

A propos de la benzine au plomb¹

I. Problème du remplacement du plomb tétraéthyle par le plomb tétraméthyle

Marc Lob

Zusammenfassung

Die Literatur über bisher mit Tetramethylblei durchgeführte Untersuchungen wurde studiert (Tierversuche, Bestimmung des Bleis in der Atmosphäre und Kontrolle des Bleigehalts in Blut und Urin bei Raffinerie- und Garageangestellten). Das Tetramethylblei ist flüchtiger aber weniger toxisch für das Tier als das Tetraäthylblei – mit Ausnahme des Hundes; die Herstellung, die Mischung mit Benzin und die Verwendung von Methylbenzin bewirken eine Erhöhung des Bleigehaltes der Atmosphäre, ohne jedoch die Gesundheit der Angestellten zu beeinträchtigen.

Résumé

Etude de la littérature concernant les expériences faites jusqu'ici avec le plomb tétraméthyle (expérimentation sur l'animal, détermination du Pb dans l'atmosphère et contrôle de la plombémie et de la plomburie chez les employés de raffineries et de garages). Le plomb tétraméthyle, pourtant plus volatil, s'avère moins toxique que le plomb tétraéthyle pour l'animal, sauf chez le chien; la fabrication, le mélange avec la benzine et l'utilisation de la benzine méthyliée entraînent une augmentation du Pb dans l'atmosphère sans que la santé des employés en soit affectée.

Le 11 avril 1947 le Conseil fédéral décidait d'autoriser en Suisse l'addition de plomb tétraéthyle (PTE) à la benzine. La même année le Département de l'Intérieur nommait une Commission d'experts avec mandat de suivre les conséquences de cette mesure sur la santé de la population et d'édicter les mesures de prévention nécessaires. En 1961 la Commission déposait son rapport [16] d'où il ressort que l'addition de plomb tétraéthyle à la benzine n'avait pas eu jusqu'alors d'effet nocif appréciable, ceci en contradiction de l'opinion pessimiste émise par Zangger dès l'introduction de la benzine éthylée aux USA et en Grande Bretagne. Les prétendus cas d'intoxication publiés entre autre par *Fatzer* [10] n'ont guère résisté à un examen critique.

La Commission fédérale de l'hygiène de l'air a repris, parmi d'autres tâches, celle qui avait été impartie à la Commission de la benzine au plomb.

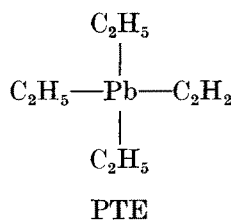
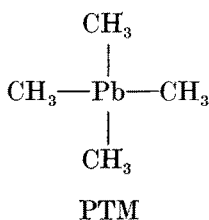
La première partie de ce travail a eu pour objet de déterminer si le remplacement du PTE par le PTM, plus volatil, représentait une aggravation du risque pour les employés des raffineries, les garagistes, les utilisateurs et la communauté en général.

¹ Travail effectué à la demande de la Commission fédérale de l'hygiène de l'air.

Comme on manque actuellement d'expérience en Suisse à ce sujet¹, il nous a paru utile d'analyser la littérature parue jusqu'à ce jour et de donner quelques renseignements obtenus au cours d'un voyage en Angleterre organisé par la Société Esso en octobre 1962.

A. Données chimiques et physiques [4, 15]

Le PTE et le PTM sont tous deux composés d'un atome de plomb lié à 4 radicaux hydrocarbures: éthyle pour le PTE, méthyle pour le PTM.



	PTM	PTE
PE (760 mm Hg)	110°C	200°C
Poids moléc.	267,4	323,5
Contenu en Pb	77,5% en poids	64,06%
Densité à 20°C	1,995	1,650
Point de congél.	- 30,3°C	-130°C
Pression de vapeur (mm Hg)		
à 15°C	17,50	0,167
à 20°C	30	—
à 50°C	100	2,10

On remarquera surtout que le *point d'ébullition du PTM est environ deux fois plus bas que celui du PTE et que la pression de vapeur du PTM à 15° C est environ 100 fois plus élevée.*

La composition du produit fini (que nous appellerons soit méthyle-fluid, soit éthyle-fluid) est donnée dans le tableau suivant (% en poids).

	Moteur (PTM)	Moteur (PTE)	Aviation (PTE)
PTE	—	61,49	61,49
PTM	50,82	—	—
Dibromure d'éthylène	17,86	17,86	35,73
Dichloréthylène	18,81	19,68	—
Toluène	12,45	—	—
Kérosène et impuretés de colorant	0,06	0,97	2,78
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>
% en Pb dans le composé	39,39	39,39	39,39
Contenu en Pb alkylé			
Pour 1 cc. de produit (cc.)	0,402	0,592	0,650
Pour 1 kg. de produit (cc.)	254,7	372,6	372,6
Pression de vapeur à 20° (mm Hg)	67,0	60,0	26,0

¹ Sur préavis de la Commission l'introduction de la benzine au plomb tétraméthyle à été autorisée tout récemment en Suisse, à l'instar de la plupart des pays étrangers.

La teneur en plomb est donc égale dans le méthyle-fluid et dans l'éthyle-fluid.
Le méthyle-fluid s'ajoute à la benzine dans des proportions variables, jusqu'à un maximum admissible.

B. Toxicité du PTM (données de la littérature)

a) Etudes sur l'animal

Kehoe [11] compare la toxicité du PTM et du PTE introduits chez le rat par diverses voies, d'où le tableau suivant :

	PTE	PTM
I.V.	++	+
Sous-cut.	+	++
Per os	+	++
Transcut.	++	(+)
Inhalation	++	+

Selon *Cremer* [5] le PTE injecté chez le rat par voie endoveineuse est rapidement transformé en plomb triéthyle; ce dernier composé serait responsable des effets toxiques; l'utilisation du lactate et l'oxydation du glucose par des extraits de cerveau sont inhibées par le plomb triéthyle (le PTE est insoluble dans l'eau, contrairement à son métabolite trialkylé qui est très soluble). Les microsomes cellulaires du foie convertissent rapidement de PTE en Pb triéthyle beaucoup plus stable et persistant plusieurs jours dans les tissus de l'animal. La concentration du plomb triéthyle dans le cerveau n'est pas élevée en comparaison de celle trouvée dans les autres tissus, mais le cerveau semble particulièrement sensible à l'action toxique du composé. Ni le plomb tétraéthyle ni le plomb triéthyle ne réagissent au BAL ou au versénate. Le plomb diéthyle en revanche réagit au BAL mais pas à l'EDTA.

Le même auteur [7] indique qu'aux doses LD 50 la symptomatologie de l'intoxication aiguë par le PTM et par le PTE est identique chez le rat. Comme le PTE, le PTM est transformé dans le foie en composé trialkylé. *La LD 50 pour le PTM est 7 fois plus élevée que celle du PTE.*

Groupe alkylé	LD 50 (mg/kg)	
	Tétra	Tri
Méthyle	105	25-30
Ethyle	15	11

Cremer et Callaway [8] montrent que le PTM est considérablement moins toxique pour le rat que le PTE; ils expliquent ce résultat par le fait que le PTM ne se décompose que lentement en composé trialkylé. Sur des extraits de cerveau de rat le plomb triméthyle inhibe l'oxydation du glucose, tandis que le PTM se montre à cet égard 100 fois moins actif.

Pour *Vardanis et Quastel* [20] le PTE agirait *directement* sur divers métabolismes du système nerveux central.

Cependant, en répétant les mêmes expériences *Cremer* [6] ne peut confirmer les résultats obtenus par *Vardanis* et *Quastel*.

Springmann et coll. [18] effectuent diverses expériences sur le rat: par voie orale le PTE est six fois plus toxique que le PTM, probablement vu sa facilité de conversion en Pb triéthyle.

Davis et coll. [9] montrent que le PTM et le PTE sont tous deux plus toxiques pour le chien que pour le rat, mais ces études apportent surtout le fait intéressant que le PTM s'avère considérablement plus toxique pour le chien que le PTE (par voie inhalatoire). Il n'y a pas de corrélation évidente entre le taux de plomburie et la période à laquelle apparaissent les premiers signes d'intoxication. La concentration du Pb dans les reins et dans les urines des rats ayant respiré du PTM en comparaison de celle trouvée chez les rats soumis au PTE permet de supposer que les métabolites du PTM peuvent s'accumuler ou être retenus dans les reins.

Castellino et coll. [3] étudiant l'action du méthyle-fluid sur la souris et le cobaye concluent que le produit est doué d'une faible toxicité lorsqu'il est injecté à haute dose par voie sous-cutanée.

Castellino [2] injecte du méthyle-fluid à des cobayes et décèle une augmentation des gamma-globulines et une diminution du rapport albumine-globulines.

Selon *Magistretti et coll.* [14] la distribution du plomb dans les tissus de rats et de cobayes intoxiqués par diverses voies ne varie pas que l'on utilise le PTE ou le PTM.

Enfin selon *Schepers* [17] le PTE administré aux rats par intubation intragastrique provoque des phénomènes irritatifs, le PTM des phénomènes léthargiques. Les deux substances entraînent des lésions significatives dans divers organes.

b) Etudes du plomb dans l'atmosphère ambiante et dans les humeurs de l'être humain

De Tréville et coll. [19] procèdent à diverses investigations au cours de la production du PTE et du PTM: la concentration du Pb dans l'atmosphère est trois fois plus forte avec le PTM qu'avec le PTE, alors que le taux du Pb dans l'urine des employés ne varie presque pas. Il semble donc que l'organisme réagirait moins à l'inhalation du PTM qu'à celle du PTE; on trouve davantage de Pb organique expiré si on inhale du PTM. Il n'y a aucune modification de l'état général ni du sang. Les auteurs donnent les résultats suivants:

	Plomb dans l'urine γ /litre	Plomb dans le sang $\gamma\%$
PTE (50 cas)	90	41
PTM (50 cas)	100	45

Kehoe et coll. [12] font une étude fouillée des répercussions qu'entraîne dans un garage (compagnie de taxi-cabs) le remplacement du PTE par le PTM. Les

conditions d'ambiance sont médiocres (gros trafic, ventilation assez mauvaise). Dans une 1^{re} période (15 jours), l'essence contient 1 partie de PTE pour 2220 parties d'essence; dans une 2^e période (21 jours) la proportion de PTE est augmentée (1 sur 1260 parties); dans la 3^e période (40 jours) on utilise comme additif le PTM, à raison de 1 partie pour 1855 parties d'essence, ce qui correspond à la même teneur en Pb que dans la 2^e période. On observe dans l'atmosphère que la teneur en Pb double dans la 2^e période et qu'elle quadruple presque dans la 3^e. Le rapport entre les concentrations $\frac{\text{Pb inorganique}}{\text{Pb organique}}$ est de 3 à 1 pendant la 1^{re} période, de 5 à 1 pendant la 3^e période. L'excrétion de Pb urinaire et le taux de Pb dans le sang ne varient pas de façon significative au cours des trois périodes. Voici d'ailleurs les résultats obtenus:

Concentrations moyennes en Pb total dans l'air (microgr./m³)

Période I	II		III	
Station pompage	Station pompage	Atmosphère générale	Station pompage	Atmosphère générale
22,59	43,42	34,59	118,26	91,07

Concentrations moyennes de Pb organique, de Pb inorganique et de Pb total dans l'atmosphère à hauteur de visage, aux postes d'essence (microgr./m³).

Période	I	II	III
Pb organique	17,65	28,59	84,01
Pb en particules	6,71	9,88	16,24
Pb organique + Pb en particules	22,59	38,48	100,61

Nous soulignons ici que pendant la 3^e période le Pb organique dans l'atmosphère dépasse le MAC (75 γ /m³).

Dans une seconde série de contrôles *Kehoe et coll.* [13] étudient les effets du PTM dans 2 raffineries (Los Angelès et San Francisco) et dans 3 stations-service (Los Angelès, San Francisco et Bakersfield). Dans les raffineries les plus fortes concentrations de Pb organique dans l'atmosphère existent au moment où l'on ouvre la bouche située à la partie supérieure des tanks contenant le PTM, pour la raccorder aux conduites qui dirigent le produit dans la raffinerie; les taux moyens sont en effet de 163,5 $\mu\text{gr.}/\text{m}^3$ à San Francisco (59 déterminations) et de 103 $\mu\text{gr.}$ à Los Angelès (25 déterminations). On doit noter que les ouvriers ne sont exposés à ces fortes concentrations que pendant un très court laps de temps et portent généralement un masque à circuit fermé. Aux autres postes de travail (stations de mélange de la benzine avec le méthyle-fluide, remplissage des tanks ou des tonneaux avec la benzine méthylée, contrôles en laboratoire) la teneur en Pb de l'atmosphère ne dépasse jamais le MAC.

Les taux de Pb organique observés varient entre 4, 6 et 40 γ/m^3 à San Francisco et entre 6,3 et 39,5 γ/m^3 à Los Angelès.

Dans les stations-service les taux moyens de Pb dans l'atmosphère sont loin d'atteindre le MAC. comme le montrent les résultats suivants (en γ/m^3).

	San Francisco	Los Angelès
Pb total	9,9	4,59
Pb organique	6,71	2,12
Pb inorganique	2,82	2,47

La différence observée est probablement due au fait que les prélèvements ont été faits à Los Angelès en un point plus éloigné du remplissage qu'à San Francisco. Chez les employés des stations-service suivis régulièrement pendant 16 mois les résultats des analyses de Pb dans l'urine et dans le sang ne montrent aucune élévation de la concentration de ce métal, ce que les auteurs interprètent comme étant une preuve que le Pb n'a pas été absorbé en quantité augmentée.

Magistretti et coll. [14] dosent également le plomb métallique dans l'atmosphère d'une station-service où l'on distribue de l'essence alternativement additionnée de PTE et de PTM. Ils n'observent aucune différence appréciable.

C. Renseignements obtenus en Angleterre

Le Dr Barry, médecin chef de l'OCTEL Company m'a renseigné sur les observations qu'il a faites et mis à ma disposition les documents concernant les contrôles préventifs de tout le personnel de l'OCTEL.

Les quelques cas d'intoxication ont toujours été provoqués par des *accidents*. De façon générale les contrôles prophylactiques n'ont jamais montré une augmentation du plomb dans le sang ni dans l'urine, par rapport aux concentrations qui ont été observées avec le PTE. Les frottis sanguins n'ont jamais révélé une augmentation des hématies à granulations basophiles. La recherche des porphyrines ou de l'ALA n'a pas été faite. Cliniquement l'état de santé des employés n'a donné lieu à aucune remarque.

Selon le Dr Barry le contrôle le plus important est celui du Pb urinaire. En moyenne on trouve 50 gamma de Pb par litre. Certains employés ont présenté parfois des taux supérieurs (jusqu'à 200 γ) mais qui se sont normalisés très rapidement. Chez les personnes vivant dans les environs de l'usine le Pb urinaire est de 25 gamma par litre en moyenne.

Dans l'atmosphère de l'usine de Nortwich, lors de la production, les concentrations en Pb ont augmenté lorsqu'on a passé de la fabrication du PTE à celle du PTM. On obtient en moyenne des taux de 0,15 à 0,20 mg/m^3 .

Le Dr Barry confirme les constatations de Kehoe: les concentrations de Pb atmosphérique depuis la fabrication du PTM sont loin d'atteindre celles auxquelles on pouvait s'attendre si l'on prend en considération la volatilité

du produit. Le PTM ne se détecte plus dans l'air à une distance de 50 à 60 cm au-dessus de la bouche du réservoir rempli par le pompiste. Il est moins facilement absorbé par la peau que le PTE (ceci n'est pas dû uniquement au fait que le PTM s'évapore plus facilement, car en recouvrant la peau de façon à empêcher l'évaporation, l'absorption est également plus faible).

Tous les médecins de l'OCTEL et de l'ESSO sont unanimes pour affirmer que le remplacement du PTE par le PTM n'a pas représenté d'accroissement du risque pour les garagistes mais qu'évidemment les mêmes mesures de sécurité s'imposent quel que soit le produit utilisé.

Conclusions

D'après la plupart des expériences effectuées jusqu'ici sur l'animal – et qui bien entendu, ne sauraient être directement applicables à l'être humain – le PTM s'est avéré moins toxique que le PTE. Ces résultats trouveraient leur explication dans le fait que le PTM se transforme plus lentement en composé trialkylé, lui-même probablement responsable, tout au moins en grande partie, des propriétés toxiques des composés tétraalkylés. Seuls Davis et coll. ont montré que chez le chien le PTM est considérablement plus toxique que le PTE; ces auteurs mettent d'autre part en garde contre le crédit accordé à la détermination de la plomburie comme critère d'absorption, tout en reconnaissant que l'expérience n'a pas révélé jusqu'ici que le PTM fût plus toxique que le PTE pour l'être humain.

Il ressort des contrôles de l'atmosphère effectués par *Kehoe et coll.*, de *Tréville et coll.* et par les services médicaux de l'OCTEL Company que la teneur en Pb organique augmente nettement si l'on utilise le PTM; le chiffre le plus élevé dans les garages, aux postes d'essence, atteint $84 \gamma/m^3$; quant au plomb total on en décèle jusqu'à $91 \gamma/m^3$ dans l'atmosphère générale d'un garage employant de la benzine méthylée (alors que le chiffre atteignait $34,6 \gamma/m^3$ avec la benzine éthylée). A Nortwich, au cours de la production du PTM, l'atmosphère contient jusqu'à 200γ de Pb total par mètre cube. Enfin au-dessus des tanks contenant du PTM, au moment du raccord avec les canalisations, on trouve à San Francisco des taux moyens de $163,5 \gamma/m^3$ en Pb organique.

Malgré l'augmentation du Pb inhalé, l'état de santé des employés des raffineries et des garagistes n'a pas varié et les taux de plombémie et de plomburie ne se sont pas modifiés.

Il semble donc, d'après les renseignements que l'on possède jusqu'ici, que le remplacement du PTE par le PTM n'a pas entraîné d'incidents toxiques chez les garagistes et chez les employés des raffineries préposés à la production du PTM ou au mélange du PTM à l'essence.

Il est évident que le PTM pur est une substance dangereuse; dans les

raffineries la production s'opère en circuit fermé; seuls des accidents peuvent survenir et il est facile de mettre au point toutes les mesures de sécurité qui s'imposent.

Quant aux garagistes utilisant de la benzine méthylée, ils doivent faire l'objet d'une surveillance attentive, malgré les expériences très encourageantes qui ont été faites jusqu'ici à l'étranger. Des instructions précises doivent leur être données; il faut recommander de placer les postes d'essence à l'extérieur et d'éviter la station des employés à proximité immédiate du réservoir au moment du remplissage; il est prévu d'autre part de rappeler les directives applicables à la benzine éthylée, en particulier l'interdiction de l'utiliser pour d'autres buts que comme carburant.

Reste pour l'utilisateur et pour la population en général le risque de la pollution atmosphérique par le plomb inorganique provenant des gaz d'échappement. Ce risque ne diffère évidemment pas, que la benzine soit additionnée de PTE ou de PTM, le contenu en Pb étant égal pour les deux produits.

La bibliographie paraîtra à la fin du deuxième article.

Adresse de l'auteur: Dr *Marc Lob*, Privat-docent à la faculté de médecine, Grand-Chêne 8,
Lausanne.