

# ESTIMATION DU POTENTIEL CANCÉROGÈNE DES HUILES MINÉRALES RÉGÉNÉRÉES

- Huile minérale
- Cancérogénicité
- Méthodologie
- Hydrocarbure Polycyclique Aromatique

► Catherine CHAMPMARTIN, INRS,  
département Ingénierie des procédés

L'étude, objet de cet article, avait pour but de comparer trois méthodes permettant de déterminer le potentiel cancérigène d'une huile minérale, en les appliquant à des huiles de base usagées régénérées ainsi qu'à certaines huiles de base neuves.

Les huiles obtenues par régénération d'huiles minérales usagées via divers traitements industriels peuvent être commercialisées en tant qu'huiles de base (avant formulation) au même titre qu'une huile de base neuve issue du raffinage d'un brut pétrolier.

Si, après formulation, les performances techniques de ces deux types d'huiles sont comparables, des questions peuvent se poser sur les risques liés à l'utilisation des huiles régénérées. Si l'on s'en tient au tableau de maladie professionnelle 36 bis [1], ils seraient équivalents à ceux d'huiles neuves peu ou non raffinées et d'huiles moteur usagées. Or, les caractéristiques (composition) des huiles de base régénérées et le risque associé sont très dépendants des traitements de régénération.

Le potentiel cancérigène cutané d'une huile peut être évalué selon trois méthodes : deux méthodes globales : DMSO/UV et IP 346 et le dosage spécifique du Benzo[a]pyrène (BaP). Sur six huiles de base régénérées, les informations apportées par les trois méthodes ne sont pas cohérentes : alors que les seuils associés aux méthodes IP 346 et DMSO/UV ne sont pas ou rarement dépassés, la valeur préconisée pour le BaP est largement dépassée pour quatre des six huiles. Non indiquées pour ce type d'huiles, les méthodes globales ne font pas la différence entre une huile peu chargée et une huile chargée en BaP, classant les six huiles analysées non cancérigènes. Plus surprenant, pour quatre huiles de base neuves, toutes les valeurs en BaP sont supérieures à la valeur préconisée par les organismes de prévention français, l'indice DMSO/UV est dépassé pour trois huiles alors que le seuil proposé par la méthode IP 346 est respecté.

La méthode IP 346 imposée par l'Union européenne pour le contrôle des huiles de base neuves et couramment utilisée par les pétroliers quelle que soit l'huile ne permet pas de garantir l'absence de substances cancérigènes. Les quelques données présentées dans ce document remettent en cause la pertinence de cette méthode pour l'évaluation du potentiel cancérigène des huiles.

## ESTIMATING THE CARCINOGENIC POTENTIAL OF REGENERATED MINERAL OILS

The purpose of the study described in this paper was to compare three methods of determining the carcinogenic potential of a mineral oil by applying them to regenerated used base oils and certain new base oils.

Oils obtained from regenerating used mineral oils via various industrial processes can be commercialised as base oils (prior to formulation) in the same way as a new base oil produced by refining a crude oil.

While the technical performance characteristics of these two types of oil are comparable after formulation, questions may be raised concerning the risks associated with using regenerated oils. These risks would be equivalent to those inherent to unrefined or little refined new oils and used motor oils, if we limit ourselves to Occupational Health Table 36b [1]. However, the characteristics (composition) of regenerated base oils and the related risk are strongly dependent on regeneration processing methods.

Three methods can be used to evaluate the cutaneous carcinogenic potential of oil. These include two global methods (DMSO/UV and IP346) and Benzo[a]pyrene (BaP) specific dosage. For six regenerated base oils, the data provided by these three methods are incoherent, while the thresholds associated with the IP346 and DMSO/UV methods are not or only rarely exceeded, the BaP recommended limit is grossly exceeded by four out of these six oils. The global methods are not appropriate for this type of oil, they do not differentiate between BaP-charged oil and lowly charged oil, thereby classifying the six analysed oils as non-carcinogenic. More surprisingly, for four new base oils, all the BaP values exceed the limit recommended by French prevention bodies: the DMSO/UV index is exceeded by three of these oils, despite compliance with the threshold proposed by the IP 346 method.

The IP 346 method imposed by the European Union for testing new base oils and commonly used by oil companies for any oil does not guarantee absence of carcinogenic substances. The few data provided in this document call into question the relevance of this method of evaluating oil carcinogenic potential.

- Mineral oil
- Carcinogenicity
- Methodology
- Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

**P**armi les huiles minérales mises sur le marché (lubrifiants automobiles et lubrifiants industriels), on peut trouver des huiles minérales neuves, formulées exclusivement à partir d'huiles de base issues de la distillation du pétrole, et des huiles minérales recyclées, formulées à partir d'huiles usagées régénérées.

## HUILES NEUVES

Les huiles de base utilisées dans la formulation des huiles minérales neuves sont issues de la distillation du pétrole. Elles sont constituées de mélanges d'hydrocarbures parmi lesquels les HAP (Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques), famille de composés chimiques présentant deux à plus de sept cycles aromatiques. Certains HAP sont classés cancérigènes, leur principal représentant étant le Benzo[a]pyrène (BaP), classé C2 (substances devant être assimilées à des substances cancérigènes pour l'Homme) par l'Union européenne et classé cancérigène groupe 1 (cancérigène pour l'Homme) par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC). Les huiles moyennement traitées ou non traitées (« untreated and mildly-treated oil ») sont classées cancérigènes groupe 1 alors que les huiles hautement raffinées (« highly-refined oils ») font partie du groupe 3 (inclassable quant à leur cancérigénicité pour l'Homme). Dans le cadre de l'Union européenne, les huiles neuves de base doivent être contrôlées et ne sont pas classées comme cancérigènes si elles contiennent moins de 3 % d'extrait DMSO (diméthylsulfoxyde) mesuré selon la méthode IP 346.

La teneur en HAP et le potentiel cancérigène d'une huile de base neuve dépendent du raffinage du distillat pétrolier. Un raffinage sévère permet d'éliminer la quasi-totalité des HAP (concentration en BaP de l'ordre du µg/kg).

## HUILES USAGÉES

Au cours de certaines utilisations (lubrification moteur, trempe, électro-érosion et frappe [2]), les huiles subissent de fortes contraintes thermiques et peuvent, par conséquent, s'enrichir en HAP, les températures favorables à la formation du BaP se situant entre 600 et 850°C.

Selon la directive du Conseil n°75-439 du 16 juin 1975 [3], sont considérées comme huiles usagées « toutes les huiles industrielles ou lubrifiantes à base minérale, qui sont devenues impropres à l'usage auquel elles étaient initialement destinées, et notamment les huiles usagées des moteurs à combustion et des systèmes de transmission ainsi que les huiles minérales lubrifiantes, les huiles pour turbines et celles pour systèmes hydrauliques ».

Cette directive, ainsi que le code de l'environnement (article L541-38) [4], privilégient la régénération des huiles minérales usagées plutôt que leur utilisation comme combustible (cimenterie), deuxième voie de valorisation de ces huiles.

Elle définit la régénération comme « étant toute opération de recyclage permettant de produire des huiles de base par un raffinage d'huiles usagées, impliquant notamment l'extraction des contaminants, des produits d'oxydation et des additifs contenus dans ces huiles ». La qualité des huiles régénérées va donc dépendre de la composition des huiles de départ mais surtout des traitements subis. Cependant, les seules substances devant être contrôlées après régénération sont les PolyChloroBiphényles (PCB) et les PolyChloroTerphényles (PCT) avec indication des seuils à ne pas dépasser.

Loin de constituer un tonnage négligeable, en 2010, sur les 702 000T d'huiles de base produites en France ayant servi à la formulation des lubrifiants français, il y avait 45 000T d'huiles régénérées (soit 6,4 %) [5]. Ainsi, des huiles minérales de base régénérées de qualités différentes sont mises sur le marché en même temps que des huiles de base neuves.

## RISQUES

Si après formulation, les performances techniques sont comparables, des questions peuvent être posées sur les risques liés à l'utilisation des huiles régénérées comparativement aux huiles neuves.

Ainsi, dans la dernière version du tableau des maladies professionnelles 36 bis [1], concernant les affections cancéreuses provoquées par certains dérivés du pétrole, les huiles régénérées sont particulièrement mises en cause.

Suite à une demande d'une Caisse d'assurance retraite et de la santé au travail (CARSAT), l'analyse d'un échantillon d'huile minérale industrielle avant usage a mis en évidence une teneur en Benzo[a]pyrène cent fois plus élevée que celle préconisée par les organismes de prévention français. Après investigations supplémentaires, il s'est avéré que cette huile était composée pour 70 % d'huiles de base régénérées.

À notre connaissance et comme indiqué dans le rapport de la commission européenne 2001 [6], il existe peu d'études sur la toxicité et les effets potentiels sur la santé des huiles régénérées (risques liés à l'élaboration et l'utilisation de ces huiles) [7, 8].

Les risques vont dépendre de la présence d'agents chimiques dangereux, notamment de la teneur en substances CMR (cancérigène, mutagène, toxique pour la reproduction). Cet article s'intéresse plus particulièrement au risque cancérigène lié à la présence de HAP. Pour une meilleure compréhension de la problématique, les trois méthodes habituellement utilisées pour évaluer ce risque (dosage du BaP, méthode DMSO/UV, méthode IP 346) sont expliquées et leurs domaines d'application respectifs précisés. Ces informations, ainsi que les conclusions tirées de l'analyse comparative de six huiles de base régénérées, devraient permettre d'orienter au mieux les actions de prévention. En parallèle, quatre échantillons d'huiles de base neuves ont également été analysés par les mêmes méthodes.

## TRAITEMENTS DE RÉGÉNÉRATION DES HUILES USAGÉES

L'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) distingue deux grandes catégories d'huiles usagées :

■ les **huiles claires** provenant des transformateurs, des circuits hydrauliques et des turbines. Elles sont peu contaminées et chargées en général d'eau et de particules ;

■ les **huiles noires** comprenant les huiles moteurs et certaines huiles industrielles (huiles de trempe, de laminage, de tréfilage et autres huiles entières

d'usinage des métaux). Ces huiles sont fortement dégradées, contaminées.

Les huiles noires, considérées comme déchets dangereux du fait de la présence de HAP en quantité significative, représentent 77,3 % du gisement des huiles usagées en 2009 [8].

En France, les deux modes de traitement habituels des huiles usagées (huiles vidanges moteur pour 93 % des huiles usagées collectées en 2009) sont la régénération et la valorisation énergétique (respectivement 39,5 % et 60,5 % en 2009) [9]. L'objectif de toute opération de recyclage est de livrer à l'utilisateur des huiles de base aussi performantes que celles sortant des raffineries. Cependant, l'extraction des produits indésirables (eau, essence, additifs, particules métalliques...) pose des problèmes et demande pour un résultat satisfaisant tout un processus de régénération dont les étapes finales sont similaires à celles d'un raffinage conventionnel. Les différents traitements existants ont été décrits en détail par Audibert [10].

Généralement, l'huile usagée subit d'abord des prétraitements : filtration, décantation, déshydratation, déessencement. Puis une distillation sous vide permet la séparation des coupes d'huiles, complétée éventuellement par un traitement de désasphaltage du résidu sous vide pour récupérer une fraction d'huile plus visqueuse. Un traitement d'apparence des coupes d'huile est assuré soit par un procédé de filtration sur terres « activées » (argile) soit par un procédé d'hydrogénation catalytique peu sévère. L'huile obtenue, qui peut être qualifiée d'huile régénérée, est, dans certains cas, soumise à un traitement supplémentaire : raffinage sévère équivalent à celui des huiles en raffinerie par hydrogénation catalytique poussée ou extraction solvant. L'huile obtenue peut alors être qualifiée de « re-raffinée ». Ces raffinages sévères produisent alors des huiles de base de première qualité aussi bien sur le plan technique que toxicologique.

L'hydrogénation catalytique permet de réduire ou d'éliminer les résidus de métaux ou métalloïdes, acides organiques, composés chlorés, soufrés et azotés. Lorsqu'elle est réalisée à hautes pressions et températures, elle conduit à la réduction de la teneur en HAP, les ramenant à des valeurs acceptables [6].

De même, l'extraction des distillats avec la n-méthyl pyrrolidone (NMP), solvant très sélectif pour les composés aromatiques élimine une grande partie des HAP (abaissement d'un facteur supérieur à 5 000 pour le BaP [10]).

Malgré le handicap inhérent aux huiles usagées à fortes concentrations en BaP (majoritairement des huiles de vidange de moteurs thermiques très enrichies en BaP, avec des teneurs de l'ordre de plusieurs mg/kg), un traitement comprenant une étape finale de raffinage sévère doit donc permettre une réduction suffisante de la teneur en HAP.

## MÉTHODES D'ÉVALUATION DU POTENTIEL CANCÉROGÈNE (CUTANÉ) D'UNE HUILE MINÉRALE

### DOSAGE DU BAP DANS L'HUILE

C'est la méthode de référence des organismes de prévention français (INRS et CARSAT) qui préconisent pour les huiles de coupe, une valeur seuil en BaP de 20 - 30 µg/kg d'huile avant utilisation [11, 12] et une valeur de 100 µg/kg à ne pas dépasser en cours d'utilisation [12 - 14]. La technique spécifique et automatisée mise au point par l'INRS [15] permet le dosage du BaP dans les matrices complexes telles que les bitumes, les huiles minérales de tous types : huile de base, formulée, neuve, régénérée, usagée... Après dilution dans un solvant approprié, l'échantillon est dosé par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) avec détection fluorimétrique, un système de commutation de colonnes permettant la séparation en ligne du BaP du restant de la matrice. Cette méthode est utilisée en routine par l'INRS, le laboratoire interrégional de chimie de l'Est (LICE) de la CARSAT Nord-Est et le laboratoire interrégional de chimie de l'Ouest (LICO) de la CARSAT Pays de la Loire.

### MÉTHODE IP 346

L'Union européenne impose un contrôle pour les huiles neuves de base (c'est-à-dire avant formulation) : une huile n'est pas classée comme cancéro-

gène si elle contient moins de 3 % en poids d'extrait diméthylsulfoxyde (DMSO) mesuré selon la méthode IP 346 [16]. Cette méthode repose sur le fait que les principaux agents cancérogènes de l'huile sont des composés aromatiques polycycliques. Après plusieurs étapes de préparation de l'échantillon, la concentration pondérale de l'extrait DMSO (qui contient toutes les substances solubles dans ce solvant : HAP, naphthènes, monoaromatiques ainsi qu'une petite partie de paraffiniques...) est quantifiée par gravimétrie. Cette méthode globale est largement utilisée par les pétroliers pour évaluer le potentiel cancérogène d'une huile dans un cadre d'étiquetage réglementaire. Pour les huiles minérales, en particulier celles sévèrement raffinées, il est courant de trouver la mention « teneur en HAP selon la méthode IP 346 < 3 % » dans les fiches de données de sécurité.

Cette méthode est fortement corrélée à l'incidence des cancers cutanés chez la souris (tests à long terme d'application cutanée des huiles sur la souris [16]).

Elle n'est applicable qu'aux huiles de base neuves et elle n'a été validée qu'avec celles-ci lors des tests sur l'animal. En principe, elle ne convient donc ni aux huiles contenant des additifs (huiles formulées) ni aux huiles régénérées.

### MÉTHODE DMSO-UV

En cas de doute sur le classement cancérogène d'une huile minérale entière, la recommandation R 451 [14] préconise de pratiquer la méthode DMSO-UV.

Cette méthode globale consiste à mesurer l'absorption UV d'un extrait DMSO de l'huile étudiée, après prétraitement de l'échantillon. Elle est applicable aux huiles de base minérales et à la plupart des huiles formulées entières. Pour une huile (de coupe) entière, une valeur de l'indice d'absorption inférieure à 300 donne une bonne probabilité de non toxicité [11, 14]. En revanche, bien qu'il y ait généralement une relation étroite entre vieillissement et indice DMSO-UV, son utilisation n'est pas préconisée dans le cas des huiles usagées.

Une bonne corrélation a été obtenue entre la méthode IP 346 et la méthode DMSO-UV pour des huiles de base

neuves, avec équivalence des seuils proposés. De la même manière, une bonne corrélation a également été obtenue entre DMSO-UV et BaP pour les huiles minérales entières formulées ou non, avec cohérence entre les seuils proposés [11].

Pour les trois méthodes, les valeurs seuil (réglementaires ou préconisées) sont récapitulées dans le *Tableau I*.

La méthode spécifique de dosage du BaP permet de le doser dans les huiles régénérées et re-raffinées. Par contre, celles-ci sortent du champ d'application des deux autres méthodes, qui sont des méthodes globales. Une corrélation entre les trois méthodes n'a jamais été établie pour ces huiles.

Malgré cela des fournisseurs commercialisent des huiles de base re-raffinées en évaluant leur potentiel cancérigène avec la méthode IP 346. C'est pour mieux statuer sur la pertinence de la mise en œuvre de tels dosages que six échantillons d'huiles minérales de base régénérées provenant de différents fournisseurs ont été analysés par les trois méthodes décrites ci-dessus. Ces huiles nous ayant été fournies par un formulateur, l'échantillonnage ne se veut donc pas représentatif de tous les produits distribués dans le commerce.

## RÉSULTATS

Les informations connues (très succinctes) sur les traitements de régénération, ainsi que les résultats obtenus par chacune des méthodes sont indiquées sur le *Tableau II* au regard de chaque échantillon d'huile. Les analyses de BaP ont été réalisées par l'INRS et les dosages par les méthodes IP 346 et DMSO/UV ont été effectués par un laboratoire privé.

Pour toutes les huiles testées, la méthode IP 346 donne des résultats très nettement inférieurs à 3 %, un maximum de 1,1 % étant obtenu pour l'huile 9649.

Seule l'huile 9650 présente un indice DMSO/UV supérieur à 300.

**TABLEAU I**

**Valeur seuil pour la détermination du potentiel cancérigène d'une huile selon la méthode utilisée**

	Dosage BaP	Méthode IP 346	Méthode DMSO/UV
Valeur seuil	20 - 30 µg/kg	3 % m/m	300

**TABLEAU II**

**Concentration en BaP, % extrait DMSO, indice DMSO/UV pour 6 huiles régénérées**

Échantillon	Régénérateur	Traitement	BaP (µg/kg)	IP 346 (%)	DMSO/UV (indice)
9649	E	Distillation sous vide - Post traitement ?	<b>3 700</b>	1,1	205
9650	E	Distillation sous vide - Post traitement ?	<b>3 000</b>	0,8	<b>445</b>
9652	T	Distillation sous vide - Post traitement ?	<b>2 300</b>	0,9	121
9655	M	Distillation sous vide - Raffinage solvant	5	< 0,1	1
9656	T	Séparation au solvant (?) et distillation sous vide	<b>1 500</b>	0,4	46
9730	V	Distillation sous vide - Traitement à l'hydrogène	9	0,4	37

Une nette discrimination entre les huiles est observée avec le dosage du BaP, avec des résultats extrêmes :

- des huiles très chargées en BaP, plusieurs mg/kg pour les échantillons 9649, 9650, 9652 et 9656 avec un maximum à 3,7 mg/kg, soit avec une teneur plus de 100 fois supérieure à celle préconisée par l'INRS ;

- des huiles à très faibles teneurs en BaP, les huiles 9655 et 9730 avec des teneurs respectives de 5 et 9 µg/kg, équivalentes à des huiles neuves très sévèrement raffinées, ce qui est en cohérence avec l'indication d'un traitement de raffinage pour ces deux huiles.

Même si le nombre d'échantillons est restreint, il apparaît clairement que les informations apportées par les trois méthodes ne sont pas cohérentes.

Pour les huiles 9649, 9650, 9652 et 9656, la méthode IP 346 donne des résultats très nettement inférieurs à 3 % ce qui, en l'absence de concentrations en BaP, rassurerait l'utilisateur sur le potentiel cancérigène de ces huiles. A l'exception de l'huile 9650, un constat similaire peut également être fait avec la méthode DMSO/UV comme unique méthode d'analyse. Selon la méthode utilisée, les conclusions varient considérablement.

Concernant les huiles neuves, les teneurs en BaP sont toutes supérieures à 30 µg/kg, l'indice DMSO/UV dépasse 300 pour trois des quatre huiles alors que la méthode IP 346 donne des résultats nettement inférieurs à 3 % (cf. *Tableau III*). Selon nos renseignements, ces huiles ne seraient que moyennement raffinées.

Une assez bonne cohérence est donc observée entre les résultats des méthodes BaP et DMSO/UV, mais pas entre ceux de ces deux méthodes et ceux de la méthode IP 346. Les résultats BaP et DMSO/UV peuvent être reportés (points bleus) sur la courbe établie lors d'une étude précédente menée en 1996 [11] entre l'indice DMSO/UV et la concentration en BaP et sont proches de la droite de corrélation (cf. *Figure 1*). Si les valeurs des huiles régénérées (points rouges) sont insérées de la même façon sur cette Figure, ils se situent très à l'écart de la droite de corrélation. Ceci confirme la bonne corrélation entre les deux méthodes pour les huiles de base neuves mais pas pour les huiles régénérées.

TABLEAU III

Concentration en BaP, % extrait DMSO, indice DMSO/UV pour quatre huiles de base neuves

Échantillon	Raffineurs	BaP (µg/kg)	IP 346 (%)	DMSO/UV (indice)
9651	S	96	1,2	483
9653	S	130	1,4	163
9654	S	48	0,9	608
9657	H	120	1,4	643

## DISCUSSION

Cette étude a mis en évidence que, pour les huiles régénérées testées, un extrait DMSO < 3 % obtenu par la méthode IP 346 ne garantit pas l'absence ou la faible teneur en HAP cancérigènes tels que le BaP. Le constat est identique pour la méthode DMSO/UV qui est inadaptée pour ce type d'huile. Lors de la mise au point de ces deux méthodes, les huiles régénérées ne rentraient pas dans le domaine d'application défini et il semble, d'après les résultats de cette investigation, qu'elles ne puissent pas y être incluses.

Dans un souci de prévention, les huiles régénérées testées avec une teneur en BaP de l'ordre ou supérieure au mg/kg sont à proscrire en cas d'utilisations présentant un risque de contact cutané, même en cas d'extrait IP 346 inférieur à 3 %.

Compte-tenu de la place importante des huiles régénérées sur le marché français, il semble primordial que les acteurs de la prévention (hygiénistes, préventeurs et médecins du travail) aient conscience qu'aucune indication du fournisseur ne permet *a priori* de différencier les huiles régénérées (raffinées ou non) des huiles neuves. Cette étude met en évidence que les méthodes IP 346 et DMSO/UV ne sont pas adaptées à ce type d'huiles et ne doivent donc pas, sans validation, être extrapolées aux huiles régénérées. Par conséquent, un résultat « *extrait < 3% selon la méthode IP 346* » n'est pas une garantie de non cancérigénicité.

Certes, la méthode de dosage du BaP ne permet pas une quantification exhaustive de tous les CMR ou autres agents chimiques dangereux contenus dans l'huile. Cependant, les principaux agents cancérigènes des huiles minérales entières sont les HAP de quatre à six cycles dont le BaP, généralement

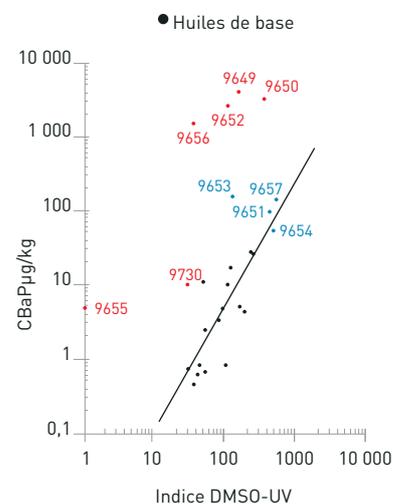
considéré comme leur représentant. À ce titre, son dosage donne une bonne indication sur le potentiel cancérigène de l'huile. Pour ce faire, compte tenu de la complexité des matrices pétrolières, il est important que le laboratoire d'analyse utilise une méthode adaptée aux huiles. Parmi d'autres techniques chromatographiques (Chromatographie en Phase Gazeuse - CPG, Chromatographie en Phase Gazeuse - Spectrométrie de Masse, CPG-SM), la Chromatographie Liquide Haute Performance est largement utilisée dans plusieurs laboratoires pour la détermination des HAP dans l'atmosphère, les produits industriels et les échantillons environnementaux. Mais étant donné le nombre important de substances dans les matrices complexes et de leur faible teneur en BaP (de la ppm à la ppb), peu de méthodes sont suffisamment spécifiques, sensibles et applicables en routine [15]. Huynh *et al.* [18] et Vu-Duc *et al.* [19] se sont intéressés au dosage de plusieurs HAP dans le bitume (application possible aux huiles) et proposent une quantification par CPG-SM (ion trap) après différentes étapes préalables de purification par extraction.

Les quelques huiles régénérées analysées ont des teneurs en BaP très dispersées. Les résultats concernant les huiles 9655 et 9730 indiquent qu'une étape finale de raffinage (traitement spécifique au solvant ou hydrogénation catalytique poussée) permet d'obtenir des huiles de très bonne qualité à faible teneur en BaP. Ceci confirme certaines données présentées par Audibert [10] : un raffinage par extraction à la NMP permet une élimination quasi complète des HAP : pour la fraction huile légère, le taux de BaP chute de 18,4 mg/kg à 3,5 µg/kg et de 7,3 mg/kg à 0,4 µg/kg pour la fraction huile lourde.

Si les résultats présentés permettent d'attirer l'attention sur la problématique des huiles régénérées, le nombre réduit d'échantillons et le manque d'informa-

FIGURE 1

Relation entre l'indice DMSO-UV et la concentration en benzo[a]pyrène d'après [11] avec ajout des résultats de cette étude : huiles de base neuves en bleu et huiles régénérées en rouge



tions sur les procédés de régénération limitent l'interprétation des résultats. Une investigation plus poussée, en multipliant les échantillons par fournisseur et par type de traitement, permettrait d'avoir une meilleure lisibilité et de confirmer que les traitements de raffinage subis par les échantillons 9655 et 9630, respectivement extraction solvant et traitement à l'hydrogène, sont des procédés adaptés à l'élimination des HAP cancérigènes.

Le problème de la classification et de l'étiquetage des produits contenant des huiles minérales régénérées a déjà été évoqué dans une publication concernant les agents de démoulage [20]. Pour des produits recyclés contenant des HAP, la réglementation sur la classification et l'étiquetage des produits de raffinage du pétrole n'est pas applicable car, comme évoqué précédemment, la méthode IP 346 prévue par cette réglementation ne s'applique qu'à des huiles de base neuves. Il est alors nécessaire de prendre en compte le BaP pour classer ces produits. Or, se pose un autre problème, lié cette fois aux réglementations : la présence de BaP dans une préparation conduit au classement de celle-ci comme dangereuse en fonction de seuils spécifiques, en particulier une concentration supérieure ou égale à 0,01 % soit 100 mg/kg de BaP conduit au classement de cette préparation comme cancérigène [21]. Il convient cependant de discerner une préparation qui ne contient que du BaP comme substance dangereuse,

d'une huile minérale pour laquelle le BaP est utilisé comme traceur du risque cancérigène. La différence entre cette valeur seuil pour l'étiquetage cancérigène de mélanges contenant du BaP (100 mg/kg) et la valeur préconisée par l'INRS de 20 - 30 µg/kg pour les huiles de coupe neuves pose problème, d'autant qu'une teneur en BaP de 100 mg/kg n'est jamais atteinte pour des huiles même usagées, ce qui rend cette valeur totalement irréaliste. Accepter cette valeur reviendrait à admettre qu'aucune huile formulée (neuve, usagée ou régénérée) n'est cancérigène. Or, l'application cutanée de certaines huiles de base neuves contenant entre 30 µg/kg et 4 mg/kg de BaP a entraîné la formation de tumeurs chez la souris [22] : le seuil de 100 mg/kg ne semble pas adapté pour les huiles. Rappelons également que les huiles peu ou non raffinées, dont la teneur en BaP est de quelques mg/kg, sont classées cancérigènes groupe 1 par le CIRC.

De façon générale, il semble très compliqué pour un non initié d'avoir des informations sur la réglementation, la classification et l'étiquetage spécifiques sur les produits recyclés. Malgré des tonnages importants, les huiles régénérées, tout comme les huiles usagées dont elles sont issues, ne sont à ce jour pas soumises à la réglementation REACH.

Lorsqu'une exposition (cutanée) ne peut être écartée, l'utilisateur qui voudra mettre en place des mesures de prévention devra être vigilant dans le choix de ses huiles et obtenir les informations lui permettant de faire son choix (FDS, procédé et degré de raffinage, teneur en BaP).

Compte tenu des différences de qualité entre les huiles régénérées, il conviendrait de ne pas toutes ranger dans le tableau de maladies professionnelles 36 bis. Seules les huiles n'ayant subi qu'un traitement sommaire (sans hydrogénation catalytique poussée ni extraction avec un solvant spécifique) y figureraient. En attendant la modification de ce tableau, une information aux Comités régionaux de reconnaissance des maladies professionnelles (CRRMP) devrait être faite.

La pertinence de la méthode IP 346 a déjà fait l'objet de réflexions et de débats. Concernant les huiles de dilution des pneumatiques [23, 24], la Commission du Parlement européen a mis l'accent sur les substances dangereuses et considère le

BaP comme marqueur de l'effet cancérigène, contrairement à la méthode IP 346 qui ne permet pas une discrimination entre les substances cancérigènes et non cancérigènes. Pour ce type d'huile, à la méthode IP 346 jugée insuffisante, des teneurs limites en HAP et spécifiquement en BaP ont été ajoutées. Ainsi, les huiles de dilution ne peuvent pas être mises sur le marché et utilisées pour la production de pneumatique si leur teneur excède l'une des limites suivantes : plus de 1 mg/kg de BaP ou plus de 10 mg/kg de huit HAP (BaP, Benzo(e)pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(j)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Dibenzo(a,h)anthracène) ou plus de 3 % d'extrait avec la méthode de détermination IP 346.

David T Coker *et al.* [25] soulignent que la méthode IP 346 ne permet pas de différencier les espèces cancérigènes des non cancérigènes dans les produits pétroliers. Elle donne une bonne indication de seuil de cancérigénicité adaptée aux huiles de base extraites par des solvants, produites à partir d'huiles brutes paraffiniques, bien corrélée avec les essais sur l'animal [17] mais peut donner des faux positifs pour les huiles de base raffinées par d'autres procédés (huiles provenant de bruts pétroliers naphthéniques raffinées par hydrotraitement). Une différence entre les huiles d'origine paraffinique et les huiles d'origine naphthénique avait aussi été notée lors de la comparaison des méthodes IP 346 et DMSO/UV [11]. Autre défaut de la méthode IP 346 : elle ne peut être utilisée que pour des huiles de base contenant moins de 5 % de substances ayant un point d'ébullition inférieur à 300°C. Barman [26] démontre que, pour les faibles concentrations en HAP (1 % m/m), la méthode IP 346 pouvait conduire à une surestimation des composés polycycliques aromatiques, tandis que pour les concentrations élevées (> 4 % m/m), elle pouvait conduire à une sous-estimation de ces mêmes composés.

Dans le rapport du Concawe [22], parmi les échantillons d'huiles de base neuves, les 26 pour lesquels l'extrait DMSO était supérieur à 3 % (à une exception près) étaient à l'origine d'une tumeur de la peau significative chez l'animal. Parmi les mêmes huiles, il n'y avait pas de limite claire entre les huiles cancérigènes et celles non cancérigènes, celles présentant une teneur en BaP comprise entre 30 µg/kg et 300 µg/kg pouvant se révéler cancérigènes ou non. Par contre, pour tous les échantillons à teneur en BaP inférieure à 30 µg/kg, le

taux de souris avec tumeur était inférieur à 4 % (cette limite de 4 % ayant été considérée par les experts comme valide bien que potentiellement sévère). D'après ces résultats, un seuil en BaP de 30 µg/kg permettrait donc de prévenir un risque potentiel de cancer cutané.

La méthode de dosage du BaP, accompagnée d'une valeur seuil appropriée pourrait être utilisée en complément de la méthode IP 346 pour l'évaluation du potentiel cancérigène des huiles de base neuves, comme c'est le cas pour les huiles de dilution pour les pneumatiques. Quant à la cancérigénicité des huiles non concernées par l'application de la méthode IP 346 (huiles en cours d'utilisation, usagées, régénérées, additivées), elle pourrait être évaluée simplement par le seul dosage du BaP.

## CONCLUSION

La présence sur le marché d'huiles formulées à partir d'huiles de base régénérées est avérée. La qualité de celles-ci semble très variable, alors que toutes les huiles analysées présentent un extrait DMSO < 3 % selon la méthode IP 346, leur teneur en BaP varie de quelques µg/kg (équivalentes sur ce point à des huiles neuves sévèrement raffinées) à quelques mg/kg (équivalentes sur ce point à des huiles moteur usagées) selon qu'elles ont suivi un raffinage « sévère » ou non. Quelle que soit l'huile minérale, neuve ou régénérée, l'utilisateur devrait pouvoir accéder à des informations fiables sur le risque cancérigène de celle-ci (FDS, étiquetage), or celles-ci se révèlent plutôt ambiguës. De plus, les résultats produits dans cette étude tendent à montrer que le champ d'application de la méthode IP 346 ne peut pas être élargi aux huiles régénérées et qu'il existe également certaines limites à son application pour les huiles neuves.

Dans les huiles minérales entières, le risque cancérigène est lié à la présence de HAP. En matière d'exposition professionnelle, dans la mesure où le BaP est généralement considéré comme représentant des HAP cancérigènes, son dosage pourrait apporter un complément d'information à la méthode IP 346 et être utilisé pour évaluer le potentiel cancérigène d'une huile neuve

ou régénérée. La méthode DMSO-UV, même si elle est peu pratiquée, reste utilisable pour les huiles neuves mais n'est pas préconisée ni pour les huiles usagées [11] ni, d'après ces résultats, pour les huiles régénérées.

La divergence des résultats des trois méthodes pour les huiles régénérées et les huiles neuves, un manque de clarté et l'absence de réglementation spécifique pour les huiles régénérées, imposent une réflexion approfondie nourrie par les connaissances actuelles ainsi que par de nouvelles études, suivie de prises de position rationnelles sur l'évaluation du potentiel cancérigène des huiles neuves et régénérées.

Une étude des différents procédés de régénération (avec ou sans raffinage) avec analyse du BaP, dans les huiles avant et après traitement permettrait d'évaluer plus précisément l'efficacité de chacun.

Dans un souci de prévention, et dans l'attente de données supplémentaires sur le sujet et d'une réglementation qui prendrait spécifiquement en compte les huiles régénérées, les organismes de prévention français continueront à utiliser le BaP comme traceur du risque cancérigène pour l'ensemble des huiles de coupe issues de raffineries ou régénérées, avec comme préconisation un seuil en BaP d'environ 20-30 µg/kg

avant usage. Ce seuil, relativement sévère mais techniquement facile à obtenir, permet de garantir, quelle que soit l'utilisation de l'huile, une bonne probabilité de non toxicité, en particulier dans le cas de contacts cutanés et pourrait donc être extrapolé à toutes les utilisations d'huiles, pour lesquelles ce type d'exposition ne peut être écarté.

Pour atteindre cet objectif, il serait souhaitable que la réglementation évolue et recommande la seule utilisation d'huiles raffinées sévères, qu'elles soient neuves ou régénérées.

Reçu le : 17/02/2012

Accepté le : 21/03/2012

### POINTS À RETENIR

- Les teneurs en BaP des huiles régénérées sont très variables et dépendent essentiellement du procédé de traitement (existence ou non d'un raffinage sévère).
- Il est possible d'obtenir des huiles régénérées à très faible teneur en BaP (quelques µg/kg), équivalentes à des huiles neuves sévèrement raffinées, après un traitement avec un solvant adapté ou une hydrogénation catalytique poussée.
- Les méthodes IP 346 et DMSO/UV ne peuvent pas être utilisées dans le cas d'huiles régénérées.
- L'utilisation de la méthode IP 346 dans le cas d'huiles neuves et régénérées et la pertinence des résultats obtenus par cette méthode peuvent être remises en cause.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Décret n° 2009-56 du 15 janvier 2009 révisant et complétant les tableaux de maladies professionnelles annexés au livre IV du Code de la Sécurité sociale (Journal Officiel n° 13 du 16 janvier 2009).
- [2] LAFONTAINE M., *Huiles minérales et cancers cutanés. Approche chimique d'un problème d'hygiène industrielle*, Note Scientifique et technique de l'INRS 17, Décembre 1978.
- [3] Directive du Conseil n°75-439 du 16 juin 1975 concernant l'élimination des huiles usagées et parue au Journal Officiel des communautés européennes le 25 juillet 1975.
- [4] Article L541-38 du code de l'environnement abrogé par Ordonnance n°2010-1579 du 17 décembre 2010 - art. 18.
- [5] Brochure annuelle, « *Lubrifiants 2010* », Centre Professionnel des Lubrifiants.
- [6] *Critical review of existing studies and life cycle analysis on the regeneration and incineration of waste oils*, final report December 2001 – European commission.
- [7] CLONFERO E., NARDINI B., MARCHIORO M., BORDIN A., GABBANI G., *Mutagenicity and contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in used and recycled motor oils*, Mutation Research 368 (1996) 283-291.
- [8] DICKSON J.R., BRINKMAN D.W. AND BLACKBURN G.R., *Evaluation of the dermal carcinogenic potential of Re-refined base stocks using the modified Ames assay, PAC analysis and the 32 P-Postlabeling assay for DNA adduct induction*, Journal of Applied Toxicology, vol 17 (2), 113-117 (1997).
- [9] Rapport ADEME : *La filière huiles usagées bilan de l'année 2009*, août 2010, Eric Lecointre.
- [10] *Les huiles usagées re-raffinage et valorisation énergétique*. François Audibert. Publications de l'Institut français du Pétrole. Editions TechnIP.
- [11] LAFONTAINE M., MORELE Y., *Huiles minérales et méthode DMSO-UV*, ND 2013-162-96, Cahiers de notes documentaires n°162 (1996).
- [12] *Captage et traitement des aérosols de fluides de coupe*, ED 972, guide pratique de ventilation n°6, 2005.
- [13] LAFONTAINE M., DELSAUT P., MORELE Y., *Risques liés à l'utilisation des fluides de coupe*. Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail, 2002, 186, pp. 29-37.
- [14] *R 451 Recommandation du Comité Technique National des industries de la métallurgie : Prévention des risques chimiques causées par les fluides de coupe dans l'activité d'usinage de métaux* (adoptée le 5 octobre 2010).
- [15] CHAMPMARTIN C., SIMON P., DELSAUT PH., DOROTTE M., BIANCHI B., *Routine determination of benzo[a]pyrene at part-per-billion in complex industrial matrices by multidimensional liquid chromatography*, Journal of Chromatography A, 1142 (2007), 164-171.
- [16] IP/92 Determination of polycyclic aromatics in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions – Dimethyl sulphoxide extraction refractive index method. Londres, Institute of Petroleum, 4p.
- [17] ELLISON R.J., SIMPSON B.J., *The use of the dimethyl sulphoxide (DMSO) extract by the IP 346 method as an indicator of the carcinogenicity of lubricant base oils and distillate aromatic extracts*, report no 94/51 CONCAWE, 1994, 38 p.
- [18] HUYNH C.K., VU DUC T., DEYGOUT F., LE COUTALLER P., SURMONT F., *Identification and quantification of PAH in bitumen by GC-ion-trap MS and HPLC-fluorescent detectors*, Polycyclic Aromatic Compounds, 27 (2007), 107-121.
- [19] VU-DUC T., HUYNH C.K., BINET S., *Laboratory generated Bitumen fumes under standardized conditions. Clean-up scheme and ion trap GC-MS analysis of VOC, semi-volatile and particulate PAH and PASH*, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 4 (S1) (2007), 245-248.
- [20] COURTOIS B., SERRE P., *Produits de démolage des bétons, Composition, dangers, mesure de prévention*, Aide mémoire technique ED 6017 (2007), 1-8.
- [21] Règlement (CE) N°1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n°1907/2006 paru au Journal Officiel de l'Union européenne le 31 décembre 2008.
- [22] ELLISON R.J., SIMPSON B.J., *The use of the dimethylsulphoxyde (DMSO) extract by the IP 346 method as an indicator of the carcinogenicity of lubricant base oils and distillate aromatic extracts*, ConcaWE report no 94/51 (1994), 1-38.
- [23] Directive 2005/69/EC of the European parliament and of the council of 16 November 2005 amending for the 27th time council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (polycyclic aromatic in extended oils and tyres), Official Journal of European Union 9.12.2005.
- [24] Décrets, arrêtés, circulaires, Textes généraux, Journal Officiel de la république Française, 9 janvier 2007, texte 42 sur 92.
- [25] COKER D.T., KING A.G., MUMFORD D.L., NESSEL C.S., *Carcinogenic assessment of petroleum products by nuclear magnetic resonance*, Analytical communications, vol 34 (1997), 137-140.
- [26] BARMAN B.N., *Bias in the IP 346 method for polycyclic aromatics in base oils in ASTM D2007 method for hydrocarbon type determination*, Symposium on worldwide perspectives on the manufacture, characterization and application of lubricant base oils, 213th national meeting, American Chemical Society San Francisco (1997).