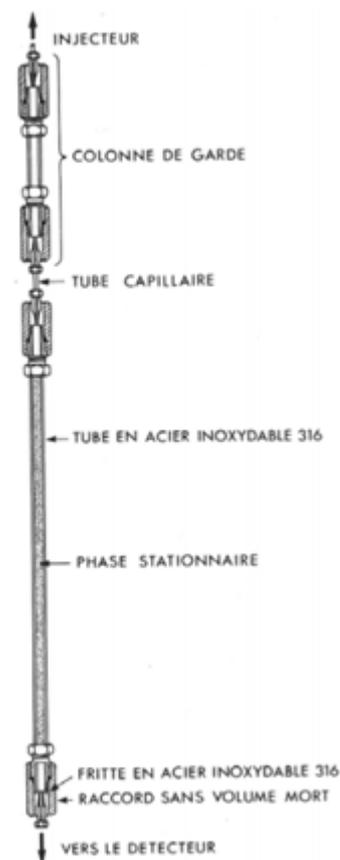


Figure 32 : colonne HPLC

IV.2.2.6 Détecteurs par spectrométrie de masse

Le couplage HPLC/MS est en plein essor et devient un outil puissant d'identification et de détection. Cependant deux caractéristiques de HPLC rendent le couplage difficile : 1) les méthodes d'ionisation de la spectrophotométrie de masse nécessitent que l'échantillon soit vaporisé sous un vide poussé d'où une décomposition possible du produit pendant ce processus. En fait l'ionisation chimique du soluté par les molécules de solvant protège celui-ci de toute dégradation. Des composés de masse moléculaire aussi élevée que 1500 ont déjà été détectés. 2) la quantité de phase mobile utilisée est beaucoup plus grande que celle pouvant être raisonnablement introduite dans la chambre du spectromètre.⁵⁹

IV.2.3 Condition d'analyse

Pour évaluer la migration des phtalates vers le liquide alimentaire, une eau ultra-pure est utilisée comme l'équivalent selon la législation brésilienne alors que la réglementation de la législation européenne 10/2010 considère l'éthanol à 10% l'équivalent du liquide alimentaire

Le SPEM/CPG/SM est une méthode qui était développée pour détecter des concentrations baisse en phtalates présentes dans l'aliment à analysé mais il était observé dans plusieurs études que les conditions du temps et de la température et l'interaction entre ces deux variable ont des effets significatives.⁶³

L'HPLC une technique non destructive (permet d'isoler, de purifier des produits) qui sert pour l'analyse des compose fortement polaires et de poids moléculaire élève le système du HPLC est souvent facilement automatisable et présent une bonne sensibilité des détecteurs si couplage avec la spectrométrie de masse pour développer une chromatographie en phase liquide à haute performance efficace (HPLC).⁶⁰

Dans les cas ou les matrices à analysés sont complexes, on est confronté au problème de la co-extraction d'autres analytes présents dans la matrice de l'échantillon et risquant d'interférer avec la méthode de séparation et de détection utilisée. L'élimination des interférents avant analyse est souvent une étape fastidieuse.

À ce jour, on estime que le prétraitement des échantillons avant séparation chromatographique (liquide ou gazeuse) compte pour les deux tiers du temps total et constitue les premières sources d'erreurs dans les résultats.⁵⁴

IV.2.4 Résultat et interprétation

Les phtalates, bien que très largement utilisés dans les emballages, sont considérés comme des contaminants dès lors qu'ils migrent dans les matrices alimentaires.⁵⁸

Plusieurs études ont tenté de déterminer l'ampleur de la migration des substances chimiques présentes dans des matériaux d'emballage alimentaire. Une étude menée par Gonzales-Castro a trouvé des concentrations de DBP et DOP t qui ont migré à partir de contenants de plastique dans les simulateurs d'aliments de 0,023 mg / L et 0,664 mg / L respectivement. Une autre étude menée par Kueseng a déterminé que la concentration de DEHP migrée a partir d'emballage vers l'aliment emballé était de 0,61 mg / L.

Plusieurs études ont été menées sur la migration de phtalates, mais peu d'information sont disponible concernant la migration de ces composés à partir d'emballages de nourriture quand ils sont soumis à différentes conditions de chauffage dans un four à micro-ondes.⁶³

La contamination des certains produits alimentaires (huiles végétales...) -emballé par des dispositifs en matériau plastique- par les phtalates a été identifiée comme un risque par l'industrie des corps gras. En effet, des articles parus dans la presse - comme par exemple, le rapport de la WWF sur la « chaîne de contamination : le maillon aliments » en septembre 2006 et le journal allemand Veröffentlichung Stiftung Warentest d'octobre 2005 - témoignent de la présence de di-(2-Ethyl Hexyl)-Phtalate (DEHP), de Di-iso Décyloxy-Phthalate (DIDP) et de Butyl-Benzyl-Phthalate (BBP) dans certaines huiles d'olive vierges, avec des teneurs pouvant dépasser quelques dizaines de mg/kg.⁴⁹

Partie pratique

Partie pratique

I. L'objectif

L'omniprésence du plastique dans notre vie quotidienne et spécialement dans nos produits de consommation suscite certaines inquiétudes le fait que la libération des phtalates dans ces divers médias est possible en raison du faible lien covalent de ces composés aux plastiques par conséquent l'ingestion d'aliments ayant été en contact avec des emballages contenant des phtalates demeure la principale source d'exposition pour la population générale

L'objectif primaire :

Evaluation de la fréquence de la consommation de certains produits emballés en plastique chez une population.

L'objectif secondaire :

Evaluer la connaissance des effets de plastique.

II. Matériels et méthodes

II.1 type d'études

Il s'agit d'une étude toxicologique épidémiologie de type transversal pendant la période de deux mois (juin –juillet 2015)

II.2 Population étudiée :

Un échantillon aléatoire de 100 personnes habitant à Medea, Tlemcen et Béchar.

II .3 Recueil des informations

Un questionnaire de type de fréquence était adressé aux 100 personnes.

Les réponses ont été recueillies immédiatement à l'aide d'une fiche établie par l'enquêteuse (annexe 6)

-Pour les enfants c'est l'enquêteuse qui a rempli la fiche suivant leurs réponses.

II.4 Paramètres étudiés

Cette fiche fournit :

- Des renseignements sociodémographiques concernant le sujet questionné (âge, sexe et niveau intellectuel).
- Des informations sur la fréquence de consommation de notre population des certains produits alimentaires.
- des informations concernant la manière de stockage des produits alimentaire.
- des informations concernant la connaissance des effets de plastique.
- Des renseignements concernant les antécédents médicaux

Partie pratique

- Des informations sur la fréquence de consommation et de stockage de l'eau minérale.

III. Résultat

I/ sexe :

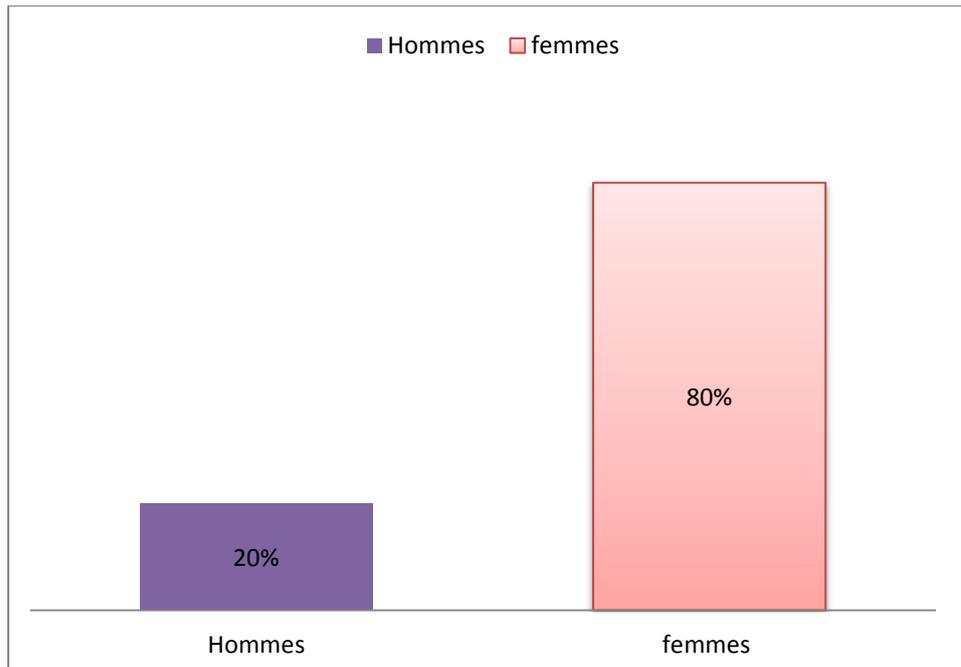


Figure 1 : Histogramme représente la répartition des personnes questionnées en fonction du sexe

Parmi les 100 personnes questionnées 20% seulement sont des hommes

Partie pratique

II/ L'âge

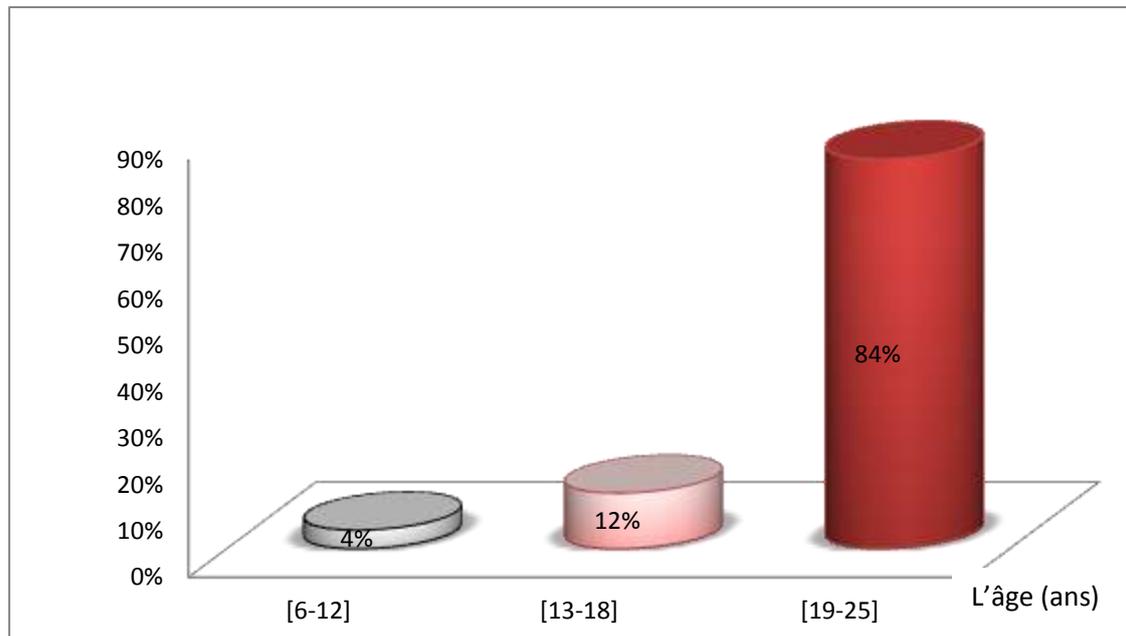


Figure 3 : la répartition des personnes questionnées en fonction de l'âge

84% de la population ont un âge compris entre 18 à 24 ans et 12% sont âgés de 13 à 18 ans.

III/ Niveau intellectuel :

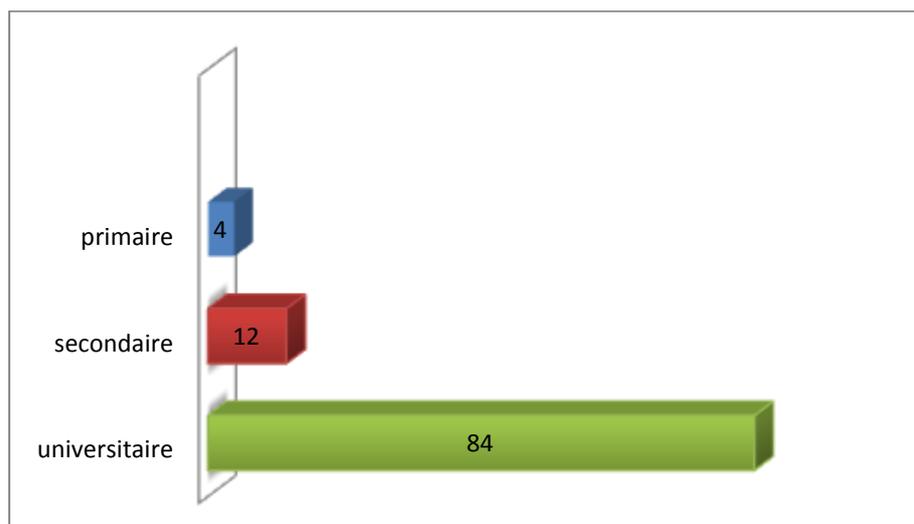


Figure 2 : la répartition des personnes questionnées en fonction du Niveau intellectuel

Partie pratique

Parmi le 100% de la population, 84% sont des universitaires et 12% ont un niveau intellectuel secondaire.

IV/ Fréquence de consommation des produits :

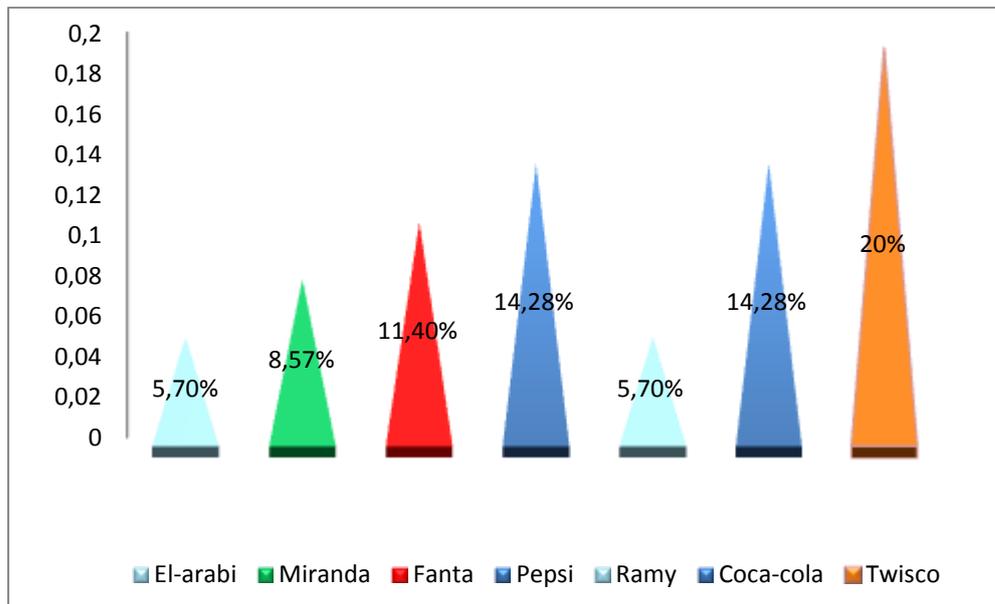


Figure 4 : Histogramme représente la consommation en pourcentage de chaque produit consommé par les personnes questionnées

Parmi les produits mentionnés twisco est le plus consommé avec un pourcentage de 20% puis coca-cola et pepsy avec même pourcentage (14,28%) , El-arabi et Ramy sont le moins consommés (5,70%).

Partie pratique

V / Stockage

Est-ce-que vous stockez des produits alimentaires (liquide ou bien solide) dans l'emballage des produits mentionnés précédemment ? :

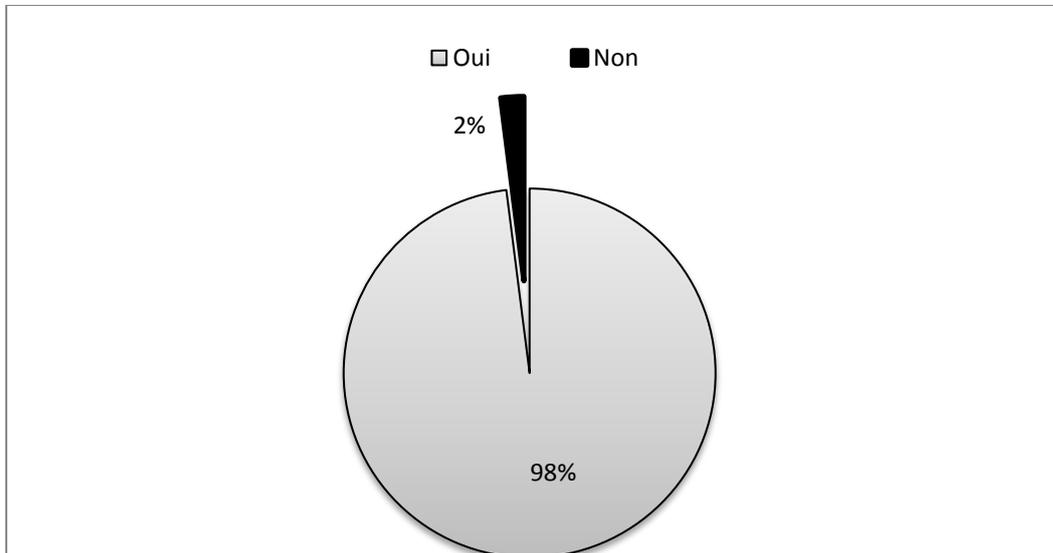
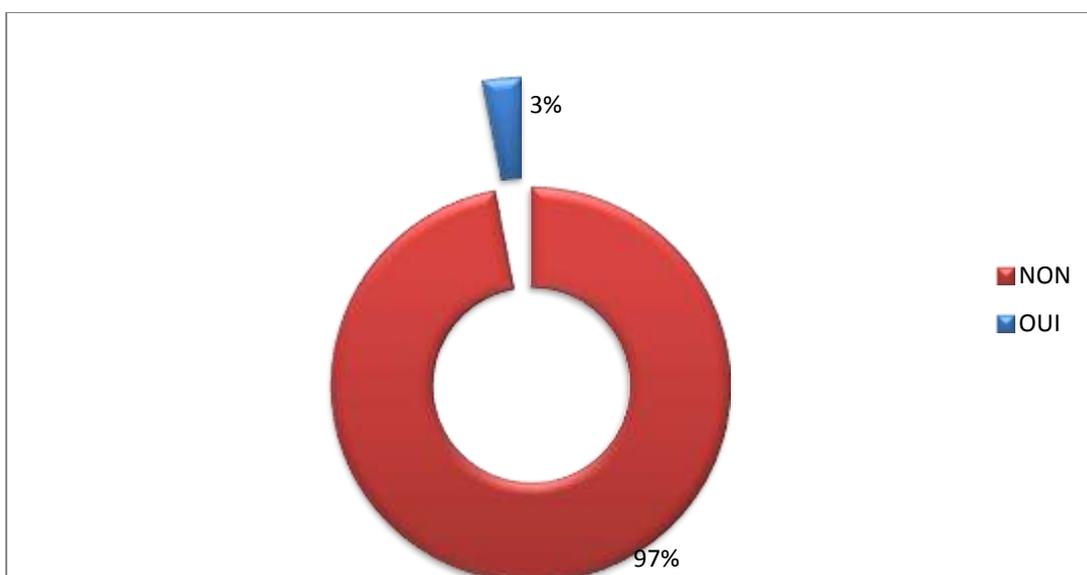


Figure 5 : la répartition des personnes questionnées selon l'utilisation ou pas des emballages en plastique pour le stockage des autres produits

Parmi le 100%, seulement 2 % n'utilisent pas les emballages en plastiques pour le stockage des autres produits.

VI/ Les types des plastiques :

Connaissez-vous les différents types des plastiques ?



Partie pratique

Figure 6 : la répartition des personnes questionnées selon leurs Connaissance sur les types des plastiques

On a constaté que 97% n'ont aucune idée concernant les types des plastiques

VII / Maladie :

Souffrez-vous d'une maladie ?

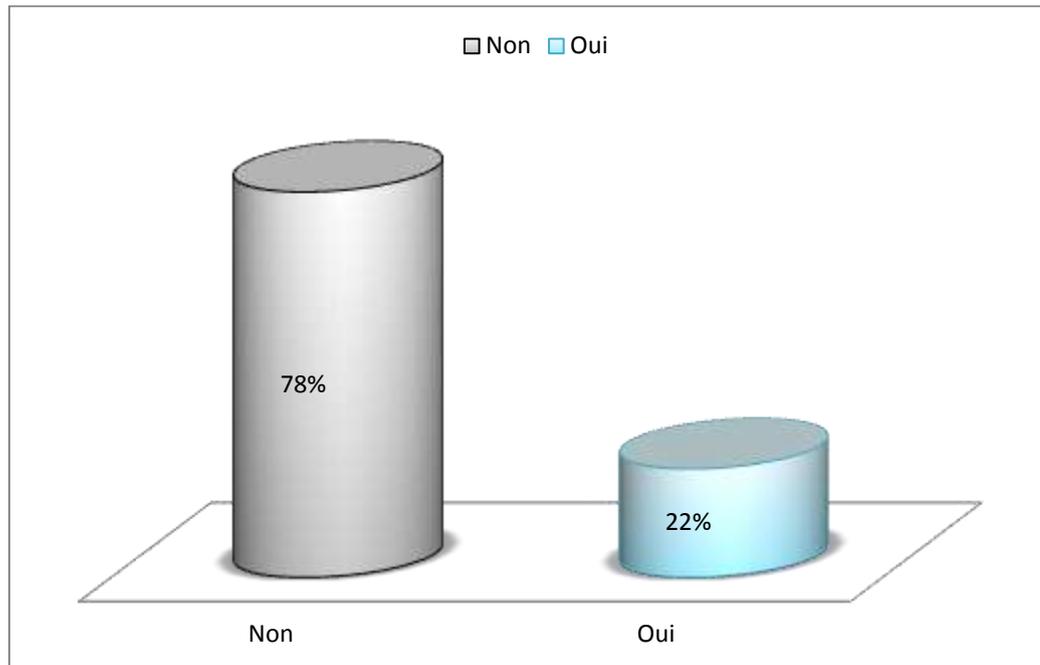


Figure 7 : la répartition des personnes questionnées selon leur souffrance ou pas d'une maladie

78% de la population questionnée sont des personnes saines qui ne souffrent d'aucune maladie.

Partie pratique

VIII/ fréquence de consommation de l'eau minérale

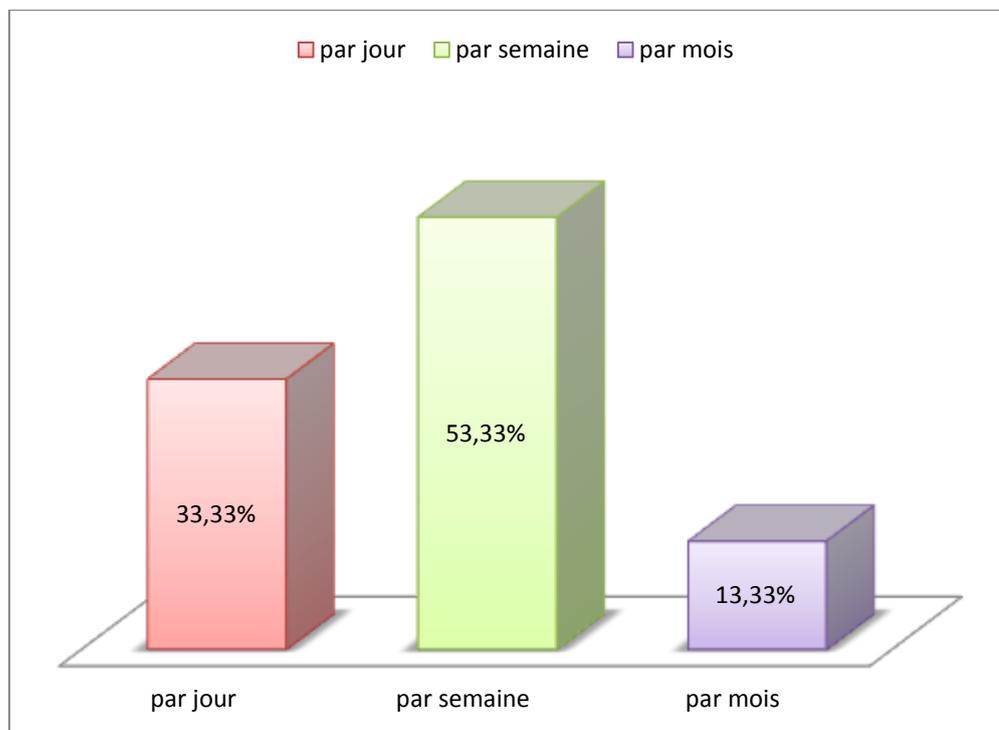


Figure 8 : la répartition des personnes questionnées selon leur Fréquence de consommation de l'eau minérale.

53,33% des personnes questionnées consomment l'eau minérale une à 2 fois chaque semaine alors que 33,33 % la consomment de façon journalière et le pourcentage restant (13,33%) consomme l'eau minérale une à 3 fois par mois.

Partie pratique

IX/ Température de stockage de l'eau

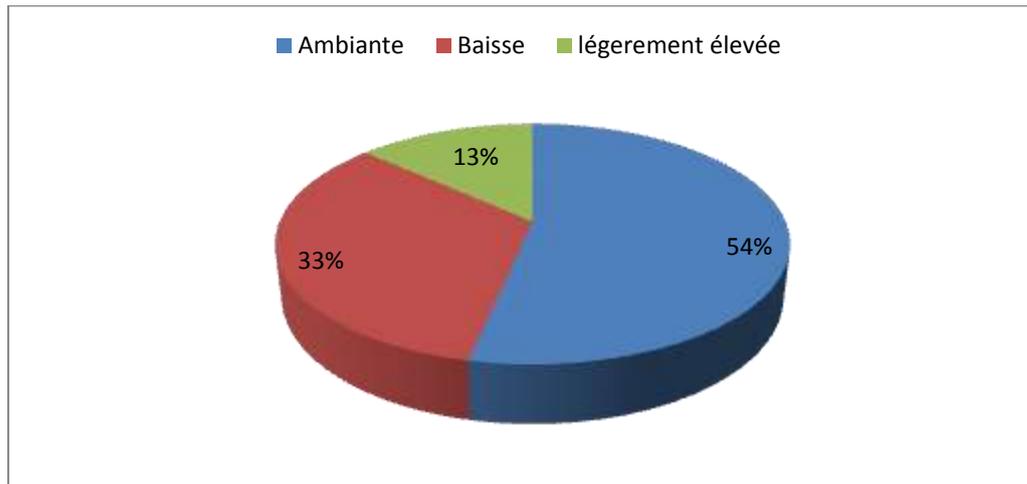


Figure 9 : la répartition des personnes questionnées selon la Température de stockage de l'eau consommée

Plus de moitié (54%) stockent l'eau minérale à une température ambiante et 33% consomment l'eau minérale froide.

X/Consommation des produits

X.1/ en fonction de sexe et de l'âge

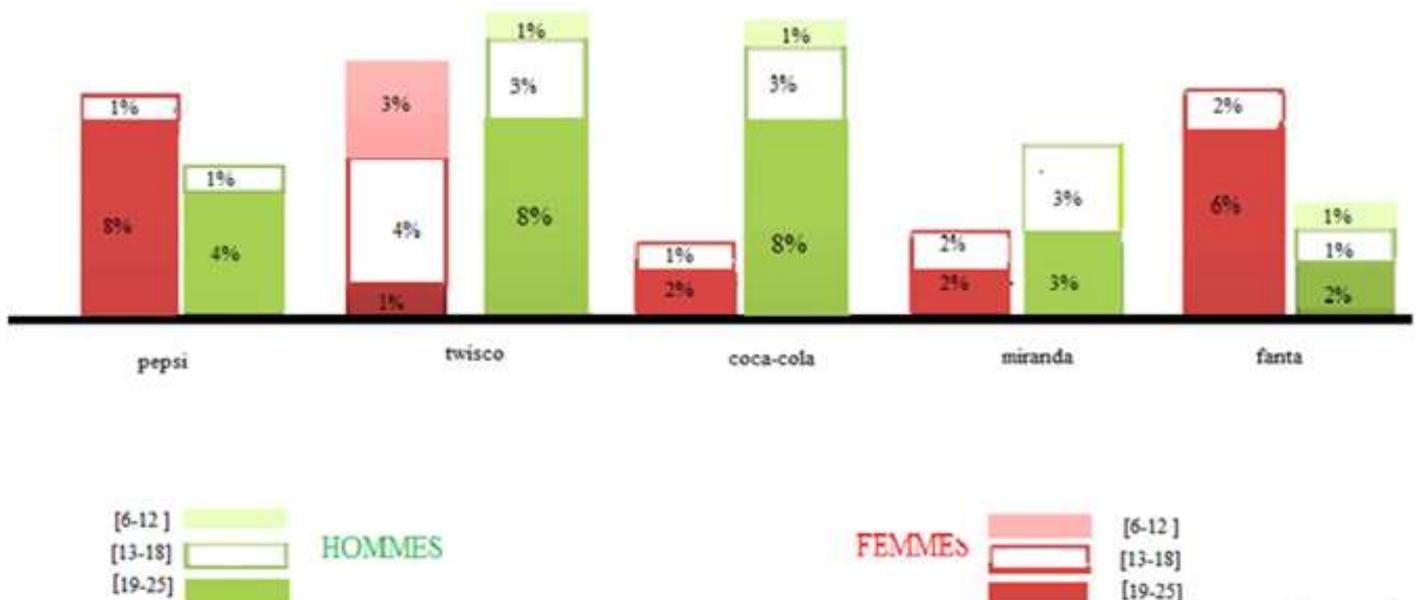


Figure 10 : Histogramme représente la consommation en pourcentage de chaque produit selon le sexe et l'âge du consommateur

Partie pratique

Dans notre population questionnées les femmes qui ont un âge entre 19 et 35 ans consomment plus de coca-cola, fanta et pepsy que les hommes qui consomment plus de twisco et miranda que les femmes

X.2/ selon le niveau intellectuel :

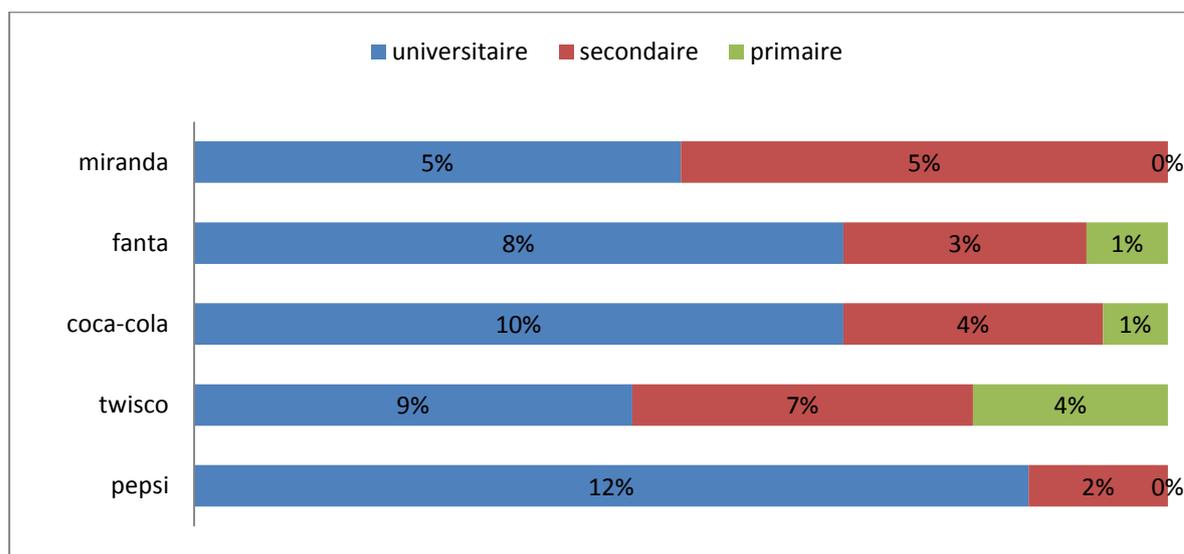


Figure 11 : Histogramme représente la consommation en pourcentage de chaque produit selon le niveau intellectuel du consommateur

Les enfants de notre population ne consomment pas (0%) de pepsy ni miranda tandis que les universitaire consomment plus de pepsy, twisco, coca-cola et fanta (avec des pourcentages 12%, 10%, 9%, 8% respectivement) alors que twisco est le produit alimentaire le plus consommé chez les sujets dont le niveau intellectuel est secondaire.

Partie pratique

X.I/Connaissance sur les types des produits :

X.I.1/ en fonction du niveau intellectuel

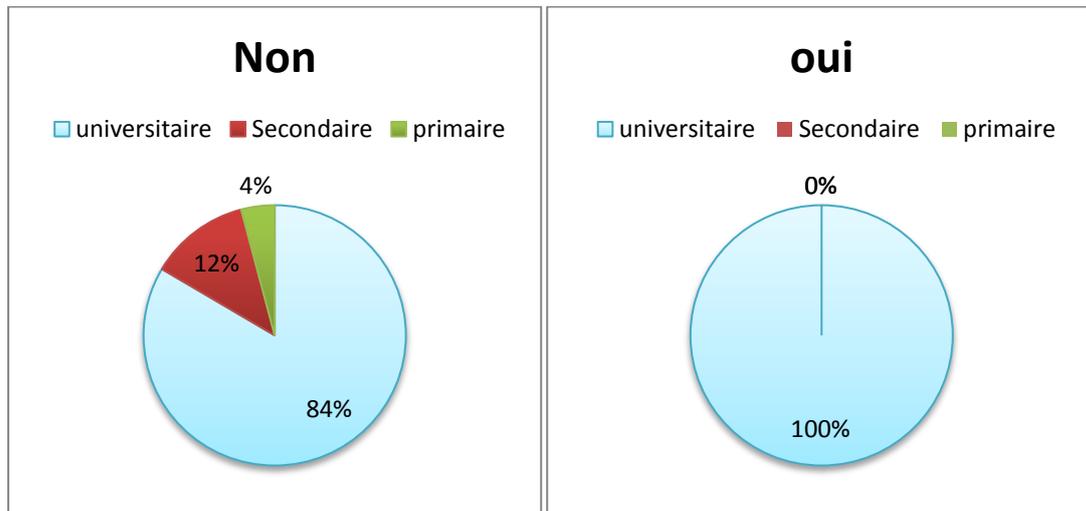


Figure 12: La répartition des personnes questionnées selon leur Connaissance sur les types des plastiques en fonction du niveau intellectuel du consommateur

3 personnes des sujets qui connaissent les types des plastiques (100 %) sont des universitaires, et parmi le 97 % qui ne possédant aucune idée sur les types du plastique 84% sont des universitaires alors que toutes les personnes des autres niveaux intellectuels ne connaissent pas les types du plastique.

X.I.2/ en fonction du sexe :

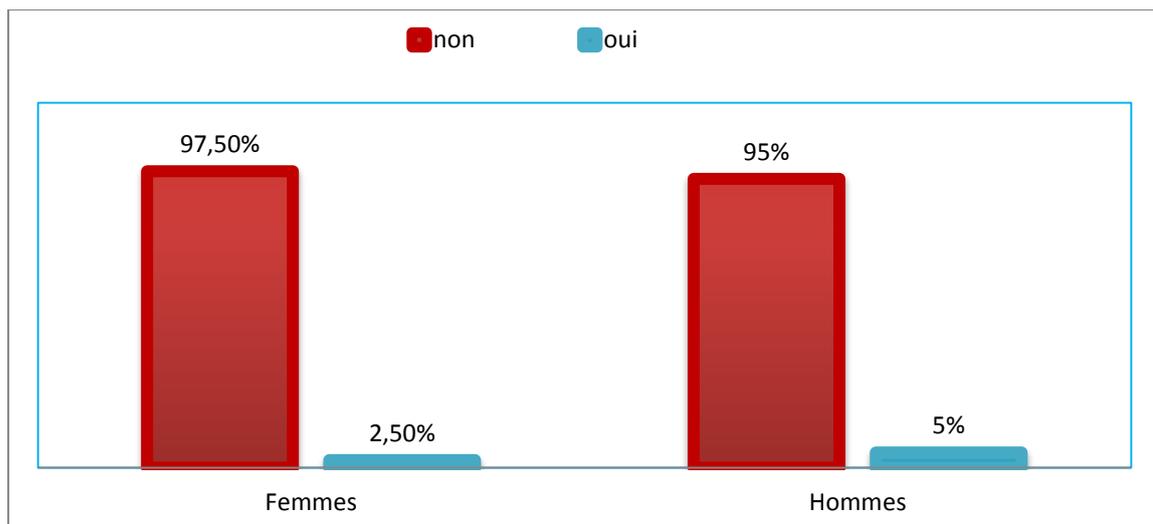


Figure 13: La répartition des personnes questionnées selon leur Connaissance sur les types des plastiques en fonction du sexe

Partie pratique

Nous avons constaté que parmi le 3 % qui n'ont aucune idée sur les types des plastiques 2 % sont de sexe masculin et seulement 1 % sont de sexe féminin .

X.II/ souffrance ou pas d'une maladie en fonction du sexe :

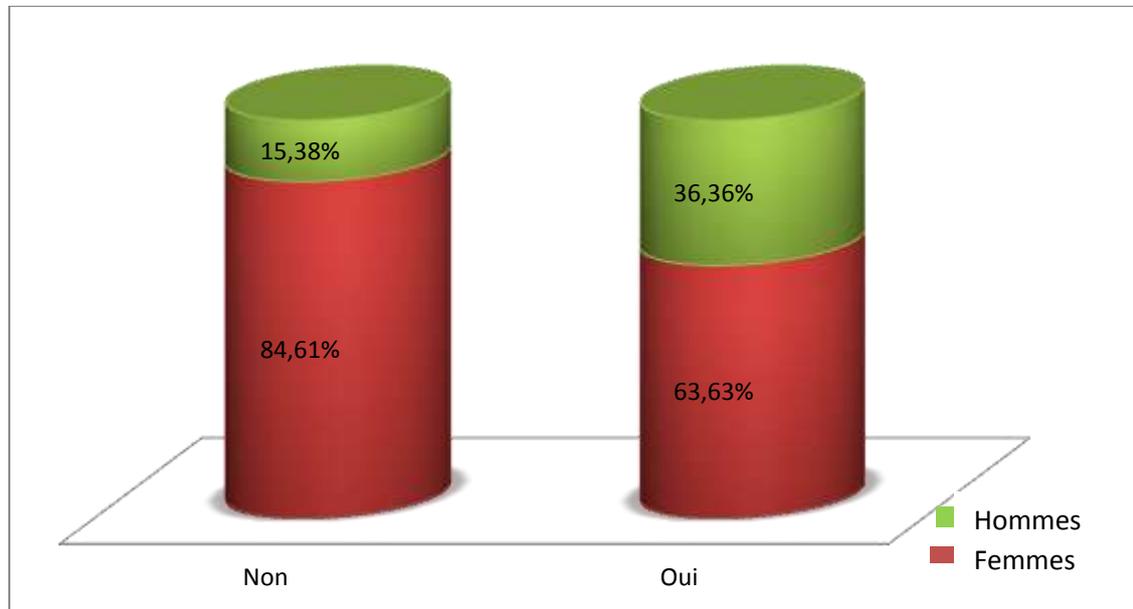


Figure 14 : la répartition des personnes questionnées selon leur souffrance ou pas d'une maladie en fonction du sexe.

Parmi le 22% des sujets qui souffrent d'une maladie dans notre population 63,63% sont des femmes.

Alors que parmi le 78 % qui n'ont aucun maladie , 84,61% sont des femmes.

Partie pratique

X.III/ Fréquence de consommation de l'eau minérale en fonction du sexe

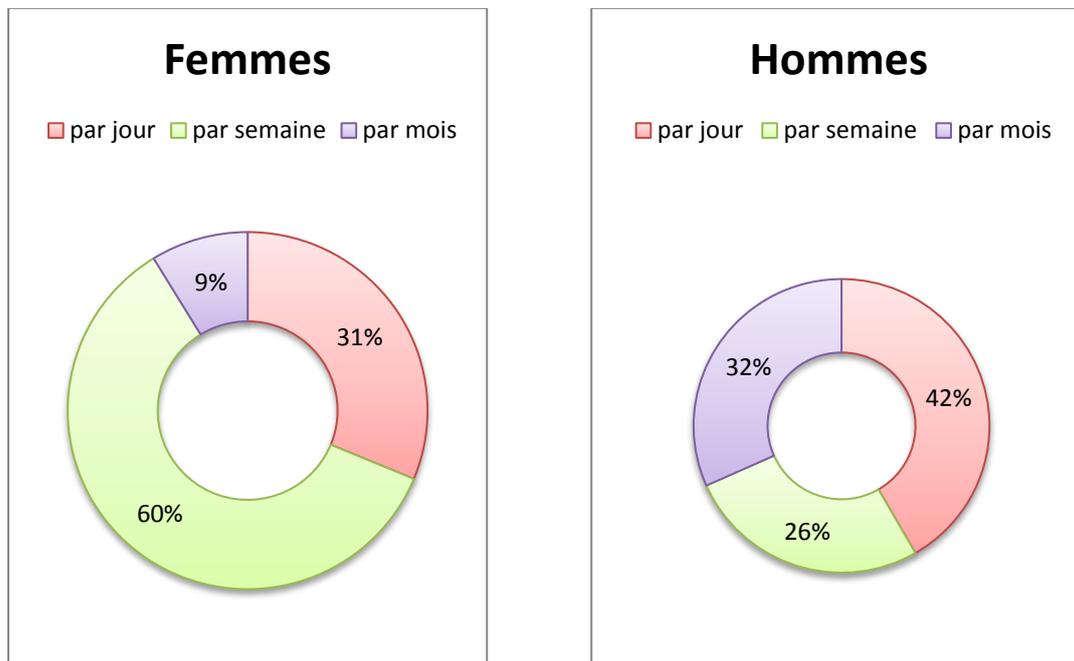


Figure 15: la répartition des personnes questionnées selon leur Fréquence de consommation de l'eau minérale en fonction du sexe.

42% des hommes de notre population consomment l'eau minérale de façon journalière, 32% chaque semaine et 26% des hommes consomment l'eau minérale une à 3 fois par mois

Alors que près de 2/3 des femmes questionnées consomment l'eau minérale de façon hebdomadaire.

Partie pratique

X.IV/ Souffrance d'une maladie en fonction de fréquence de consommation de l'eau minérale

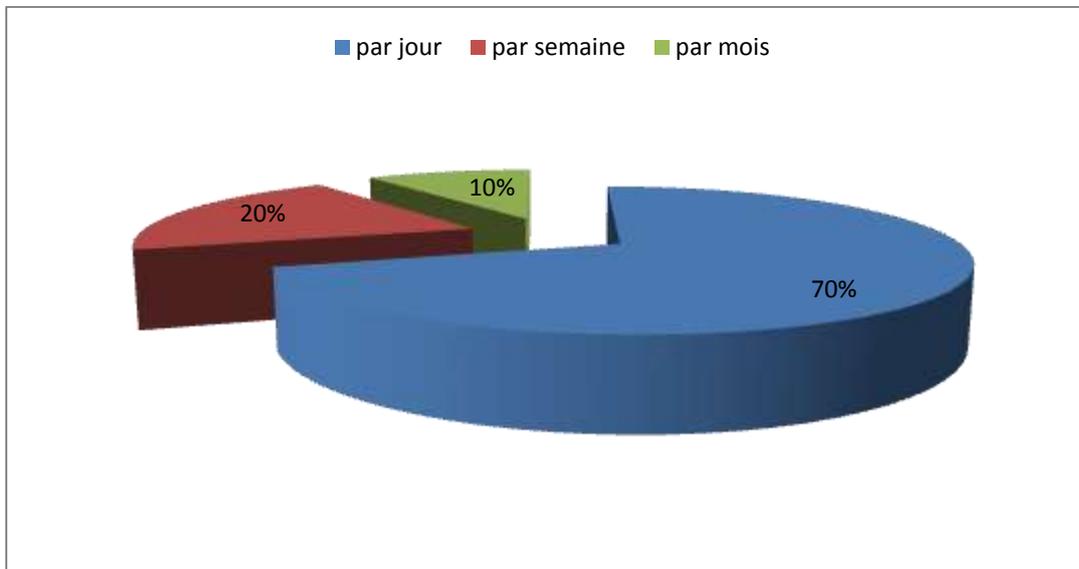


Figure 16: la répartition des personnes qui souffrent d'une maladie selon leur Fréquence de consommation de l'eau minérale

70% des sujets qui souffrent d'une maladie consomment l'eau minérale de façon journalière

Partie pratique

X.V/ La Souffrance d'une maladie selon la température de l'eau minérale consommée

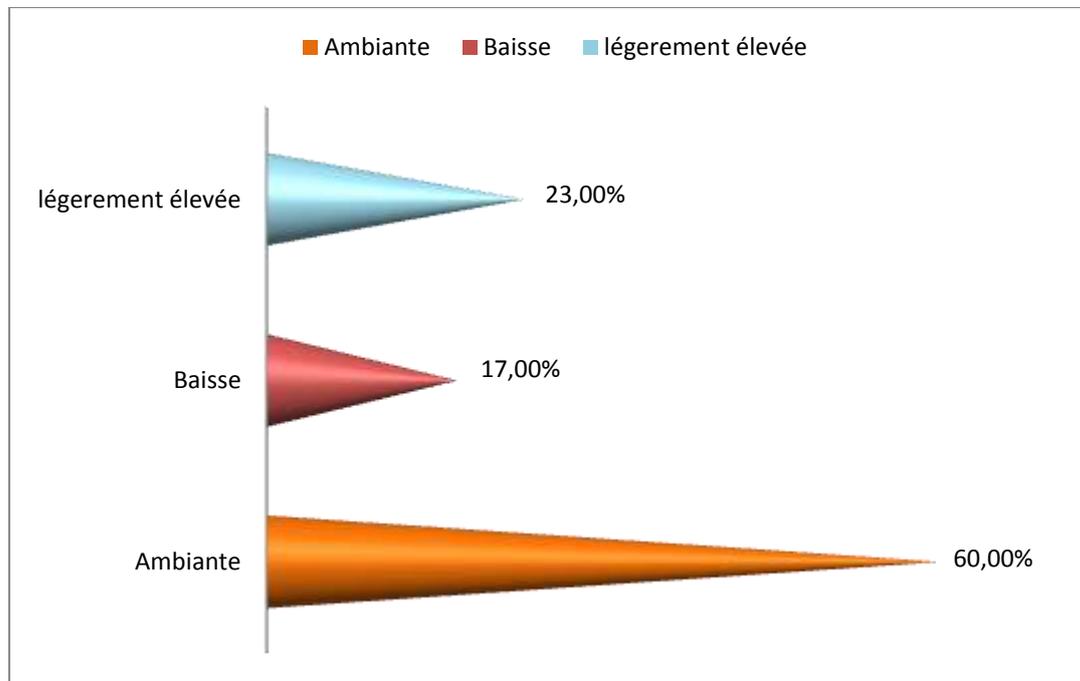


Figure 17 : la répartition des personnes qui souffrent d'une maladie selon la température de l'eau minérale consommée

60% des sujets questionnés qui souffrent d'une maladie consomment l'eau minérale à température ambiante

CONCLUSION

Les plastiques ont envahi notre quotidien ils font partie de notre vie de tous les jours, visibles ou cachés, en tous lieux et du matin jusqu'au soir, vu cette omniprésence l'industrie du plastique a créé un système de 7 codes pour distinguer les types du plastique, et on puisse facilement les trouver en regardant généralement en dessous du produit.

Des additifs tels des plastifiants, des lubrifiants et des stabilisateurs thermiques y sont ajoutés afin de donner certaines caractéristiques aux plastiques une utilisation inadéquate du plastique peut favoriser la migration des éléments indésirables vers nos aliment, certains types du plastique ne sont pas fabriquées pour être réutilisées plusieurs fois par exemple le plastique utilisé dans les bouteilles d'eau minérale est de type PET qui est susceptible de relarguer des traces des Phtalates qui sont classes comme perturbateurs endocriniens.

dans ces dernières années très nombreuses recherches indépendantes menées par des sociétés médicales reconnues en Europe comme aux Etats-Unis confirment que chacun d'entre nous possède plusieurs substances issues du plastique dans le sang agissant comme des perturbateurs du système hormonal et endocrinien ce qui implique la substitution du plastique.

Le plus important est la substitution les plastiques utilisés dans la production des jouets et produits pour enfants et dans la fabrication de matériel médical. Les produits de substitution doivent avoir les mêmes propriétés de résistance et de flexibilité que le plastique, notamment pour le secteur médical. Plusieurs produits chimiques sont déjà utilisés pour le remplacer mais ils sont toujours marginales, Il existe cependant de bonnes raisons de croire que leur débouché va augmenter dans les années à venir.

Annexes

Annexe I

Le test d'Ames

L'apparition d'un cancer est souvent liée à des dommages causés dans l'ADN. Ce test permet d'estimer le potentiel cancérigène d'une substance

Le test d'Ames évalue la facilité qu'une substance induise une réversion dans l'expression des gènes pour l'histidine sur des souches bactériennes mutagènes de *Salmonella typhimurium*. La mutation rend les bactéries auxotrophes, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent se développer que dans un milieu possédant cet acide aminé contrairement aux bactéries sauvages (prototrophes) qui poussent dans un milieu qui en est dépourvu. On cherche l'apparition de souches mutantes.

Pour s'assurer que la réplication de l'ADN puisse se faire en présence du mutagène potentiel, les bactéries et la substance analysée sont mélangées dans de l'agar mou auquel on ajoute de faibles quantités d'histidine. Cet agar mou est ensuite étalé à la surface de boîtes d'agar réalisées avec un milieu minimum. Les boîtes sont incubées 2 à 3 jours à 37°C. Les cellules auxotrophes pour l'histidine pousseront quelques heures jusqu'à épuisement de l'histidine du milieu d'agar mou. Seules les révertants, ayant retrouvé la capacité à synthétiser de l'histidine, seront ensuite capables de se développer sur ce milieu minimum. Les colonies sont ensuite dénombrées et la valeur obtenue sera comparée à un témoin afin d'estimer le pouvoir mutagène relatif de la substance vis-à-vis de ces souches auxotrophes pour l'histidine.

Annexe II

Directive 2003/36/CE

Directive 2003/36/CE du Parlement européen et du Conseil du 26 mai 2003 portant vingt-cinquième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (substances classées cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction — CMR)

Annexe III

Directive 67/548/CEE

Directive 67/548/CEE du Conseil du 27 juin 1967 concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses , la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses ont été harmonisés dès 1967 pour assurer la protection de la santé et de l'environnement, ainsi que la libre circulation de ces produits. Ce système a été profondément révisé par le règlement (CE) no 1272/2008, qui remplace par étapes la directive originelle.

Annexe IV

L'ISO 5555

L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI.

L'ISO 5555 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 34, *Produits alimentaires*, sous-comité SC 11, *Corps gras d'origines animale et végétale*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 5555:1991), dont elle constitue une révision technique.

Les annexes A et B de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit des méthodes d'échantillonnage des corps gras bruts ou transformés d'origines animale et végétale (désignés ci-après «corps gras»), quelle que soit leur origine et qu'ils soient liquides ou solides. Elle décrit également l'appareillage utilisé dans ce but.

Annexe V

ISO 18857

La présente partie de l'**ISO 18857** spécifie le dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) d'alkylphénols sélectionnés, de leurs éthoxylates et du bisphénol A dans des échantillons non filtrés d'eau potable, d'eaux souterraines, d'eaux de surface et d'eaux résiduares après extraction en phase solide et dérivation. La limite inférieure du domaine de travail dépend de la matrice, du composé spécifique à analyser et de la sensibilité de l'unité de détection de spectrométrie de masse. La méthode est applicable dans un domaine de travail allant de 0,005 pg/I à 0,2 pg/I pour le 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol (OP) et ses mono-(OP, EO) et diéthoxylates (OP2EO), de 0,03 pg/I à 0,2 pg/I pour le 4-nonylphénol (mélange d'isomères) (NP) et ses mono(NP,EO) et diéthoxylates (NP2EO), et de 0,05 pg/I à 0,2 pg/I pour le bisphénol A (BPA). Selon la matrice, la méthode est également applicable aux eaux résiduares dans un domaine de travail allant de 0,1 pg/I à 50 pg/I pour les composés OP, OP1 EO, OP2EO et BPA, et de 0,5 pg/I à 50 pg/I pour les composés NP, NP1EO et NP2EO. Les domaines de travail se fondent sur des travaux expérimentaux menés au cours d'essais de robustesse. Les échantillons d'eau contenant des matières en suspension à des concentrations supérieures à 500 mg/I et les échantillons d'eaux résiduares sont extraits en faisant circuler un échantillon de 100 ml dans la cartouche.

Annexe VI

la fiche du QUESTIONNAIRE

Sexe : F H
Niveau intellectuel : universitaire secondaire primaire

Question1 :

fréquence produit	Par jour	Par semaine	Par mois
El-arabi			
Ramy			
Charbet			
Yes			
Miranda			
Fanta			
Twisco			
Mayonnaise (noor)			
Mozaya			
Pepsi			
Coca-Cola			

Question2: Est-ce-que vous stockez des produits alimentaires (liquide ou bien solide) dans l'emballage des produits mentionnés précédemment ? :

Oui non

Question3: Connaissez-vous les différents types des plastiques ?

Oui non

Question4: Souffrez-vous d'une maladie ?

Oui non

L'EAU MENIRALES

Question1 : Fréquence de consommation :

fréquence	Par jour	Par semaine	Par mois

Question2 : température de stockage de l'eau :

Ambiante Baisse légèrement élevée

Reference

1 : ingénieur du génie sanitaire promotion : 2009-2010 projet PERSAN LES PHTALATES : Clotilde ALMERAS, Yoann CANCAN, Valérie GEREEC, Marion MILLET

2 : EMC-Toxicologie Pathologie 2 (2005) 1–13 Phthalates/A.-M. Saillenfait /A. Laudet-Hesbert

3 : les phtalates : sources d'exposition et impregnation humaine, données scientifiques avril 2011, avril 2012

4 : Les phtalates dans les dispositifs médicaux destinés à la nutrition artificielle, *Nutrition clinique et métabolisme 25 (2011) /Phthalates in medical devices for parenteral and enteral nutrition/Sandrine Bagel, Bertrand Décaudin, Sébastien Neuville, Jean Chopineau /Pascal Odou, Valérie Sautou*

5 : Société Chimique de France /site : [www. SCF15.fr](http://www.SCF15.fr) le réseau des chimistes /Acides phtaliques

6 : Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS). Point des connaissances sur les phtalates. ED5010. INRS; 2004

7 : site :Dangers Alimentaires (lexique : phtalates)

8 : DARGNAT C., BLANCHART M., TEIL M.J., CONTRAT M., 2005, Sources, transfert et devenir des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Evaluation des risques environnementaux et sanitaires, rapport à l'AESN

9 : 24 mars 2011 AQUAREF- Journée technique phtalates- V0 7

10 :Source : www.GreenFac.com/phtalates

11 : ETUDE DES TRANSFERTS DE MATIERE ENTRE UN PLASTIFIANT DISPERSE DANS UN DISQUE DE PVC ET/DES LIQUIDES ALIMENTAIRES/DJELLOUL MESSADI* et ABD-EL-HAK GHEID/Laboratoire Pollution, Université de Annaba, B.P. 12, Annaba, Algeria 7 avril 1993)

12 : Le PVC : un danger pour les générations futures? Article rédigé par Lee-Ann Jomphe, Marie-Eve Pouliot et Louis Philipon, étudiants au Baccalauréat en biologie, à l'Université du Québec à Montréal.

13 : © 2006. Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés Ann Pharm Fr 2006, 64 : 350-357

Interactions emballages plastiques-aliments Migration dans les aliments de composants des matériaux plastiques D. Pradeau

14 : Communiqué de veille toxicologique: 7 janvier 2004 LES PHTALATES : ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LA TOXICITÉ ET L'EXPOSITION DE LA POPULATION GÉNÉRALE, Louis Saint-Laurent, Marc Rhainds,

15 : Département fédéral de l'intérieur DFI ;Office fédéral de la santé publique OFSP ;Unité de direction Protection des consommateurs ;Les phtalates / actualisé octobre 2012 ;Fiche d'information : les phtalates

16 : Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie
Ministère de l'Economie, de Redressement productif et du Numérique
Ministère des Affaires sociales et de la Santé
Ministère de l'Emploi et du Dialogue social
Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt , juin 2014

17 : synamap ;EPI et phtalates ;Equipements de protection individuelle ;INNOCUITÉ DES MATERIAUX

18 : <http://www.dehp-facts.com/>

19 : (European Council for Plasticisers and Intermediates).

20 : Guide pratique sur les phtalates Mise à jour 03/02/2010

21 : Exposition aux phtalates dans les services de néonatalogie

Céline J. Fischer Fumeaux, Myriam Bickle Graz, Vincent Muehlethaler, David Palmero, Corinne Stadelmann Diaw, Farhat M'Madi, Jean-François Tolsa1)

Vol. 25 No. 1 2014

22 : Phtalate de dibutyle, hygiène et sécurité du travail N° 192, 3^e trimestre 2003, N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, S. Miraval, S. Perrot, J. C. Protois

23 : Etude de la pertinence de la construction d'une valeur guide de qualité d'air intérieur pour le diethylhexylphtalate Date du jury : le 02 avril 2009. pierre BERTRANT, Jean-Chaeles Phtalate de butylbenzyle

24 : fiche toxicologique N° 245 cahier de note documentaires-hygiène et sécurité du travail – N° 190, 1^{er} trimestre 2003

Phalate de diisononyle (N. Bronnard, M. Falcy, A. Laudet-Hesbert, S. Miraval, J. C. Protois)

25 : (INSPQ) Institut national de santé publique du Québec

<http://www.inspq.qc.ca/%C3%A9tat-des-connaissances-sur-la-toxicit%C3%A9-et-l%E2%80%99exposition-humaine-aux-phtalates?skin=leger> mise à jour 11/04/2015

26 : Perturbateurs endocriniens: considérations générales, et exemples du Bisphénol A et des phtalates

Jacques Diezi, Lausanne Vol. 20 No. 4 2009

27 : Le PVC en "Questions Groupe de Travail PVC c/o CES 63 avenue de Villiers , *Janvier 1998*

28 : MEDECINE/SCIENCES 2007 ; 23 : 198-204 -198 M/S n° 2, vol. 23, février 2007

Le concept de perturbation endocrinienne et la santé humaine

Jean-Pierre Cravedi, Daniel Zalko, Jean-François Savouret, Arnaud Menuet, Bernard Jégou

- 29 : World Health Organization. Concise International Chemical Assessment Document 52. Diethyl phthalate. Genève: World Health Organization; 2003. (<http://www.inchem.org>).
- 30 : Brown D, Butterworth KR, Gaunt IF, Graso P, Gangollo SD. Short-term oral toxicology study of diethyl phthalate in the rat. Food Cosmet Toxicol 1978;16:415–22.
- 31 : Api AM. Toxicological profile of diethyl phthalate: a vehicle for fragrance and cosmetic ingredients. Food Chem Toxicol 2001;39:97–108.
- 32 : European Union Risk Assessment report on Existing substance : Dibutylphthalate Cas N° 84-74-2 Règlement CEE 798/93.
- 33 : NTP-CERHR expert panel report on di-n-butyl phthalate (2000) centre for the evaluation of risks to human reproduction,national toxicology program;
- 34 : Agence française de sécurité sanitaire des produits de la santé
DEDIM - DEPARTEMENT SURVEILLANCE DU MARCHE
Richard CAUSSE – Thierry SIRDEY
Recommandations portant sur les phtalates dans les dispositifs médicaux
- 35 : Stefaan Vanthourenhout, Président du FFC. Les matières plastiques généralités. Fonds de Formation professionnelle de la Construction. Bruxelles 2002 .30 p.
www.laconstruction.be info@fvbffc.be
- 36 : matieres plastique : faigs et chiffres 2007 PlasticsEUrope's, Bruxelles, 2008
- 37 : Collège Stéphane Mallarmé, 3eme 6 Groupe B les plastiques en debat
www.plastiquesendebat.com

38 : jacky aubry, les matières plastiques, technologie : Les matériaux, documentation
18p

39 : Collège César Franck 91120 Palaiseau 3èmeB
3eB_college_CESAR_FRANCK.pdf 8 février 2013 les plastiques en debat

40 : Les plastiques en débat/ [www. Lesplastiqueendebat.com](http://www.Lesplastiqueendebat.com))

41 : les plastique dans notre vie Année 2012 Collège le Monteil Monistrol sur Loire
www.lesplastiquesendebat.com

42 : Les emballages plastiques : de la fabrication a la valorisation Dossier Avril 1999
cercle national de recyclage

43 : la plasturgie en chiffres édition 2008 ministère de l'économie de l'industrie
française et d'emploi

44 : **DIFFÉRENTS TYPES DE MATIÈRES PLASTIQUES** Dossier
Enseignant. « VOYAGE EN INDUSTRIE » CAP SCIENCES 2006

45 : [goodflow.com/les types des plastiques](http://goodflow.com/les-types-des-plastiques) mises à jour 28/01/2015

46 : Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité R.Farhi C.morel J.Chéron
IRNS avec la participation du centre d'étude des matières plastiques ED 638
octobre2006

47 : [Greenfacts.com/Principales propriétés physico-chimiques du DBP, DEHP,
DINP et DIDP](http://Greenfacts.com/Principales-proprietes-physico-chimiques-du-DBP-DEHP-DINP-et-DIDP)

48 : Fiche d'information sur les phtalates www.sabotage-hormonal.org. mise à jour :
février 2011

49 : Les phtalates : un risque à prendre en compte dans la production des huiles
alimentaires Auteur: ITERG

51 : Les corps gras alimentaires 2013-2014

Faculté de Médecine Dr. B. Benzerdjeb /Département de Pharmacie Dr benamara

52 : PHTALATES par chromatographie en phase gazeuse/Fiche 096/ V01

01/17/11/2006 /INRS

53 : Allemagne, www.knauer.net, Auteurs :Silvia Marten, chef de colonnes et Applications Département, KNAUER , Mareike Naguschewski, colonnes et applications Département, KNAUER, VEV0004N, 05/10

54 : Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 60 (2005), No. 6 Méthode de préconcentration par extraction en phase solide : principe et application aux industries environnementales et pétrolières F. Chapuis¹, V. Pichon¹ et M.-C. Hennion¹

55 : *Int. J. Environ. Res. La santé publique* 2014, 11 /509

56 : Microextraction en phase solide (SPME) = Solid phase microextraction

Auteur(s) / Author(s) BURGOT Gwenola /PELLERIN Fernand

Université de Rennes-1, France

Université Paris-XI, France

Site : refdoc.fr

57 : www.knauer.net VEV0004N, 05/10.

58 : ITERG - Expertise Lipides, Corps gras / méthodes originales d'analyse (contaminants, composés d'intérêt, bio-marqueurs.) /Analyse des phtalates

59 : V.JACOB 22/08/2010La Chromatographie Liquide haute Performance (HPLC)

TP de Génie Analytique

60 : Présentation des outils du laboratoire: les techniques chromatographiques

CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (HPLC) &

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC) Emeline Houël – 04/06/2007

61 : [www. Pharmaetudes.com](http://www.Pharmaetudes.com) /CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE – HPLC .

62 : Mariana royer / chromatographie liquide haute performance (HPLC)

63 : *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2014, 11, 507-526;

doi:10.3390/ijerph110100507

International Journal of

Environmental Research and

Public Health ISSN 1660-4601

www.mdpi.com/journal/ijerph

Article

Analysis of Phthalate Migration to Food Simulants in Plastic

Containers during Microwave Operations

Miriany A. Moreira 1, Leiliane C. André 2 and Zenilda L. Cardeal 1,

Résumé

Introduction : Les phtalates sont des esters dérivés de l'acide phtalique, couramment utilisés comme plastifiants. L'omniprésence de cette matière dans notre vie quotidienne et spécialement dans nos produits de consommation suscite certaines inquiétudes de la faite que la libération des phtalates est possible en raison du faible lien covalent de ces composés aux plastiques.

Notre objectif principal est d'évaluer la fréquence de la consommation de certains produits emballés en plastique chez une population algérienne.

Matériel et méthode : Il s'agit d'une enquête toxicologique épidémiologie menée de juin au mi juillet 2015 portant sur un échantillon aléatoire de 100 personnes habitant à Médéa, Tlemcen et Béchar. Les réponses ont été recueillies immédiatement à l'aide d'une fiche établie par l'enquêteuse.

Résultat et discussion : 80% de la population sont de sexe féminin, Parmi le 100 personnes enquêtées, on a 84% qui ont un âge compris entre 19 à 25 ans. Bien que 84% de notre population questionnée sont des universitaires, on était surpris que 97% ne connaissent pas les différents types du plastique. Et 98% de notre population réutilisent les bouteilles de plastique pour le stockage d'autres aliments.

Conclusion : Aujourd'hui Il y a certaines restrictions à l'utilisation des phtalates en matériaux de contact alimentaire dans les états unis imposent des limites de migration spécifique pour certains phtalates. Plusieurs recherches sont actuellement encours pour la substitution du plastique, le plus important est la substitution des phtalates utilisés dans la production des jouets et produits pour enfants et dans la fabrication de matériel médical.

Abstract

Introduction: Phthalates are esters derived from phthalic acid, commonly used as plasticizers. The ubiquity of this material in our daily lives and especially in our consumer products raises some concerns given that the release of phthalates is possible because of the low covalent bond between these compounds and plastics.

Our main objective is to evaluate the frequency of consumption of certain products packaged in plastic Algerian population.

Materials and methods: This is a toxicological epidemiology investigation conducted from June to mid July 2015 on a random sample of 100 people living in Medea, Bechar and Tlemcen. Responses were collected immediately with a statement prepared by the investigator.

Results and discussion: 80% of the population are women, among the 100 people surveyed, was 84% who aged between 19-25 years. Although 84% of our population is university questioned, we were surprised that 97% do not know the different types of plastic. And 98% of our population reuses plastic bottles for other food storage.

Conclusion: Today There is certain restrictions on the use of phthalates in food contact materials in the united states impose specific migration limits for phthalates. Several investigations are currently outstanding for the substitution of plastic, the most important is the replacement of phthalates used in the production of toys and children's products and in the manufacture of medical equipment.

المخلص

مقدمة: الفثالات هي استرات المستمدة من حمض الفثاليك، وتستخدم عادة كملدنات. وجود هذه المادة في كل مكان من حياتنا اليومية وخصوصا في منتجاتنا الاستهلاكية يؤثر بعض الفلق بالنظر إلى امكانية تحرير الفثالات في الأغذية بسبب الرابطة التساهمية الضعيفة بين هذه المركبات والبلاستيك.

هدفنا الرئيسي هو تقييم وتيرة استهلاك بعض المنتجات المعبأة في البلاستيك من طرف الشعب الجزائري.

المواد والأساليب يتمثل في تحقيق في مجال علم السموم التي أجريت في فترة ما بين شهر جوان إلى منتصف شهر جويلية 2015 على عينة عشوائية تتشكل من 100 شخص يعيشون في الولايات التالية المدية، بشار وتلمسان. تم جمع الردود على الفور في بيان تم تحضيره من قبل المحققة

النتائج والمناقشة: 80% من العينة هم من النساء، من بين 100 شخصا شملهم الاستطلاع، 84% هم الذين تتراوح أعمارهم بين 19-25 عاما. على الرغم من أن 84% من العينة هم من جامعيين، فوجدنا أن 97% لا يعرفون أنواع البلاستيك. و 98% من العينة يعيدون استخدام الزجاجات البلاستيكية من أجل تخزين المواد الغذائية الأخرى

الخلاصة: حاليا في الولايات المتحدة تم وضع بعض القيود على استخدام الفثالات في المواد التي تستخدم لتغليف الأغذية تفرض حدود معينة لهجرة الفثالات. حاليا يتم إجراء بحوث لاستبدال البلاستيك، والأهم هو استبدال الفثالات المستخدمة في إنتاج لعب ومنتجات الأطفال وفي صناعة المعدات الطبية.