

Dithiocarbamates et sulfure de carbone dans les produits en caoutchouc naturel

Autor(en): **Klein, Bernard / Meier, Pierre**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **91 (2000)**

Heft 2

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981868>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Dithiocarbamates et sulfure de carbone dans les produits en caoutchouc naturel

Bernard Klein et Pierre Meier, Laboratoire cantonal vaudois, Epalinges

Présenté le 28 octobre 1999, accepté le 13 janvier 2000

Introduction

Divers auteurs (1, 2) ont montré que certains objets usuels et agents thérapeutiques en caoutchouc naturel (natural rubber, NR) pouvaient libérer des quantités non négligeables de dithiocarbamates (DTC) ou de ses produits de décomposition (CS_2 et COS). La formation de ces gaz toxiques résulte vraisemblablement de la décomposition des DTC qui sont utilisés depuis le début du siècle comme accélérateurs de vulcanisation lors de la fabrication des objets en caoutchouc naturel (3, 4). Les composés les plus utilisés à cette fin sont les dialkyldithiocarbamates de zinc (ZDAC). Ces produits peuvent être relargués tels quels ou sous forme de sous-produits toxiques, tels le CS_2 ou le COS . Il n'existe toutefois aucune norme légale relative à ces produits. Outre leur usage industriel les dithiocarbamates sont également utilisés depuis longtemps en agriculture. Les valeurs de tolérance pour les résidus de DTC dans les fruits et légumes varient entre 0,05 et 2 mg/kg, exprimées en CS_2 libéré après réduction (5).

La toxicité de ces divers produits est indiscutable (6), et leur présence dans les objets usuels en contact avec les aliments ou l'organisme humain devrait être limitée à des doses toxicologiquement inoffensives.

Le présent travail a pour objectif de déterminer la quantité de DTC et CS_2 libérée par divers objets en matière plastique, soit des objets usuels (tétines et sucettes pour nourrissons, gants de ménage) et des dispositifs médicaux (gants médicaux, préservatifs), ceci dans le but de contribuer à l'élaboration de normes légales limitant la présence de ces additifs potentiellement dangereux.

Partie expérimentale

Echantillons

Les échantillons analysés ont été achetés dans des commerces locaux. Les produits similaires provenant du même fabricant et dont seuls les numéros de lots différents sont reportés dans les tableaux de résultats par des numéros identiques suivis de lettres différentes.

Solvants simulateurs

Les solvants simulateurs sont décrits par le Manuel suisse des denrées alimentaires (7), et correspondent à la norme DIN 53160.

Le solvant simulant la salive est constitué de 4,2 g NaHCO₃, 0,5 g NaCl et 0,2 g Na₂CO₃ pour 1000 ml d'eau. Le solvant simulant la sueur est constitué de 4,5 g NaCl, 0,4 g KCl, 0,3 g Na₂SO₄, 0,4 g NH₄Cl, 3 g d'acide lactique 90 % et 0,2 g d'urée pour 1 000 ml d'eau.

Dosage des dithiocarbamates

Le dosage des DTC a été effectué conformément à la méthode 46/4.2.1 du Manuel suisse des denrées alimentaires (8). En bref, les DTC présents sont décomposés à chaud à l'aide d'une solution réductrice d'étain (II) et libèrent du CS₂ (fig. 1), ainsi que du COS dans certaines conditions (9). Le CS₂ formé est entraîné par un courant d'air et passe au travers d'une solution chromogène éthanolique de Cu (CH₃COO)₂ et de diéthanolamine. Dans cette solution, le CS₂ réagit avec les composés présents pour former un complexe Cu-DTC coloré. La quantité de DTC correspondant au CS₂ libéré est déterminée ensuite par photométrie.

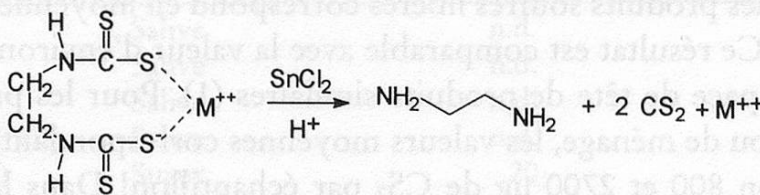


Figure 1 Réduction des dithiocarbamates en CS₂

Dosage du CS₂

La quantité de CS₂ initialement présente dans les échantillons a été dosée comme ci-dessus, mais en remplaçant la solution réductrice par de l'eau distillée.

Dosage de DTC et CS₂ libérables

Le dosage du CS₂ libérable a été effectué selon la méthode décrite ci-dessus sur les échantillons coupés en petits morceaux et transférés dans un ballon bicol. Après adjonction de 100 ml d'eau distillée, le tout a été porté à ébullition durant 30 mi-

nutes. En cas de coloration du réactif chromogène (présence de CS₂ dans l'échantillon), l'absorbance a été mesurée et du réactif frais a été utilisé pour la suite.

Immédiatement après ce premier dosage, la teneur en DTC a été déterminée en ajoutant 150 ml de solution réductrice dans le bicol, puis en portant à nouveau à ébullition durant 30 minutes et en mesurant l'absorbance du réactif chromogène.

Dosage de DTC et CS₂ extraits par trempage

Les tétines et sucettes entières ont été trempées, sans agitation, durant 48 heures à température ambiante dans la solution simulatrice de salive. Les préservatifs et les gants ont été remplis de solution simulatrice de sueur, puis immergés dans un bain-marie à 37 °C durant 4 heures.

Les teneurs en DTC et CS₂ des solutions obtenues ont été déterminées selon la méthode décrite ci-dessus. Les résultats du tableau 2 ont été obtenus en analysant la somme des DTC et du CS₂ présents dans la solution simulatrice.

Dosage du zinc

Le zinc a été dosé directement dans les solutions simulatrices par absorption atomique à flamme à l'aide d'un appareil AAnalyst 800 de Perkin-Elmer.

Résultats et discussion

Nous avons tout d'abord dosé les composés libérés par ébullition des échantillons en milieu aqueux. Un premier entraînement dans l'eau distillée a permis de détecter le CS₂ initialement présent dans les échantillons, puis l'ajout de solution réductrice a permis de détecter les DTC. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1. On peut constater que le DTC est absent des produits en silicone, mais détectable dans tous les produits en caoutchouc naturel. Pour les tétines de nourrissons, la somme des produits soufrés libérés correspond en moyenne à 130 µg de CS₂ par échantillon. Ce résultat est comparable avec la valeur d'environ 2 ppm de COS décelée dans l'espace de tête de produits similaires (1). Pour les préservatifs et les gants médicaux ou de ménage, les valeurs moyennes correspondantes sont respectivement d'environ 800 et 2700 µg de CS₂ par échantillon! Dans la mesure où les DTC ainsi que CS₂ et COS peuvent pénétrer dans l'organisme par voie cutanée ou mucoale, de telles quantités mériteraient d'être évaluées toxicologiquement. A cet égard, on peut même se demander si l'allergie au caoutchouc, bien connue dans les milieux médicaux faisant un large usage de gants jetables, ne doit en réalité pas être attribuée à une réaction au DTC ou à ses produits de décomposition.

Dans le but de déterminer les quantités de DTC et CS₂ libérées dans des conditions réelles, nous avons procédé au trempage des échantillons dans divers solvants simulateurs. Nous avons également dosé le zinc pouvant éventuellement provenir des ZDAC utilisés comme accélérateurs. Reportés dans le tableau 2, les résultats montrent que les quantités cédées par trempage sont relativement faibles pour les préservatifs et les gants médicaux ou de ménage, et que ni DTC ni CS₂ n'ont pu être

Tableau 1
DTC et CS₂ libérables par ébullition en milieu aqueux

<i>Echantillon</i>	<i>CS₂ libéré (µg CS₂/échantillon)</i>	<i>DTC libéré (µg CS₂/échantillon)</i>
Tétine 1 (silicone)	n.d.	n.d.
Tétine 2 (silicone)	n.d.	n.d.
Tétine 3a (NR)	n.d.	80
Tétine 3b (NR)	n.d.	185
Tétine 3b (NR)	n.d.	200
Tétine 3c (NR)	n.d.	185
Tétine 3c (MR)	n.d.	165
Tétine 3d (NR)	15	70
Tétine 3e (NR)	15	80
Tétine 4 (NR)	n.d.	45
Sucette calmante (NR)	n.d.	n.d.
Préservatif 1 (NR)	790	765
Préservatif 2 (NR)	n.d.	40
Préservatif 3 (NR)	10	675
Préservatif 4 (NR)	220	590
Gants 1 (NR)	175	625
Gants 2 (NR)	70	2550
Gants 3 (NR)	130	2240
Gants 4 (NR)	2600	2600

n.d. = non décelé

Tableau 2
DTC et CS₂ et zinc extraits par trempage dans des solvants simulateurs

<i>Echantillon</i>	<i>Solvant simulateur</i>	<i>Somme DTC et CS₂ extraits (µg CS₂/échantillon)</i>	<i>Zinc extrait (µg Zn/échantillon)</i>
Tétine 3d (NR)	Salive	n.d.	1,5
Tétine 3e (NR)	Salive	n.d.	n.d.
Tétine 4 (NR)	Salive	n.d.	1
Sucette calmante (NR)	Salive	n.d.	4,5
Préservatif 1 (NR)	Sueur	20	2000
Préservatif 2 (NR)	Sueur	n.d.	300
Préservatif 3 (NR)	Sueur	20	1600
Préservatif 4 (NR)	Sueur	30	800
Gants 1 (NR)	Sueur	n.d.	1400
Gants 2 (NR)	Sueur	60	4200
Gants 3 (NR)	Sueur	40	8100
Gants 4 (NR)	Sueur	155	3600

n.d. = non décelé

décelés dans les tétines et sucettes. La quantité de zinc extraite de ces articles est également très faible (moyenne d'environ 2 µg par échantillon), mais les valeurs sont beaucoup plus élevées pour les préservatifs et les gants (moyenne globale d'environ 2800 µg par échantillon).

L'ensemble de ces résultats illustre la très forte influence des conditions d'extraction du DTC et du CS₂. En particulier, la composition des solutions de simulation, la température et le temps de trempage sont des facteurs déterminants, qui devraient être soigneusement définis afin de simuler au mieux les conditions d'utilisation réelles des articles analysés. De plus, les contraintes mécaniques de friction et de cisaillement auxquelles sont respectivement soumises les préservatifs et les tétines pour nourrissons devront également être prises en compte, ce qui n'a pas été le cas dans le cadre de cette étude.

Conclusion

Le problème du relargage de produits toxiques par des objets usuels n'est pas nouveau, mais le problème décrit dans le présent travail n'est que peu documenté (9). Il demande cependant une prise de position de la part des toxicologues et des autorités sanitaires. Les normes à édicter dans le domaine des objets usuels et des dispositifs médicaux devraient non seulement prendre en compte le CS₂ et le DTC, mais également le COS comme l'ont montré *Houriet* et *Louvier* (1). Une approche rigoureuse du problème (composition des solutions simulatrices, température et durée de contact, méthodes d'analyse telles que Head-space/GC-MS ou GC-FPD etc.) est souhaitable, afin d'améliorer la justesse des résultats et d'harmoniser leur expression.

Résumé

Le dosage de dithiocarbamate (DTC) et de CS₂ cédés par divers objets usuels et dispositifs médicaux à base de caoutchouc (tétines et sucettes pour nourrissons, gants médicaux et de ménage, préservatifs) a permis de mettre en évidence des quantités parfois importantes de ces composés toxiques, de l'ordre de 2700 µg d'équivalent CS₂ par objet. Le DTC et le CS₂ mis en évidence proviennent probablement des dialkyldithiocarbamates de zinc, couramment utilisés comme accélérateurs de vulcanisation du caoutchouc. Les quantités cédées dépendent fortement des conditions d'extraction, qui devraient être optimisées et normalisées afin de définir des normes légales pour la cession de DTC et de ses produits de dégradation (CS₂ et COS).

Zusammenfassung

Die Analyse von Dithiocarbamaten (DTC) und CS₂, die aus Latexware (Einschlafnuggis, Sauger, Haushalt- und Untersuchungshandschuhe, Kondome) migrieren können, hat gezeigt, dass grössere Mengen dieser Substanzen extrahierbar sind (Mittelwert: 2700 µg pro Einheit, als CS₂ ausgedrückt). DTC und CS₂ haben ihren Ursprung in den Dialkyldithiocarbamaten, die als Vulkanisierungsbeschleuniger in der Latexindustrie verwendet werden. Die Menge von DTC und CS₂, die migrieren kann, ist äusserst stark von den Extraktionsbedingungen abhängig. Die experimentellen Bedingungen müssen optimiert und normalisiert werden, um einen Höchstwert für die Migration von Dithiocarbamaten und ihren Abbauprodukten (CS₂ und COS) feststellen zu können.

Summary «Dithiocarbamates and Carbon Disulfide in Natural Rubber Articles»

The analysis of dithiocarbamate (DTC) and CS₂ leached by various household items and medical devices (teats and baby dummies, household and medical gloves, condoms) revealed important quantities of these toxic compounds, with means as high as 2700 µg expressed in CS₂. DTC and CS₂ probably originate from zinc dialkyldithiocarbamates used as vulcanization accelerants of rubber. The leached quantities are strongly dependent on the extraction conditions, which should be optimized and normalized in order to define legal limits for the leaching of DTC and its degradation products (CS₂ and COS).

Key words

Rubber, Dithiocarbamates, Teats, Condoms, Gloves

Bibliographie

- 1 *Houriet, R. and Lowvler, D.*: Emission of toxic sulfur gases from polymers coming in contact with food products and with infants. *Analisis* **27**, 369–372 (1999).
- 2 *Tinkler, J., Gott, D. and Bootman, J.*: Risk assessment of dithiocarbamate accelerator residues in latex-based medical devices: genotoxicity considerations. *Food Chem. Toxicol.* **36**, 849–866 (1998).
- 3 *Nieuwenhuizen, P.J., Ehlers, A.W., Haasnoot, J.G., Janse, S.R., Reedijk, J. and Baerends, E.J.*: The mechanism of zinc(II)-dithiocarbamate-accelerated vulcanization uncovered; Theoretical and experimental evidence. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 163–168 (1999).
- 4 *Nieuwenhuizen, P.J., Timal, S., Van Veen, J.M., Haasnoot, J.G. and Reedijk, J.*: Homogeneous zinc(II) catalysis in accelerated vulcanization I. Reaction-stage modeling and cross-link formation. *Rubber Chem. Technol.* **71**, 750–765 (1998).
- 5 Ordonnance sur les substance étrangères et les composants du 26 juin 1995, RS 817.021.23. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1995.
- 6 *Frumkin, H.*: Multiple system atrophy following chronic carbon disulfide exposure. *Environmental Health Persp.* **106**, 611–613 (1998).
- 7 Manuel suisse des denrées alimentaires, Chapitre 48, Objets usuels en matières plastiques, méthode 6.1: Examen de la résistance à la salive et à la transpiration de jouets en couleur pour enfants, version du 1.9.1987. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1987.
- 8 Manuel suisse des denrées alimentaires, Chapitre 46, Résidus de pesticides, méthode 4.2.1: Gruppenmethoden für Dithiocarbamate: Kolorimetrische Methode, version de juin 1991. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1991.
- 9 *Schwack, W. and Nyanzi, S.*: Analysis of dithiocarbamate fungicides. Second-derivative UV-spectroscopic determination of CS₂, COS, and thiram (TMTD). *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.* **198**, 3–7 (1994).

Adresse du correspondant: Dr Pierre Meier, Laboratoire cantonal vaudois, Chemin des Boveresses 155, CH-1066 Epalinges, E-mail: pierre.meier@lc.vd.ch