

Caractérisation des émissions de bitume haute résistance au désenrobage (HRD) avec dope d'adhésivité

Simon Aubin
Mélanie Huard
Mélodie Bonin
Charlotte Fortin-Lecomte

RAPPORTS
SCIENTIFIQUES

R-1063

NOS RECHERCHES travaillent pour vous !

Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes;

Assurer la diffusion des connaissances et jouer un rôle de référence scientifique et d'expertise;

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement :

- au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CNESST (preventionautravail.com)
- au bulletin électronique [InfoIRSST](#)

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec
2019
ISBN : 978-2-89797-069-7
ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications
et de la valorisation de la recherche
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca © Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
Juillet 2019

Caractérisation des émissions de bitume haute résistance au désenrobage (HRD) avec dope d'adhésivité

Simon Aubin¹, Mélanie Huard¹,
Mélodie Bonin^{1, 2}, Charlotte Fortin-Lecomte^{1, 2}

¹ IRSST

² Université Laval

Collaborateurs :

Yves Cloutier, Sébastien Gagné, Marielle Carrier
IRSST

RAPPORTS
SCIENTIFIQUES

R-1063



Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document.

En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

Cette publication est disponible en version PDF sur le site Web de l'IRSST.



ÉVALUATION PAR DES PAIRS

Conformément aux politiques de l'IRSST, les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Madame Catherine Lavoie, anciennement de Bitume Québec ainsi que Monsieur Frédéric Noël de Bitume Québec pour avoir fortement contribué à réunir des conditions gagnantes à la réalisation de cette activité de recherche.

Les auteurs remercient également le laboratoire du ministère des Transports, de la Mobilité durable et de l'Électrification des transports du Québec, plus spécifiquement Madame Christine Duchesne et Monsieur Gaétan Leclerc, pour les informations fournies sur les bitumes en utilisation au Québec.

Il est également très important de souligner la collaboration des fabricants de bitume qui ont fourni les échantillons étudiés en laboratoire de même que de l'information-clé permettant l'accès à un lieu de travail pour une campagne de prélèvement sur le terrain. Les auteurs sont également reconnaissants envers Philippe Sarazin, de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), pour sa précieuse aide aux analyses statistiques.

Les auteurs expriment aussi leur gratitude à l'endroit du personnel de l'IRSST ayant contribué de façon importante à cette activité, autant lors de sa préparation initiale (Brigitte Roberge et France Labrèche) que pour les tâches liées au processus expérimental (laboratoire et mécanique) (Lucie Locas, Lucie René, François Gouin et Pierre Drouin ainsi que Loïc Wingert).

SOMMAIRE

Produit de distillation du pétrole, le bitume est chauffé puis mélangé à de la matière minérale broyée (le granulat) pour former l'enrobé bitumineux qui est utilisé pour le pavage de la grande majorité des routes. Les gaz, vapeurs et particules émis lorsque le bitume ou l'enrobé est chauffé sont constitués d'un groupe complexe de composés chimiques réglementés sous le nom de fumées d'asphalte (ou de bitume), notamment dans le [Règlement sur la santé et la sécurité du travail](#) du Québec. Si le bitume démontre un manque d'adhésivité au granulat selon la norme prescrite, une dope d'adhésivité (additif chimique) y est ajoutée. Ce type de bitume, que l'on nommera bitume haute résistance au désenrobage (HRD), est utilisé au Québec depuis environ 15 ans.

Depuis quelques années, des travailleurs du pavage se plaignent de problèmes d'irritation des yeux et du système respiratoire à la suite de l'utilisation de bitume HRD avec ce type d'additif. Cependant, les substances émises lors de la mise en œuvre d'un enrobé avec bitume HRD avec dope d'adhésivité ont fait l'objet de peu d'études. Les deux premiers objectifs de la présente étude étaient de caractériser en laboratoire les fumées émises par un bitume HRD avec additif pour ensuite identifier les composés chimiques spécifiques à ce type de bitume et qui sont soupçonnés irritants ou sensibilisants. Le troisième objectif était de développer une méthode de prélèvement et d'analyse des composés mis en évidence par cette recherche pour évaluation ultérieure en milieu de travail.

Deux approches complémentaires ont été utilisées en laboratoire : un système de génération par espace de tête (*headspace*, HS) couplé à la chromatographie phase gazeuse et spectrométrie de masse (CPG-SM) et un système de génération par réacteur. Trois ensembles bitumes et additifs (dope d'adhésivité), nommés ici S, V et W, ont été retenus pour cette étude sur la base de leur fréquence d'utilisation par le ministère des Transports, de la Mobilité durable et de l'Électrification des transports du Québec.

Les deux approches ont permis d'identifier plusieurs composés contenus dans les émissions produites lors des générations avec additifs seuls, notamment des amines, amides, aminoalcool, glycols et éthers de glycol. Lors des générations de fumées avec bitume, l'approche HS-CPG-SM n'a permis de mettre en lumière qu'un nombre restreint de composés spécifiquement attribuables à la présence de l'additif, soit la pyrazine (S, V et W), l'éthylène glycol (W), le diéthylène glycol (W) et le triéthylène glycol (W).

En se basant sur leur caractère irritant et leur représentativité de l'ensemble des composés identifiés, dix composés ont été évalués systématiquement lors de 74 essais de génération par réacteur, grâce notamment à l'optimisation de la méthode IRSST 363 (Amines dans l'air). Les résultats obtenus ont démontré que la majorité des composés évalués étaient attribuables à la présence d'additif dans les trois bitumes étudiés. Les composés présentant les concentrations les plus élevées lors des générations étaient les suivants : pipérazine (S, V et W), éthylène diamine (S, V et W), éthanolamine (W), diéthanolamine (W) et diéthylène glycol (W). La température de chauffage du bitume dans le réacteur s'est avérée être le principal déterminant des concentrations mesurées. Des échantillons d'air prélevés en centrale d'enrobage, directement au-dessus du réservoir de bitume avec additif (S) à 160-165 °C, ont révélé des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus au laboratoire pour le même bitume,

venant ainsi confirmer la validité des résultats obtenus par l'approche réacteur et ainsi l'atteinte de l'ensemble des objectifs de l'étude.

Cette recherche permet de conclure que la présence des additifs dans le bitume pourrait augmenter le potentiel irritant des fumées d'asphalte. Des évaluations plus poussées en milieu de travail sont cependant requises pour confirmer le niveau d'exposition des travailleurs à ces composés irritants.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	I
SOMMAIRE	III
LISTE DES TABLEAUX	VII
LISTE DES FIGURES.....	IX
LISTE DES ACRONYMES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XI
1. INTRODUCTION	1
1.1 Bitume	1
1.2 Fumées de bitume	1
1.3 Utilisation des additifs « dope d'adhésivité » dans les bitumes et leur effet sur l'exposition professionnelle	2
2. OBJECTIFS DE RECHERCHE	5
3. MÉTHODOLOGIE	7
3.1 Matériaux étudiés	7
3.2 Générations des émissions, prélèvements et analyses	7
3.2.1 Approche par espace de tête.....	7
3.2.2 Approche par réacteur.....	11
3.3 Sélection des composés d'intérêt et comparaison des profils d'émission de fumées.....	16
3.4 Analyses statistiques	17
3.5 Prélèvements à l'usine d'enrobage	17
4. RÉSULTATS ET DISCUSSION - APPROCHE PAR ESPACE DE TÊTE	19
4.1 Identification des composés d'intérêt provenant des additifs.....	19
4.2 Comparaison du bitume ba au bitume b.....	20
4.3 Influence de la température	21
5. RÉSULTATS ET DISCUSSION - APPROCHE PAR RÉACTEUR.....	23
5.1 Identification des composés d'intérêt provenant des additifs.....	23
5.2 Essai de génération avec les bitumes.....	27
5.2.1 Comparaison du bitume ba au bitume b	27
5.2.2 Influence des paramètres de la chambre de prélèvement sur les concentrations de pipérazine.....	35
5.2.3 Mesures du nombre et de la taille des particules	36

6.	CONFIRMATION DES RÉSULTATS OBTENUS AU LABORATOIRE	41
7.	PORTÉE ET LIMITES DE L'ÉTUDE.....	45
8.	CONCLUSION.....	47
	BIBLIOGRAPHIE	49
	ANNEXE A	53
	ANNEXE B	55
	ANNEXE C	57
	ANNEXE D	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Bitumes et additifs correspondants utilisés dans cette étude	7
Tableau 2.	Spécifications instrumentales.....	9
Tableau 3.	Conditions analytiques du HS	10
Tableau 4.	Conditions analytiques du CPG-SM.....	10
Tableau 5.	Paramètres appliqués et autres données des essais de génération par réacteur	13
Tableau 6.	Établissement initial des performances du montage de génération.....	14
Tableau 7.	Méthodes de prélèvement et d'analyse utilisées lors des essais de génération avec réacteur	16
Tableau 8.	Composés les plus abondants identifiés lors de la génération par espace de tête à 170 °C (classés par abondance décroissante).....	19
Tableau 9.	Composés identifiés lors de la génération par réacteur avec additif seul (classés par abondance décroissante).....	24
Tableau 10.	Composés retenus pour la suite des essais de génération	26
Tableau 11.	Composés surveillés lors des générations par réacteur et comparaison avec les valeurs limites d'exposition (VLE).....	34
Tableau 12.	Description du montage de génération par réacteur.....	53
Tableau 13.	Performance des méthodes quantitatives multicomposées.....	55
Tableau 14.	Substances identifiées lors des essais sur l'additif S lors des générations par espace de tête (classées par abondance décroissante).....	57
Tableau 15.	Substances identifiées lors des essais sur l'additif V lors des générations par espace de tête (classées par abondance décroissante).....	58
Tableau 16.	Substances identifiées lors des essais sur l'additif W lors des générations par espace de tête (classées par abondance décroissante).....	59
Tableau 17.	Concentrations mesurées (mg/m ³) de diéthylène glycol lors des générations par réacteur	61
Tableau 18.	Essais blancs par réacteur pour les amines et les aminoalcools.....	61
Tableau 19.	Résultats pour les amines b c. ba pour le bitume S.....	62
Tableau 20.	Résultats pour les amines b c. ba pour le bitume V.....	63
Tableau 21.	Résultats pour les amines b c. ba pour le bitume W.....	64

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Exemple d'une chaussée où le phénomène de désenrobage est observé.	3
Figure 2.	Schéma du montage de génération avec réacteur.	12
Figure 3.	Chromatogrammes superposés, bitume Wba (bleu) et bitume Wb (noir).	20
Figure 4.	Chromatogrammes du bitume W avec additif à 135 °C (bleu), 150 °C (rouge) et 170 °C (noir).	21
Figure 5.	Résultats pour le diéthylène glycol, génération par réacteur pour le bitume Wb par rapport au bitume Wba.	28
Figure 6.	Résultats pour la méthylamine, génération par réacteur.	29
Figure 7.	Résultats pour l'éthanolamine et la diéthanolamine, génération par réacteur.	29
Figure 8.	Résultats pour l'éthylène diamine, génération par réacteur.	30
Figure 9.	Résultats pour la pipérazine, le 1-formylpipérazine et le 1-(2- aminoéthyl)pipérazine, génération par réacteur.	31
Figure 10.	Nombre de particules en fonction de la température de chauffage du bitume.	38
Figure 11.	Taille moyenne des particules en fonction de la température de chauffage du bitume.	39
Figure 12.	Site de prélèvement à l'usine d'enrobage.	41
Figure 13.	Comparaison des résultats d'amines et d'aminoalcools obtenus à l'usine avec ceux du laboratoire pour le bitume Sba 170 °C (n = 8 pour chaque série de données).	42
Figure 14.	Spectre (qualitatif) lumière émise par la lampe utilisée, information provenant du fabricant Osram (Technology and Application – Tungsten Halogen Low Voltage Lamps Photo Optics, 2000).	54

LISTE DES ACRONYMES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a :	Additif
ACGIH® :	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
AEEA :	Aminoéthyléthanolamine
AEPA :	1-(2-aminoéthyl)pipérazine
b :	Bitume sans additif
ba :	Bitume avec additif
CIRC :	Centre international de recherche sur le cancer
Cl-DNS :	Chlorure de dansyle
CNC :	Compteur de particules à noyaux de condensation
CNESST :	Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail
CPG :	Chromatographe phase gazeuse
CPG-DIF :	Chromatographe phase gazeuse, détecteur à ionisation de flamme
CPG-SM :	Chromatographe phase gazeuse, spectromètre de masse
CPL-SM :	Chromatographe phase liquide, spectromètre de masse
CPL-UV :	Chromatographe phase liquide, détecteur ultraviolet
DEG :	Diéthylène glycol
DETA :	Diéthylènetriamine
DEtOHA :	Diéthanolamine
EDA :	Éthylène diamine
IE :	Impact électronique
ECHA :	Agence européenne des produits chimiques
EDMPino :	Diméthyléther pinosylvine
EPA :	United States Environmental Protection Agency
EtOHA :	Éthanolamine
eV :	Électron volt
FPA :	1-formylpipérazine
FV :	Fibre de verre
GESTIS :	Système d'information sur les substances dangereuses de l'Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA)
HMP :	Hydroxyméthylepipéridine
HRD :	Haute résistance au désenrobage
HS :	Espace de tête (<i>headspace</i>)
HSDB :	<i>Hazardous substances data bank</i>
H ₂ SO ₄ :	Acide sulfurique
IC :	Intervalle de confiance

IFA :	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance - Allemagne)
INRS :	Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des maladies professionnelles et des accidents du travail (France)
LD :	Limite de détection
MA :	Méthylamine
MTMDET :	Ministère des Transports, de la Mobilité durable et de l'Électrification des transports du Québec
m/z :	Masse sur charge
NIH :	National Institutes of Health
NIST :	National Institute of Standards and Technology
NIOSH :	National Institute for Occupational Safety and Health
PA :	Pipérazine
PG :	Performance grade
PTFE :	Polytétrafluoroéthylène
Reptox :	Répertoire toxicologique - CNESST
SCIAN :	Système de classification des industries de l'Amérique du Nord
SM :	Spectromètre de masse
SMPS :	Spectromètre de mesure du diamètre de mobilité électrique
T :	Température
Tétra EGBE :	Éther monobutylique du tétraéthylène glycol
TLV® :	Threshold limit value (ACGIH®)
VLE :	Valeur limite d'exposition
VTM :	Véhicule transfert motorisé

1. INTRODUCTION

1.1 Bitume

Le bitume provient de la distillation du pétrole, dont il est une des dernières fractions résiduelles, c'est-à-dire une des moins volatiles. À température normale, il s'agit d'un liquide très visqueux, quasi solide, possédant des propriétés structurales d'intérêt. À travers le monde, le bitume est utilisé principalement dans deux secteurs de la construction : la couverture de bâtiments (toiture) et le pavage routier. Le présent rapport ne porte que sur le bitume utilisé pour le pavage routier, lorsqu'il est chauffé pour le rendre suffisamment liquide et ensuite mélangé à de la matière solide minérale broyée (le granulât), en proportion de 5 % bitume et de 95 % granulât. Ce mélange forme l'enrobé bitumineux (Bitume Québec, 2008), aussi appelé asphalte, qui sera appliqué sur une chaussée. Le bitume joue un rôle de liant et confère le caractère viscoélastique à l'enrobé en raison de ses propriétés physiques. Cela permet à l'enrobé d'atteindre le degré de performance exigé par le passage de véhicules sous toutes sortes de contraintes, incluant celles liées au climat.

Différents enrobés sont appliqués sur les routes. On peut les classer, de façon générale, en deux types selon leur température de mise en œuvre : 1° enrobés tièdes (<135 °C) et 2° les enrobés chauds (135–170 °C). Le présent rapport concerne seulement les enrobés chauds.

1.2 Fumées de bitume

Même si le bitume est quasi solide à température normale, les températures de mise en œuvre permettent l'évaporation de ses composants les plus volatils comme les hydrocarbures aliphatiques et monoaromatiques, ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) « classiques » et hétérocycles (Vu-Duc *et al.*, 2007, Gasthauer *et al.*, 2007). Les vapeurs émises, au contact avec l'air environnant à plus basse température, se condensent en fumée dont les particules sont de très faible diamètre. Il est à noter qu'une proportion variable des vapeurs générées en zone chaude demeure sous forme de vapeur même en zone de plus faible température. Cette proportion est fonction de plusieurs facteurs comme la composition et la température du bitume ainsi que des variables environnementales telles que la température et les mouvements d'air. Pour les fins de ce rapport, et en raison de ce caractère semi-volatil, le terme fumées de bitume sera utilisé pour désigner l'ensemble des substances émises sous forme de particules ou de vapeur à la suite du chauffage d'enrobés bitumineux. Il convient à ce stade-ci de préciser que les expressions fumées d'asphalte et fumées de bitume désignent exactement la même chose. Cette désignation de *fumées* est conforme à celle du Répertoire toxicologique de la Commission de la santé et de la sécurité du travail¹ (Reptox) (CSST, 2011) même si, de prime abord, le terme *fumées*, dans un contexte d'hygiène du travail, exige que celles-ci soient composées exclusivement d'une phase particulaire (Dufresne, A., Dion, C. et Perreault, G. et Dion, 2004). Les fumées de bitume constituent donc un groupe de substances chimiques complexes notamment considéré comme un contaminant de l'air dans la plupart des réglementations de santé au travail à travers le monde (IFA, 2018).

¹ Depuis le 1^{er} janvier 2016, la CSST est devenue la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail (CNESST).

Les fumées d'asphalte peuvent être absorbées par les voies respiratoires et par la peau. Les effets aigus rapportés dans la littérature sont l'irritation des voies respiratoires supérieures, des yeux et de la peau, s'accompagnant de symptômes non spécifiques tels la toux, l'enrouement, les démangeaisons, les larmoiements, les maux de tête, les nausées et les étourdissements (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail, 2013). Les effets rapportés à la suite d'une exposition répétée (effets subaigus ou chroniques) sont variés : la dermatite allergique de contact, une photosensibilité induite par l'interaction entre les fumées et le rayonnement solaire, l'asthme, la broncho-pneumopathie chronique obstructive et possiblement le cancer (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail, 2013). Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classait récemment les émissions de bitume lors des opérations de pavage comme étant possiblement cancérigènes pour l'homme – agent du groupe 2B (Centre international de recherche sur le cancer, 2013). D'autres signes et symptômes non spécifiques sont aussi rapportés, dont une augmentation des marqueurs d'inflammation pulmonaire, de la dermatose, des douleurs gastriques, une perte d'appétit et de la fatigue (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail, 2013; CSST, 2011).

Les quantités d'enrobés utilisées au Québec atteignaient presque la dizaine de millions de tonnes en 2009, ce qui, avec une proportion de bitume d'environ 5 % dans l'enrobé, correspond à une utilisation annuelle de 450 000 tonnes de bitume de tout type (Bitume Québec, 2010). Des statistiques plus récentes (de 2011 à 2013) du ministère des Transports, de la Mobilité durable et de l'Électrification des transports (MTMDET) du Québec, le plus important utilisateur d'enrobés du Québec, indiquent une utilisation annuelle moyenne d'environ quatre millions de tonnes d'enrobés. Selon les données de Statistique Canada obtenues pour l'industrie «Construction de routes, de rues et de ponts» - SCIAN 2373 (professions choisies), plus de 3 000 travailleurs occupaient en 2006 une profession susceptible de les exposer aux fumées de bitume au Québec.

1.3 Utilisation des additifs « dope d'adhésivité » dans les bitumes et leur effet sur l'exposition professionnelle

Il est rare que le bitume disponible à la sortie de la raffinerie de pétrole possède les propriétés rhéologiques permettant son utilisation directe dans un enrobé. L'entreprise spécialisée en production de bitume doit en modifier la composition par l'ajout de différents additifs dans le but d'élargir la plage de température de service, mais aussi d'obtenir un enrobé qui sera plus facilement mis en œuvre (diminution de la viscosité) ou d'augmenter sa résistance au désenrobage. Le désenrobage est le phénomène par lequel le bitume de l'enrobé n'adhère plus au granulat, permettant ainsi au granulat de se détacher de la chaussée, causant une usure prématurée de celle-ci. Le désenrobage est lié aux propriétés de surface du granulat qui réduisent son adhésion au bitume comme en témoigne la figure 1. Un bitume qui respecte le critère d'adhésivité de la norme LC-25-009 – Résistance au désenrobage du MTMDET du Québec porte l'appellation « haute résistance au désenrobage », ou HRD. Pour qu'un bitume respecte cette norme, un additif nommé « dope d'adhésivité » peut y être ajouté. La majorité des dopes d'adhésivité utilisées au Québec, répertoriées lors de la présente étude, consiste principalement en un mélange de polyamines, un groupe complexe de composés organiques à courte et longue chaînes de carbone et contenant au moins une fonction amine (-NH-). Ce type d'additif est présent dans le bitume dans une proportion de 0,25-1 % de son poids. L'odeur d'un bitume HRD avec dope d'adhésivité est généralement très caractéristique et différente de celle

d'un bitume qui n'en contient pas. Le MTMDET du Québec, qui encadre les normes et tous les travaux de pavage sous sa juridiction, constate que les bitumes HRD avec dope d'adhésivité sont de plus en plus utilisés depuis les années 2000 (Duchesne et Leclerc, ministère des Transports, de la Mobilité durable et de l'Électrification des transports du Québec, communication personnelle, 6 décembre 2013).



Figure 1. Exemple d'une chaussée où le phénomène de désenrobage est observé.

Au Québec, depuis une dizaine d'années, les équipes du réseau de santé publique en santé au travail (RSPSAT) rapportent des plaintes de travailleurs à propos de divers problèmes de santé lorsque le bitume HRD avec dope d'adhésivité est en utilisation. Ces plaintes concernent des problèmes d'irritation des muqueuses (voies respiratoires et yeux) ainsi que des maux de tête, des nausées, des étourdissements, des vomissements et des rougeurs. Quelques hypothèses ont été avancées par les intervenants en santé au travail sur un lien potentiel entre les symptômes observés et l'utilisation de bitume HRD, mais puisqu'aucune méthode de mesure spécifique aux substances liées à des additifs polyamines n'était disponible, ces hypothèses n'ont jamais pu être vérifiées.

Des études (Levin, J. O., Andersson et Hallgren, 1994) (Heikkilä, Riala, Hämeilä, Nykyri et Pfäffli, 2002) mesurant des composés de la famille des amines dans un contexte de pavage utilisant du bitume avec polyamines ont déjà été réalisées en Scandinavie et la plupart des résultats étaient sous la limite de détection de la méthode analytique. Ces études comportaient certaines limites, car les composés ciblés pour prélèvement dans l'air n'étaient pas nécessairement ceux émis lors du procédé. Des études de génération de fumées de bitume en laboratoire ont publié la composition chimique exhaustive des fumées sans toutefois inclure le volet des additifs (Binet *et al.*, 2002; Brandt et de Groot, 1999; Ekstrom, Kriech, Bowen,

Johnson et Breuer, 2001; Kitto *et al.*, 1997; Kriech *et al.*, 2007). Une revue de la littérature exhaustive sur les fumées de bitume (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail, 2013) souligne que peu de connaissances sont disponibles sur les effets des additifs sur le risque sanitaire.

En résumé, la composition des fumées émises par le bitume HRD avec dope d'adhésivité lors de sa mise en œuvre n'est pas bien connue. Cela ne permet pas de savoir si ce type de bitume est susceptible de provoquer plus de problèmes de santé chez les travailleurs que le bitume sans dope d'adhésivité. Afin de mieux connaître le contenu de ces émissions, une caractérisation des fumées doit être effectuée. Compte tenu de la complexité de l'ensemble des facteurs influençant l'exposition des travailleurs (vents, température, ensoleillement, lieu du pavage, contribution des gaz d'échappement des moteurs diesels de la machinerie, etc.), une étude en milieu contrôlé, c'est-à-dire en laboratoire, est préconisée. La présente étude porte donc sur une caractérisation qualitative des fumées de bitume de façon à mettre en évidence la contribution de l'additif dope d'adhésivité dans les émissions de fumées. Après quoi, une nouvelle méthode d'analyse spécifique aux substances ciblées pourra être développée. Celle-ci devra permettre, dans le cadre de recherches ultérieures, de déterminer le niveau d'exposition des travailleurs aux substances auxquelles ils sont exposés, afin de pouvoir apprécier les risques potentiels pour la santé reliés à l'utilisation de bitume HRD avec dope d'adhésivité.

2. OBJECTIFS DE RECHERCHE

Les objectifs de cette recherche sont de :

1. Caractériser les fumées émises, à la température de mise en œuvre, par un bitume HRD avec dope d'adhésivité et par un bitume sans dope d'adhésivité;
2. Comparer les profils d'émission obtenus lors de la caractérisation des deux types de bitume et d'identifier les substances chimiques soupçonnées irritantes ou sensibilisantes spécifiques au bitume HRD avec dope d'adhésivité;
3. Développer une méthodologie pertinente de prélèvement dans l'air et d'analyse en laboratoire pour les substances identifiées.

3. MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux étudiés

Trois ensembles de matériaux ont été sélectionnés parmi une gamme obtenue des fabricants de bitume situés au Québec. Ces trois ensembles provenaient de trois fabricants de bitume différents. La sélection était basée sur la fréquence d'utilisation en 2015 des différents grades de chaussée (*performance grade*, PG) par le MTMDET du Québec, le plus important utilisateur de bitume au Québec. Le tableau 1 présente les ensembles de matériaux sélectionnés, leur désignation dépersonnalisée et leur grade PG.

Tableau 1. Bitumes et additifs correspondants utilisés dans cette étude

Grade PG	Code identifiant	Matériaux soumis aux essais*	% utilisation par MTMDET**
58-34	S	Sba, Sb, Sa	42
64-34	V	Vba, Vb, Va	38
70-28	W	Wba, Wb, Wa	10

* ba = bitume avec additif, b = bitume sans additif, a = additif seul ** données de 2015

3.2 Générations des émissions, prélèvements et analyses

Deux approches différentes de générations de fumées de bitume ont été retenues au laboratoire : espace de tête et réacteur. Leur principe de fonctionnement et leur mode de prélèvement et d'analyse sont présentés dans les sous-sections suivantes.

3.2.1 Approche par espace de tête

L'approche par espace de tête (*headspace*, HS) est une technique d'introduction de l'échantillon propre à la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Elle consiste à chauffer un produit dans un contenant hermétique et de prélever un échantillon des vapeurs à l'intérieur du contenant (l'espace de tête) pour analyse subséquente par CPG.

Les analyses ont été effectuées avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CPG-SM) en mode qualitatif. Cet instrument isole (ou sépare) totalement ou en partie les composés du mélange généré et permet d'obtenir un spectrogramme qui est caractéristique à chaque produit. Les spectrogrammes des composés inconnus retrouvés dans les échantillons ont été comparés pour identification à une bibliothèque (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (IE)) contenant plus de 150 000 spectrogrammes de référence.

Comme mentionné en introduction, les substances en phase vapeur comptent parfois pour plus de la moitié des fumées d'asphalte, ce qui explique la pertinence de l'utilisation du HS. Le contrôle du chauffage du matériau soumis à l'essai est très facile à exécuter, et l'introduction de l'échantillon gazeux dans l'instrument de dosage (CPG-SM) se fait sans média de prélèvement

intermédiaire. Ces avantages, en plus des capacités analytiques du CPG-SM pour identifier les composés inconnus, sont toutefois accompagnés de certaines limites. En effet, seuls les composés organiques volatils sous forme de vapeur peuvent être introduits efficacement dans le CPG-SM. De plus, les composés ayant une température d'ébullition inférieure à 25 °C, soit les gaz, ne peuvent pas être détectés avec le type de configuration de l'instrument disponible pour l'étude. Finalement, certaines familles de composés comme les amines, en particulier les amines primaires ou à faible poids moléculaire, donnent un signal faible sur ce type d'instrument (Kataoka, Yamamoto et Narimatsu, 2000).

Avant chaque série d'analyses, des blancs d'instruments étaient réalisés afin d'évaluer l'absence de contamination dans l'instrument.

3.2.1.1 Réactifs, matériels et instrumentations

Les principales spécifications du système HS-CPG-SM et de ses différents logiciels utilisés pour l'interprétation des données sont présentées au tableau 2.

Tableau 2. Spécifications instrumentales

Description et spécifications HS	
Marque	CTC Analytics AG
Modèle	PAL System, Combi PAL
Seringue	2500 µL
Module	Espace de tête
Description et spécifications CPG-SM	
Marque	Agilent Technologies
Modèle	CPG7890B-M5977A
Type d'injecteur	Avec/sans division
Description et spécifications des logiciels d'interprétation de données pour SM	
MassHunter	Système d'acquisition et d'analyse de données de spectrométrie de masse
MSD ChemStation	Système d'analyse de données de spectrométrie de masse
NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (EI)	Bibliothèque de plus de 150 000 spectrogrammes de référence

3.2.1.2 Paramètres et conditions

Pour chaque essai en espace de tête, environ 0,25 g de bitume était inséré dans une fiole de 10 mL avec septum de silicone et de polytétrafluoréthylène (PTFE) résistant aux hautes températures, qui contenait préalablement 7 g de billes de verre de 3 mm de diamètre. Les billes de verre augmentent la surface de bitume en contact avec l'air, et favorisent la présence des composés organiques volatils dans l'espace de tête (Lange et Stroup-Gardiner, 2005). Pour transférer le bitume à soumettre à un essai, celui-ci était chauffé dans son contenant métallique initial pendant environ une heure sur une plaque chauffante jusqu'à ce qu'il soit à une température d'environ 100 °C, mesurée avec un thermomètre infrarouge. Après agitation sommaire, quelques grammes étaient transférés sur une nacelle gravimétrique à l'aide d'un bâtonnet de bois et le tout était ensuite mis au congélateur. Une fois le bitume devenu solide, des morceaux pouvaient être détachés pour obtenir la masse requise pour l'essai. Chaque essai consistait en une analyse HS-CPG-SM réalisée selon les paramètres instrumentaux présentés aux tableaux 3 et 4 dans lesquels le seul paramètre modifiable est la température de chauffage qui pouvait être de 135, 150 ou 170 °C.

Tableau 3. Conditions analytiques du HS

Paramètre	Description
Volume d'injection	500 µL
Débit colonne	2 mL/min
Température d'incubation	135, 150 ou 170 °C
Temps d'incubation	3600 s
Temps d'agitation	30 s, suivi de 5 s de pause (répété durant l'incubation)

Tableau 4. Conditions analytiques du CPG-SM

Paramètre	Description
Colonne	Capillaire d'une longueur de 30 m et d'un diamètre de 0,25 mm, phase 0,25 µm, de composition phényle (5 %) diméthylpolysiloxane (95 %)
Débit de la colonne	2 mL/min
Température	Injecteur : 250 °C Four : 40 °C durant 2 min; rampe 3 °C/min jusqu'à 70 °C; maintien 5 min; rampe 10 °C/min jusqu'à 300 °C; maintien 2 min. Ligne de transfert : 300 °C Source : 230 °C Quadripôle : 150 °C
Type d'injection	Injection avec division 10 pour 1
Gaz porteur	Hélium, débit constant
Paramètre du scan	30 à 550 unités m/z
Impact électronique	70 eV

3.2.1.3 Identification des substances inconnues

La composition des fumées de bitume est complexe et peut contenir des centaines de composés chimiques de différentes familles. La démarche d'identification reliée à l'approche par espace de tête s'effectuait en trois étapes. La première consistait à identifier les composés présents dans l'additif seulement. En second lieu, une comparaison des profils chromatographiques obtenus pour le bitume avec additif (ba) et pour le bitume sans additif (b) a été effectuée afin de déterminer les différences entre leurs émissions et ainsi d'identifier les composés attribuables à l'additif. Afin de simplifier la présentation des résultats et de la discussion, cette comparaison est désignée *ba par rapport à b* (voir codification présentée au tableau 1) dans le présent rapport. Finalement, pour valider de façon plus rigoureuse l'étape 2, une recherche par fragments spécifiques aux composés identifiés à l'étape 1 a été réalisée sur

les chromatogrammes résultant des générations avec bitumes ba. Ce dernier processus permettait l'identification des composés qui pouvaient potentiellement être dissimulés parmi le bruit de fond produit par les nombreux hydrocarbures présents.

L'identification des composés par SM a été effectuée en utilisant la bibliothèque NIST (tableau 2). Ce logiciel attribuait une note sur 1000 pour qualifier la similitude entre le spectrogramme de la substance inconnue et celui de la bibliothèque de référence. Pour les besoins de cette étude, ces valeurs ont été regroupées en quatre niveaux de confiance : très haut (supérieur à 950), haut (entre 900 et 950), moyen (entre 750 et 900) et faible (inférieur à 750). Un niveau « très haut » signifie qu'il n'existe pratiquement aucun doute sur l'identification du composé par la méthode utilisée. Une validation visuelle supplémentaire a été effectuée de façon à éviter toute identification aberrante qui aurait pu être attribuable au logiciel.

3.2.2 Approche par réacteur

Un montage de génération par réacteur a été conçu au laboratoire. Basé sur celui de (Binet *et al.*, 2002), il permettait de contrôler différents paramètres et conditions régissant l'émission de fumées de bitume et ainsi de pouvoir étudier leurs effets sur les émissions. Le montage utilisé permettait de suivre, tout au long des essais de génération qui durait 120 minutes, les paramètres environnementaux (température du bitume, température et humidité de l'air prélevé et source de lumière), ainsi que des mesures directes ou instantanées comme celles des concentrations en nombre de particules ou intégrées (substances chimiques) des émissions générées.

3.2.2.1 Montage de génération

Le schéma du montage est présenté à la figure 2. Le montage générait les fumées en chauffant, à l'aide d'un bain d'huile thermostaté, un bitume mélangé avec des billes de verre. Il permettait d'agiter ce mélange pendant toute la durée de l'essai, de façon à augmenter la surface de contact avec l'air. Les fumées ainsi produites étaient entraînées par un débit d'air contrôlé jusqu'à une chambre de mélange où s'effectuaient les mesures et les prélèvements. Un module de contrôle d'humidité relative et de température de l'air permettait de contrôler les conditions à l'intérieur de la chambre. Une lampe installée au bas de la chambre permettait de soumettre les fumées dans la chambre à un rayonnement lumineux. Cette lampe était ventilée indépendamment et placée en aval de la chambre de façon à évacuer la chaleur qu'elle générait et refroidir les éléments la supportant. Les détails sur le matériel et l'instrumentation utilisés dans ce montage sont présentés à l'annexe A.

Pour transférer le bitume à soumettre à un essai (30 g), la procédure décrite à la sous-section 3.2.1.2 était appliquée à la différence que le transfert se faisait dans une nacelle prépesée avec une seringue de 30 mL dont l'orifice avait été agrandi. Une fois la masse confirmée, le bitume était transféré directement dans le réacteur.

Le tableau 5 présente les différents paramètres mesurés lors des essais de génération. Pour chaque essai de génération, les paramètres étaient enregistrés à intervalle régulier et réajustés au besoin afin de maintenir les conditions expérimentales stables.

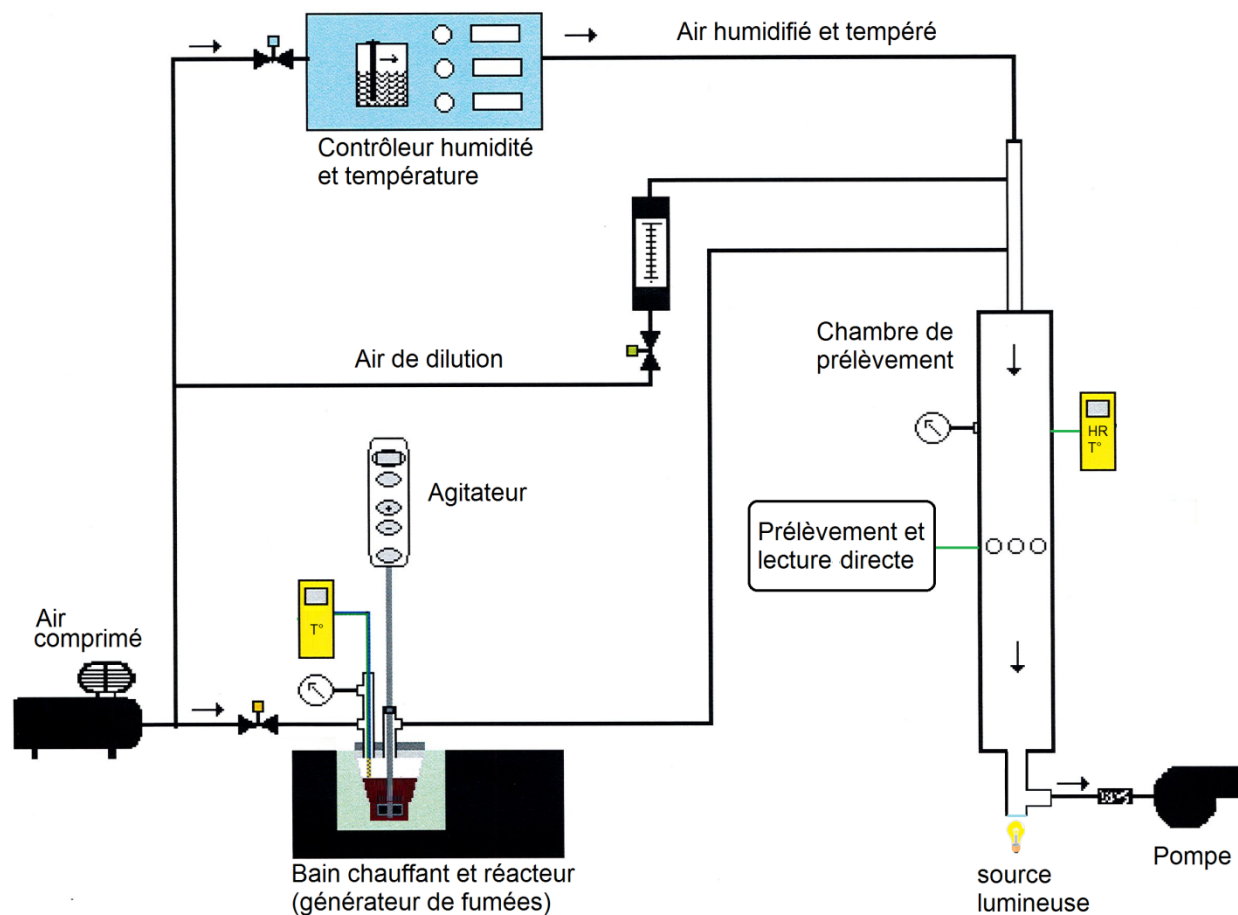


Figure 2. Schéma du montage de génération avec réacteur.

Tableau 5. Paramètres appliqués et autres données des essais de génération par réacteur

Paramètre ou donnée	Valeur appliquée
Masse de bitume (g)	30
Masse d'additif - essai sur additif seul (g)	3
Masse de billes de verre (g)	50
Vitesse d'agitation (tr/min)	200
Température de l'air (°C)	22 ou 33
Température du bitume (°C)	135 ou 170
Humidité absolue de la chambre (g H ₂ O/m ³)	4 ou 17
Voltage de la lampe (V)	10
Éclairage de la chambre (lux)	800
Débit total dans la chambre (L/min)	16
Temps de résidence dans la chambre approx. (s)	10

Pour un essai donné, le réacteur contenant le bitume et les billes de verre était chauffé jusqu'à ce que sa viscosité permette le début de l'agitation. Une fois la température d'essai atteinte (135 ou 170 °C), l'agitation et le chauffage étaient maintenus pendant une heure en laissant les émissions s'évacuer directement en dehors du système sans passer par la chambre de prélèvement. Une fois cette étape terminée, l'essai de génération à l'aide du système complet était démarré.

Les performances de base du montage ont été évaluées en répétant plusieurs essais pour un bitume PG58-28 non ciblé par la présente étude. Les performances obtenues en matière de variabilité sont présentées au tableau 6. Le système de génération a été jugé adéquat pour les besoins des essais de génération de la présente étude.

Tableau 6. Établissement initial des performances du montage de génération

Mesure	Intervalle mesuré	Coefficient de variance
Particules totales (IRSST 48)	6,4 à 20 mg/m ³ Interessais	< 5 %
Température du bitume	170°C Intratest (120 min)	< 1 %
Humidité relative de la chambre	12 à 23 %	≤ 4 %
Température de la chambre	22 à 33 °C	≤ 2 %

3.2.2.2 Méthodes de prélèvement et d'analyse

Un spectromètre de mesure du diamètre de mobilité électrique (SMPS NanoScan 3910, TSI) a été utilisé pour mesurer en temps réel le nombre de particules et leur distribution granulométrique. Les mesures étaient effectuées pendant les essais de génération à raison d'un balayage par minute pour les particules de taille 10 à 420 nm (diamètre de mobilité électrique²). Le choix de cet instrument était justifié par la faible taille des particules présentes dans les fumées de bitume (Freund, Zuckerman, Baum et Milek, 2012; Herrick, McClean, Meeker, Zwack et Hanley, 2007).

Les méthodes de prélèvement et d'analyse des émissions générées par le montage réacteur sont résumées au tableau 7. Les méthodes utilisées se divisaient en deux groupes : méthodes de dépistage (semi-quantitatives) et méthodes quantitatives. Les méthodes de dépistage utilisées lors des générations préliminaires permettaient de déterminer semi-quantitativement la présence ou l'absence de certains composés chimiques dans les émissions. Elles permettaient de mettre l'accent sur un groupe plus restreint de composés sans pour autant nuire à l'atteinte des objectifs de l'étude. Une telle utilisation des méthodes de dépistage explique leur niveau parfois faible de validation analytique présentée au tableau 7. Les méthodes quantitatives utilisées lors des essais de génération ultérieurs assuraient le monitoring des composés sélectionnés. Les deux principales méthodes quantitatives utilisées étaient la méthode NIOSH 5523 (diéthylène glycol) et la méthode IRSST 363 modifiée (amines et aminoalcools). Cette dernière a été optimisée afin de répondre à un des objectifs de la présente étude qui était de mettre au point une méthode permettant d'évaluer certains composés spécifiques à la dope d'adhésivité dans les fumées de bitume. La méthode IRSST 363, développée pour l'évaluation d'une série d'amines et d' aminoalcools (Fournier, Ostiguy, Lesage et Van Tra, 2007), était une méthode idéale pour prélever les amines secondaires ciblées dans cette étude en raison de sa capacité à capter, grâce à un filtre imprégné, les phases vapeur et particulaire des amines. De

² Le diamètre de mobilité électrique se définit comme le diamètre d'une sphère de densité unitaire se déplaçant à la même vitesse de migration dans un champ électrique que la particule d'intérêt.

plus, la spécificité et la sensibilité que permet l'emploi du réactif chlorure de dansyle et de la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CPL-SM) lui procurent un avantage indéniable étant donné les faibles niveaux de concentration attendus dans une atmosphère très complexe de fumées de bitume. Les quelques études publiées ayant évalué l'exposition aux amines dans un contexte de pavage utilisaient le réactif naphthylthioisocyanate (NIT) avec la chromatographie liquide couplée à la détection ultraviolette (CPL-UV), une méthode offrant moins de polyvalence en ce qui a trait à l'identification d'inconnus et de sensibilité (Levin, J. O. *et al.*, 1994). Le détail des performances des méthodes quantitatives pour chaque composé analysé est présenté à l'annexe B.

Les prélèvements d'air ont été effectués avec des pompes SKC PCXR4 et PCR7 (1-5 L/min) et Gilian LFS-113DC (0,05 – 0,5 L/min). Leur débit était ajusté au début et mesuré à la fin de chaque prélèvement à l'aide d'un débitmètre TSI 4140.

Tableau 7. Méthodes de prélèvement et d'analyse utilisées lors des essais de génération avec réacteur

	Matière organique totale (fumées de bitume)	Aldéhydes	Formamide	Tétra EGBE* EDMPino*	Diéthylène glycol	Amines et aminoalcools
Approche	Dépistage et quantitative	Dépistage	Dépistage	Dépistage	Quantitative	Quantitative
Milieu collecteur	Filtre PTFE* et tube ORBO-42 L	Tube ORBO-23	2 Tubes XAD-7 en série	Filtre FV* et tube anasorb CSC	Filtre FV et tube XAD-7	Filtre FV imprégné H ₂ SO ₄
Débit prélèvement (L/min)	1	0,1	0,1	1	0,5	1
Désorption	n-heptane	Toluène	Acétone/eau (98:2)	Dichlorométhane /méthanol (95:5)	Méthanol	Acétonitrile
Analyse	Gravimétrie et CPG-DIF (qualitative : CPG-SM)	CPG-SM, dérivé aldéhyde-HMP*	CPG-SM	CPG-DIF	CPG-DIF	CPL-SM, dérivé Cl-DNS*
Performances analytiques						
LD* (µg/m ³) pour 120 min	200	3 à 420	1900	820 (tétra EGBE) 420 (EDMPino)	130	0,04 à 0,13
Précision (%)	5,9	1,1 à 7,7	n.d.	n.d.	4	4,7 à 7,6
Justesse (%)	95 %	89 à 99 %	n.d.	n.d.	nd	
Référence	IRSST 381 INRS M-2** (INRS, 2016)	NIOSH 2539 (NIOSH, 1994)	INRS M-72 modif. (INRS, 2015)	NIOSH 1403 modif. (NIOSH, 2003)	NIOSH 5523 modif. (NIOSH, 1996)	IRSST 363 modif.

*Tétra EGBE : éther monobutylique du tétraéthylène glycol, EDMPino : diméthyléther pinosylvine, PTFE : polytétrafluoroéthylène, FV : fibres de verre. HMP : hydroxyméthylepipéridine, Cl-DNS : chlorure de dansyle, LD : limite de détection

3.3 Sélection des composés d'intérêt et comparaison des profils d'émission de fumées

L'approche suivante, analogue à celle décrite pour l'approche HS (sous-section 3.2.1.3), a été appliquée. Pour déceler la potentielle contribution des additifs aux fumées de bitume, l'additif seul a été chauffé dans le réacteur afin d'identifier les composés d'intérêt émis. La méthode IRSST 381 a été adaptée pour produire des analyses qualitatives par CPG-SM et ainsi identifier les composés à l'aide du système et du logiciel décrits au tableau 2. L'identification des composés inconnus par SM était basée sur l'approche présentée à la sous-section 3.2.1.3. Après l'identification des composés ou des familles de composés spécifiques à l'additif, un bilan de connaissance sur leurs propriétés toxicologiques était effectué en utilisant l'outil de

recherche des bases de données GESTIS³, ECHA⁴ et *Hazardous Substances Data Bank* (HSDB)⁵. Le bilan de connaissances s'attardait aux composés produisant des effets aigus et subaigus d'irritation des muqueuses ou une sensibilisation du système respiratoire et qui étaient associés en cohérence avec les symptômes rapportés parmi la population de travailleurs concernée par cette étude. Par la suite, la stratégie adoptée pour les différents essais avec bitume consistait à comparer les concentrations de ces composés dans les fumées générées par un même bitume lorsqu'il contenait la dope d'adhésivité, et lorsqu'il n'en contenait pas.

3.4 Analyses statistiques

Les concentrations de pipérazine mesurées lors des essais de génération par réacteur ont été sélectionnées (voir justification sous-section 5.2.2) pour étudier l'effet potentiel des paramètres de la chambre de prélèvement (lumière, température de l'air et humidité absolue). Puisque la génération de pipérazine dépend non seulement du bitume ba utilisé (S, V et W), mais également de l'effet potentiel de ces paramètres, des analyses plus poussées ont été nécessaires afin de dissocier l'effet de ces différents éléments sur les concentrations de pipérazine rapportées en tant que statistiques univariées. Les modèles de régression linéaire multivariés permettent d'inclure plusieurs variables prédictives de l'exposition afin d'estimer leurs contributions à l'exposition à des agents chimiques ou physiques en milieu de travail (Burdorf, 2005; Burstyn et Teschke, 1999). Dans la présente étude, cette approche consiste à expliquer une variable de réponse – les concentrations de pipérazine – à partir d'une ou de plusieurs covariables. L'approche de régression linéaire multiple a donc été utilisée pour modéliser les concentrations de pipérazine (variable réponse) provenant des générations à 170 °C (N = 39). Le type de bitume ba utilisé (S, V et W), l'absence ou la présence de lumière, la température de l'air (basse, élevée) et l'humidité absolue (basse, élevée) ont été inclus dans le modèle comme variables prédictives. Les concentrations de pipérazine n'ont pas été log-transformées puisque leur distribution était approximativement normale.

3.5 Prélèvements à l'usine d'enrobage

Des prélèvements d'air de type « à la source » ont été réalisés en poste fixe dans une usine d'enrobage où le bitume Sba était mis en œuvre pour fabriquer un enrobé bitumineux. Les méthodes IRSST 363 modifiée et IRSST 381 décrites à la sous-section 3.2.2.2 ont été utilisées pour les prélèvements et l'analyse. Les prélèvements d'air ont été effectués avec des pompes SKC PCXR4 et PCR7 (1-5 L/min). Leur débit était ajusté au début et mesuré à la fin de chaque prélèvement à l'aide d'un débitmètre TSI 4140.

³ <https://www.dguv.de/ifa/gestis/index-2.jsp>

⁴ <https://echa.europa.eu/>

⁵ <https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm>

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION - APPROCHE PAR ESPACE DE TÊTE

4.1 Identification des composés d'intérêt provenant des additifs

Malgré les précautions prises, une présence aléatoire de contamination pouvant mener à de faux positifs a été observée. Certains faux positifs ont pu être identifiés, par exemple, ceux provenant des contaminations du CPG-SM qui contiennent la majorité du temps un ou plusieurs atome(s) de silicium (Si). Ainsi, tout résultat d'identification de composé contenant un ou des atome(s) de Si a été remis en question lors de l'interprétation. De plus, afin d'évaluer la fiabilité de la méthode d'analyse, plusieurs analyses ont été réalisées en duplicata. La variabilité, évaluée de façon qualitative en superposant les chromatogrammes obtenus (données non présentées), était faible et jugée adéquate. Ces analyses en duplicata ont également confirmé la présence aléatoire de contamination des composés qui ont pu, par la suite, être exclus des résultats.

Le tableau 8 présente les sept composés les plus abondants identifiés dans les additifs S, V et W à 170 °C, la température la plus élevée. On retrouve à l'annexe A des tableaux plus détaillés qui comportent la liste exhaustive des composés retrouvés pour chacune des températures de génération. La composition relativement complexe des additifs a rendu impossible l'identification de tous les composés avec un niveau de confiance adéquat dans les émissions, malgré les performances de l'instrumentation. Cela explique que certains composés répertoriés aux tableaux de l'annexe C ne sont désignés que par leur famille chimique. Outre la complexité intrinsèque des additifs analysés, les raisons expliquant les difficultés d'identification sont notamment les interférences chromatographiques et l'absence de certains composés de la librairie SM utilisée. Les résultats de l'annexe A ont toutefois été mis à profit lors de la détermination des composés d'intérêt présentés dans la section 5.1. Au tableau 8, on constate que la composition des émissions d'additifs S et V était similaire; tous deux comportaient une proportion importante d'amines, alors que celle de l'additif W contrastait avec une présence de glycols et d'amines. Ces observations ont été confirmées par l'approche réacteur (section 5.1).

Tableau 8. Composés les plus abondants identifiés lors de la génération par espace de tête à 170 °C (classés par abondance décroissante)

S		V		W	
CAS	Nom	CAS	Nom	CAS	Nom
110-85-0	Pipérazine	7755-92-2	1-formylpipérazine	111-46-6	Diéthylène glycol
75-12-7	Formamide	75-12-7	Formamide	107-21-1	Éthylène glycol
	Furane non identifié		Furane non identifié	112-27-6	Triéthylène glycol
7755-92-2	1-formylpipérazine		Ester non identifié		Furane non identifié
	Amine non identifiée		Amine non identifiée	75-12-7	Formamide
	HAP non identifié		HAP non identifié	290-37-9	Pyrazine
290-37-9	Pyrazine	110-85-0	Pipérazine	111-42-2	Diéthanolamine

4.2 Comparaison du bitume ba au bitume b

Les chromatogrammes de chaque bitume ont été superposés afin de mettre en évidence les différences entre les profils d'émission des bitumes ba par rapport aux bitumes b. La figure 4 présente le résultat pour les bitumes W, où la différence du profil d'émission en fonction de la présence de l'additif ou non est mise en évidence. Par exemple, le diéthylène glycol, présent à 10 minutes sur le chromatogramme, se trouve dans le bitume W avec additif seulement.

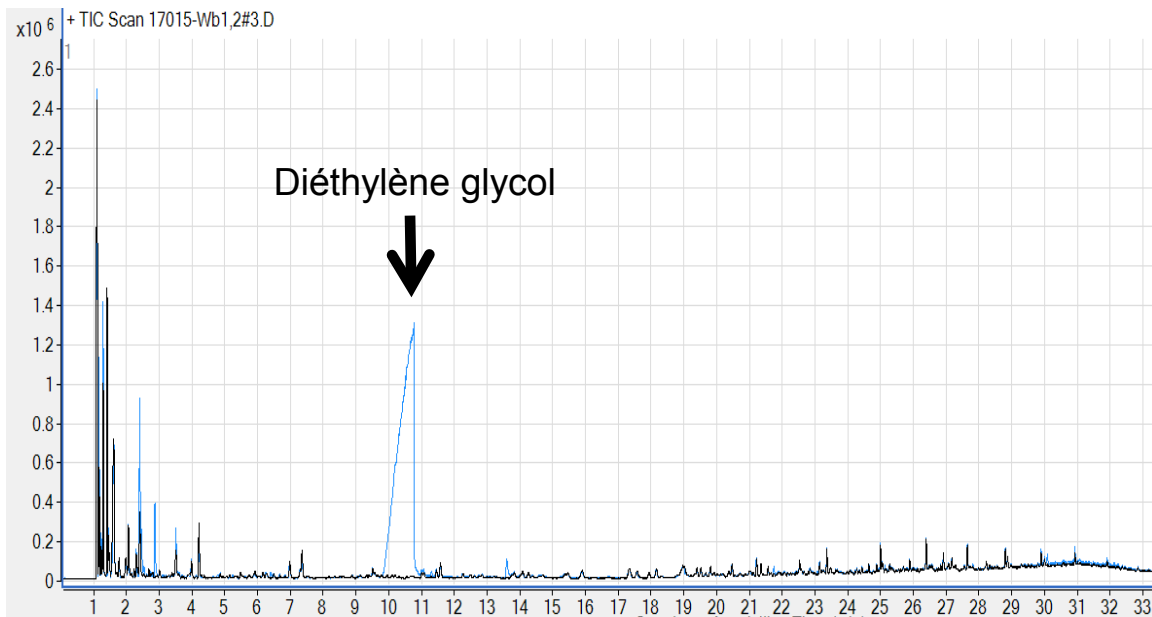


Figure 3. Chromatogrammes superposés, bitume Wba (bleu) et bitume Wb (noir).

Les 28 composés les plus abondants identifiés lors de l'analyse des additifs seuls ont fait l'objet de recherches spécifiques lors des générations avec bitumes ba. Très peu de substances ont été identifiées clairement, soit la pyrazine dans les trois bitumes ba et le diéthylène glycol, le triéthylène glycol et l'éthylène glycol dans le bitume Wba. D'autres substances ont été identifiées, mais avec un degré d'incertitude plus élevé ou à des niveaux faibles soit le 2,3-dihydrofurane, la 1-formylpipérazine, l'éthanolamine et l'acétamide. Ainsi, la majorité des composés identifiés dans les additifs seuls n'ont pu être détectés dans les bitumes ba à l'aide de l'approche par espace de tête. Par exemple, la pipérazine est un des composés qui n'a pas été détecté à l'aide de cette recherche systématique dans les bitumes ba, alors qu'elle avait été clairement identifiée dans les additifs seuls et a été quantifiée et détectée lors des essais avec l'approche réacteur (voir section 5.2). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. Premièrement, l'analyse réalisée était non spécifique, c'est-à-dire que le spectromètre de masse était paramétré pour effectuer un balayage large, analysant ainsi toutes les substances qu'il était en mesure de détecter. Ce type de paramétrage est moins performant face aux interférences puisque la spécificité de l'identification est contrecarrée par la présence simultanée d'un trop grand nombre de fragments de différents composés. De plus, comme le balayage est large, le seuil détectable de l'instrument est plus élevé et certains composés ont possiblement pu ne pas être décelés. Deuxièmement, comme mentionné dans la méthodologie,

le type d'instrument utilisé ne permettait pas d'introduire de façon efficace les composés sous forme d'aérosol ni de détecter les composés extrêmement volatils.

Les résultats de la comparaison du bitume ba par rapport au bitume b par HS ont donc une portée limitée pour démontrer la contribution de l'additif dans les émissions de fumées de bitume; l'explication de cette conclusion réside probablement dans les limites méthodologiques de cette approche.

4.3 Influence de la température

Les générations HS à trois températures différentes ont permis d'observer l'effet que ce paramètre avait sur la concentration relative et sur le nombre de composés émis. La figure 4 présente la superposition de trois chromatogrammes du bitume Wba où l'on peut observer l'augmentation du signal pour les composés présents en fonction de la température. Ces observations sont conformes à celles d'études précédentes similaires (Lange et Stroup-Gardiner, 2005, 2007). Il est toutefois difficile, compte tenu de la faible contribution des additifs aux émissions de bitume ba mesurées par HS, de déterminer les effets de la température sur la nature des composés présents.

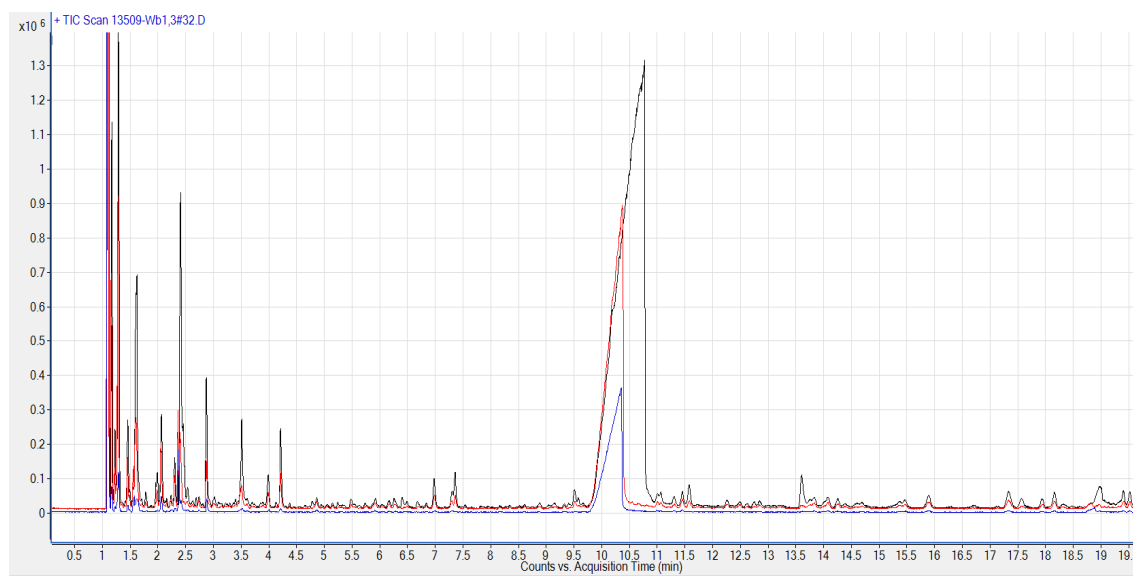


Figure 4. Chromatogrammes du bitume W avec additif à 135 °C (bleu), 150 °C (rouge) et 170 °C (noir).

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION - APPROCHE PAR RÉACTEUR

5.1 Identification des composés d'intérêt provenant des additifs

Des essais de génération sur les additifs seuls ont été réalisés pour caractériser les émissions potentiellement attribuables à l'additif du couple bitume-additif à étudier ultérieurement. Le tableau 9 liste les composés qui ont été identifiés avec un bon niveau de confiance, en appliquant la méthode IRSST 381 modifiée (qualitative) pour chacun des additifs étudiés. Les composés présentés au tableau 9 regroupent tous ceux identifiés lors des séries de génération avec additifs seuls à différentes températures, dans les différents composants du matériel d'échantillonnage utilisé, soit le filtre et le tube adsorbant.

Plusieurs composés présents dans les prélèvements obtenus par génération avec additif seul n'ont toutefois pu être identifiés avec un niveau de confiance suffisant par la méthodologie disponible (sous-section 3.2.2.2). On peut cependant constater que le tableau 9 comporte plus d'une vingtaine de composés différents, notamment des amines, des aminoalcools et des glycols, dont plusieurs étaient communs aux trois additifs étudiés. De par leur caractère irritant, ils constituaient des substances anticipées et d'intérêts pour être étudiées dans les émissions de bitume-additif, d'autant plus que leur concentration relative était élevée. Par la présence de composés de la famille des glycols, l'additif W montrait des différences significatives par rapport aux deux autres additifs. L'étude préliminaire à la présente activité avait révélé l'utilisation répandue d'amines dans les dopes d'adhésivité, mais la présence de composés de la famille des glycols n'avait, à la connaissance des auteurs, jamais été répertoriée. De plus, l'analyse sommaire d'un quatrième additif (code Ta, résultats non présentés) obtenu lors de la présente étude, mais qui n'a pas été retenu pour la suite des essais, a aussi révélé une composition chimique similaire à celle des additifs S et V. Sur la base des bitumes obtenus (la section 4.1 présente les détails sur leur représentativité), on peut conclure que les trois quarts des fabricants de bitume participants à l'étude utilisaient une dope d'adhésivité similaire dans les matériaux soumis.

Tableau 9. Composés identifiés lors de la génération par réacteur avec additif seul (classés par abondance décroissante)

S		V		W	
CAS	Nom	CAS	Nom	CAS	Nom
301-02-0	9-octadécanamide	21956-56-9	Diméthyléther pinosylvine	112-27-6	Triéthylène glycol
556-22-9	Glyodin	301-02-0	9-octadécanamide	24028-46-4	N-[2-(1-pipérazinyl)éthyl]éthylènediamine
14103-78-7	1,3-Diéthylimidazolidine	7755-92-2	1-formylpipérazine	6531-38-0	1,4-diéthanaminepipérazine
26549-04-2	Phénanthrène	556-22-9	Glyodin	111-46-6	Diéthylène glycol
7755-92-2	1-formylpipérazine	31401-46-4	5-diméthylamino pyrimidine	112-57-2	Tétraéthylène pentamine
6531-38-0	1,4-diéthanaminepipérazine	26549-04-2	Phénanthrène	143-27-1	Hexadécylamine
140-31-8	1-(2-aminoéthyl)pipérazine	140-31-8	1-(2-aminoéthyl)pipérazine	14103-78-7	1,3-diéthylimidazolidine
21956-56-9	Diméthyléther pinosylvine	1559-34-8	Éther monobutylique du tétraéthylène glycol	1559-34-8	Éther monobutylique du tétraéthylène glycol
75-12-7	Formamide	4164-39-0	1,4-diformylpipérazine	4200-95-7	Heptadécylamine
24028-46-4	N-[2-(1-pipérazinyl)éthyl]éthylènediamine	14103-78-7	1,3-Diéthylimidazolidine	112-24-3	Triéthylènetétramine
4164-39-0	1,4-diformylpipérazine	22990-77-8	2-pipéridine méthanamine	107-15-3	Éthylène diamine
31401-46-5	5-diméthylamino pyrimidine	110-43-0	Méthyl n-amyl cétone	107-21-1	Éthylène glycol
110-60-1	1,4-Diaminobutane	6531-38-0	1,4-diéthanaminepipérazine	140-31-8	1-(2-aminoéthyl)pipérazine
290-37-9	Pyrazine	930-68-7	2-cyclohexen-1-one	111-42-2	Diéthanolamine
112-57-2	Tétraéthylène pentamine	111-65-9	Octane	111-40-0	Diéthylènetriamine
110-85-0	Pipérazine	110-85-0	Pipérazine	290-37-9	Pyrazine
22990-77-8	2-pipéridine méthanamine	290-37-9	Pyrazine	110-60-1	1,4-Diaminobutane
3453-99-4	2,2-diméthoxybutane	111-70-6	1-heptanol	7554-65-6	4-méthylpyrazole
822-67-3	2-cyclohexen-1-ol	822-67-3	2-Cyclohexen-1-ol	822-67-3	2-cyclohexen-1-ol
		7554-65-6	4-méthylpyrazole	3453-99-4	2,2-diméthoxybutane
		110-60-1	1,4-Diaminobutane	7755-92-2	1-formylpipérazine
				110-85-0	Pipérazine

À cette étape-ci, le travail consistait à sélectionner les composés à surveiller lors de la comparaison des profils d'émission pour les essais de génération. Un bilan de connaissances des propriétés toxicologiques des composés du tableau 9 a été effectué en appliquant la méthodologie décrite à la section 3.3. Parallèlement, les essais de génération préliminaires ont été effectués, de façon à confirmer ou non la présence de ces composés dans les émissions de bitume avec additifs. Cela dans le but ultime de juger de la pertinence d'évaluer ces composés lors des essais de génération avec bitume, compte tenu de la nature très complexe de celui-ci et de la faible proportion relative d'additif, approximativement 0,3 % (masse), qui s'y retrouve. Bien que peu nombreuses, les études antérieures sur les amines dans un contexte de pavage ont été consultées afin d'inclure certains composés à des fins de comparaison (Elihn, Ulvestad, Hetland, Wallen et Randem, 2008; Heikkilä *et al.*, 2002; Levin, J.-O. et Järholm, 1999; Levin, J. O. *et al.*, 1994). Toutes études répertoriées confondues, les composés évalués étaient les suivants : éthylènediamine, diéthylènetriamine, triéthylènetétramine, tétraéthylène-pentamine, éthanolamine, diéthanolamine, aminoéthyléthanolamine, hydroxyéthyl-diéthylènetriamine. Les enjeux liés à la faisabilité du prélèvement dans l'air et de l'analyse de laboratoire se devaient aussi d'être pris en compte afin d'éviter de complexifier la présente étude en exigeant un développement méthodologique trop important. Finalement, il est pertinent de mentionner que l'analyse de 11 aldéhydes, composés irritants et anticipés lorsque des additifs polymères sont ajoutés au bitume (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 2001) (Vaananen, Elovaara, Nykyri, Santonen et Heikkilä, 2006), n'a révélé aucun résultat au-dessus de la limite de détection lors d'essais préliminaires.

Les composés retenus pour être surveillés sont présentés au tableau 10. Certains composés comme la formamide, l'éther monobutylique du tétraéthylène glycol et le diméthyle éther pinosylvine, bien qu'ayant des propriétés irritantes sur les muqueuses, ont été écartés en raison des résultats non décelés révélés par les méthodes de dépistage. Certains composés de la famille des amines comme le tétraéthylène pentamine et le triéthylène tétramine ont également été écartés en raison de difficultés analytiques observées lors d'essais préliminaires. Le 9-octadécanamide, un composé irritant présent au tableau 9 en proportion importante, a été retiré en raison de l'absence de méthode facilement réalisable au laboratoire. La pyrazine, malgré sa mise en évidence lors des générations par espace de tête, n'a pas été retenue en raison de son faible caractère irritant. L'aminéthyléthanolamine et l'éthanolamine ont été ajoutés même s'ils étaient absents du tableau 9, puisqu'ils avaient déjà fait l'objet d'évaluation dans le même contexte (Levin, J. O. *et al.*, 1994) et également en raison du Reptox qui mentionne une possible sensibilisation croisée de l'aminéthyléthanolamine avec l'éthylènediamine, le diéthylènetriamine et le triéthylènetétramine chez l'animal (CSST, 2003a). La méthylamine a également été ajoutée puisqu'elle était déjà analysable par la méthode disponible (IRSST 363 modifiée) et que sa présence avait été décelée lors des essais préliminaires. En ce qui a trait aux glycols, le diéthylène glycol a été retenu en raison de sa proportion importante dans les émissions de l'additif W et de sa représentativité potentielle pour l'éthylène glycol et le triéthylène glycol présents dans ce même additif.

Tableau 10. Composés retenus pour la suite des essais de génération

Composé (CAS)	Abrév.	S	V	W	Effets aigus et subaigus documentés
Diéthylène glycol (111-46-6)	DEG			x	Faible potentiel d'irritation des membranes muqueuses (GESTIS)
1-formylpipérazine (7755-92-2)	FPA	x	x	x	Peut causer de l'irritation respiratoire (ECHA)
1-(2-aminoéthyl)pipérazine (140-31-8)	AEPA	x	x	x	Puissante irritation des membranes muqueuses et de la peau allant jusqu'à la corrosion (GESTIS)
Pipérazine (110-85-0)	PA	x	x	x	Action irritante à corrosive de la base libre sur les membranes muqueuses et la peau. Sensibilisation de la peau et des voies respiratoires (GESTIS)
Diéthylènetriamine (111-40-0)	DETA			x	Corrosif pour les membranes muqueuses et la peau (GESTIS)
Éthylènediamine (107-15-3)	EDA			x	Irritation sévère allant jusqu'à la corrosion de la peau et des membranes muqueuses. Sensibilisation de la peau et des voies respiratoires (GESTIS)
Aminoéthyléthanolamine (111-41-1)	AEEA				Dermatite de contact et irritation de la peau (HSBD)
Éthanolamine (141-43-5)	EtOHA				Irritation sévère allant jusqu'à la corrosion des membranes muqueuses et de la peau (GESTIS)
Diéthanolamine (111-42-2)	DEtOHA			x	Irritation sévère des yeux, irritation faible à modérée de la peau. Sensibilisation de la peau (GESTIS)
Méthylamine (74-89-5)	MA				Irritation sévère allant jusqu'à des brûlures chimiques des membranes muqueuses et de la peau. Irritation des voies respiratoires (GESTIS)

En résumé, les substances mentionnées au tableau 10 ont été sélectionnées pour être évaluées de façon systématique au cours des essais de génération subséquents. La sélection a été basée sur le fait que ces composés étaient :

- rapportés dans les émissions liées à l'additif, pur ou fortement anticipés, en raison de résultats d'études antérieures;
- détectés lors des générations par espace de tête ou d'essais préliminaires par réacteur;
- des composés dont les effets irritants étaient documentés;
- un indicateur potentiel d'un groupe de composés de la même famille répertoriés au tableau 9.

5.2 Essai de génération avec les bitumes

5.2.1 Comparaison du bitume ba au bitume b

Un total de 74 essais de génération par réacteur a été effectué avec les bitumes (n = 56 pour ba et n = 18 pour b). Pour contrôler l'état du système de génération, 12 essais supplémentaires avec un réacteur vide (blanc) ont été intercalés tout au long de la période lors de laquelle les 74 essais étaient effectués : trois à 135 °C et neuf à 170 °C. Certains paramètres (source lumineuse, température et humidité de l'air) étaient modifiés lors des essais de génération afin de déterminer s'ils avaient un effet sur les émissions. L'examen préliminaire des données a toutefois révélé que la température de chauffage du bitume était le paramètre qui prédominait. Par conséquent, seul ce paramètre a été retenu pour la présentation des résultats de la présente sous-section. Cela est conforme aux autres études en laboratoire concluant que la température du bitume est le principal déterminant des niveaux d'émissions (Bolliet *et al.*, 2015; Gasthauer, Mazé, Marchand et Amouroux, 2008; Kitto *et al.*, 1997; Law, Stone, Frazer et Siegel, 2006). La sous-section 5.2.2 résume l'effet des autres paramètres sur la pipérazine spécifiquement.

L'analyse des blancs a révélé un seul résultat de diéthylène glycol supérieur à la limite de détection avec 0,24 mg/m³ à une température de réacteur de 135 °C. Les résultats obtenus pour le diéthylène glycol lors des essais avec bitume sont résumés à l'annexe D. Les concentrations mesurables n'ont été observées que dans le Wba, exception faite d'un essai de Vb et d'un autre de Wb à 170 °C. Cela est attribuable à une contamination intéressante, telle que celle observée dans le blanc à 135 °C, et ce, même si des précautions visant à les prévenir étaient prises en ce sens entre les essais. La figure 5 fournit un aperçu des résultats obtenus en format « diagramme de quartiles » (*boxplot*) pour Wba par rapport à Wb. Pour fins de comparaison, les résultats inférieurs à la limite de détection (LD) de la méthode se sont vus assigner la valeur de LD dans tous les diagrammes de quartiles de ce rapport. La figure 5 démontre l'effet significatif de la présence d'additif sur la concentration de diéthylène glycol (DEG) dans les émissions de fumées de Wba. On peut y constater également que l'augmentation de température de 135 à 170 °C a fait doubler la concentration médiane générée, ce qui était anticipé à la suite des résultats des études mentionnées au paragraphe précédent.

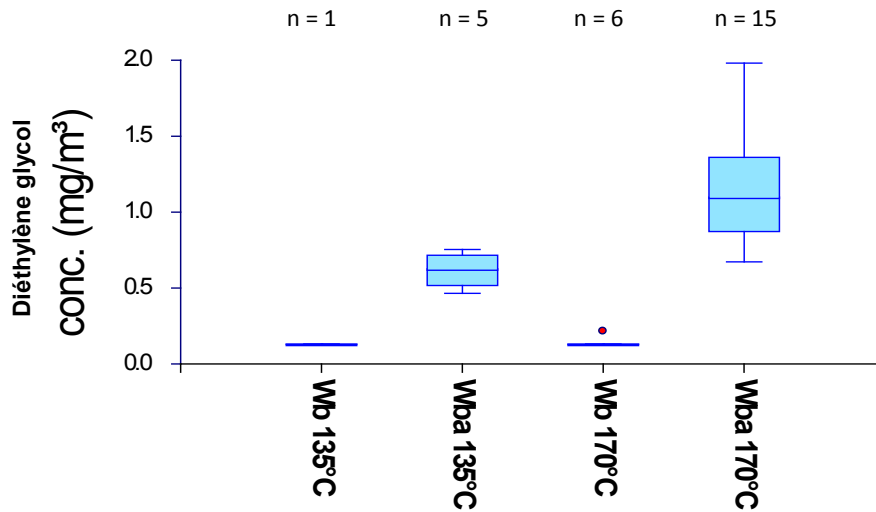


Figure 5. Résultats pour le diéthylène glycol, génération par réacteur pour le bitume Wb par rapport au bitume Wba.

Chaque diagramme représente l'intervalle entre les 25^e et 75^e percentiles (ou écart interquartiles, EI). La ligne à l'intérieur de la boîte représente la médiane. Les moustaches incluent les valeurs adjacentes comprises dans un intervalle équivalent à 1,5 fois l'EI. Les valeurs extérieures aux moustaches sont identifiées par des points (vert = valeur extrême faible, rouge = valeur extrême sévère).

Les statistiques descriptives des résultats des blancs pour l'analyse d'amines et d'aminoalcools en fonction de la température du bitume sont présentées dans un tableau à l'annexe D. La présentation des résultats ne comprend pas l'aminoéthyléthanolamine puisqu'aucune concentration supérieure à la limite de détection n'a été décelée lors de cette étude. On peut constater qu'un bruit de fond résiduel provenant du système de génération était mesurable pour quelques composés. En effet, bien que la procédure de nettoyage du système ait été revue en cours d'étude afin d'éviter la contamination interessais, des niveaux détectables étaient mesurés dans les blancs.

À l'annexe D, on trouve les statistiques descriptives des résultats des amines et d'aminoalcools lors de la comparaison entre les bitumes b et ba pour chaque matériau en fonction des températures de chauffage 135 et 170 °C. Les figures 6, 7, 8 et 9 présentent les résultats obtenus, en format diagramme de quartiles, pour les essais de génération par réacteur pour ce groupe de composés. La signification graphique de ces figures est la même que celle décrite à la figure 5.

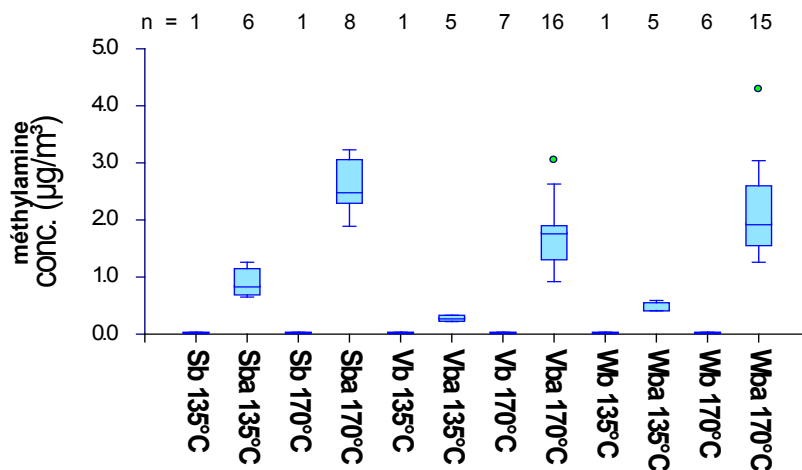


Figure 6. Résultats pour la méthylamine, génération par réacteur.

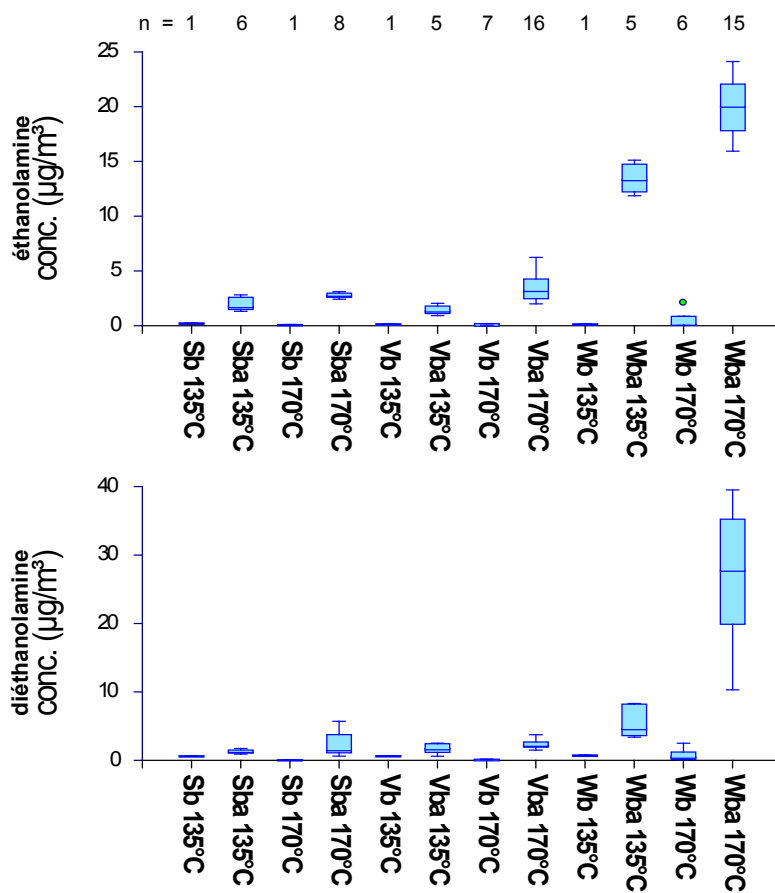


Figure 7. Résultats pour l'éthanolamine et la diéthanolamine, génération par réacteur.

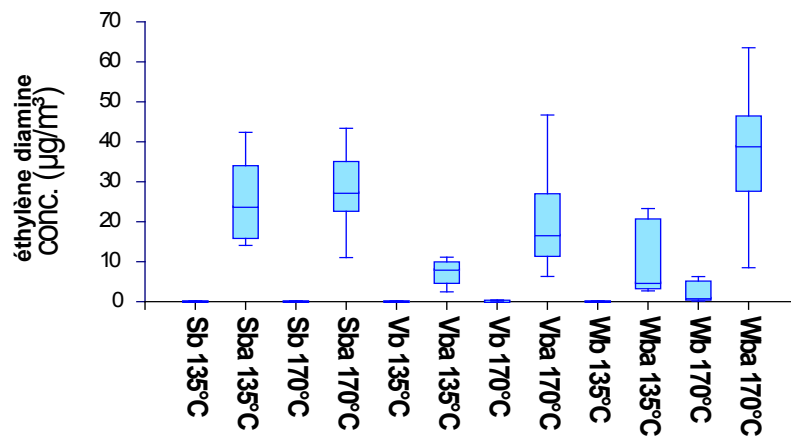


Figure 8. Résultats pour l'éthylène diamine, génération par réacteur.

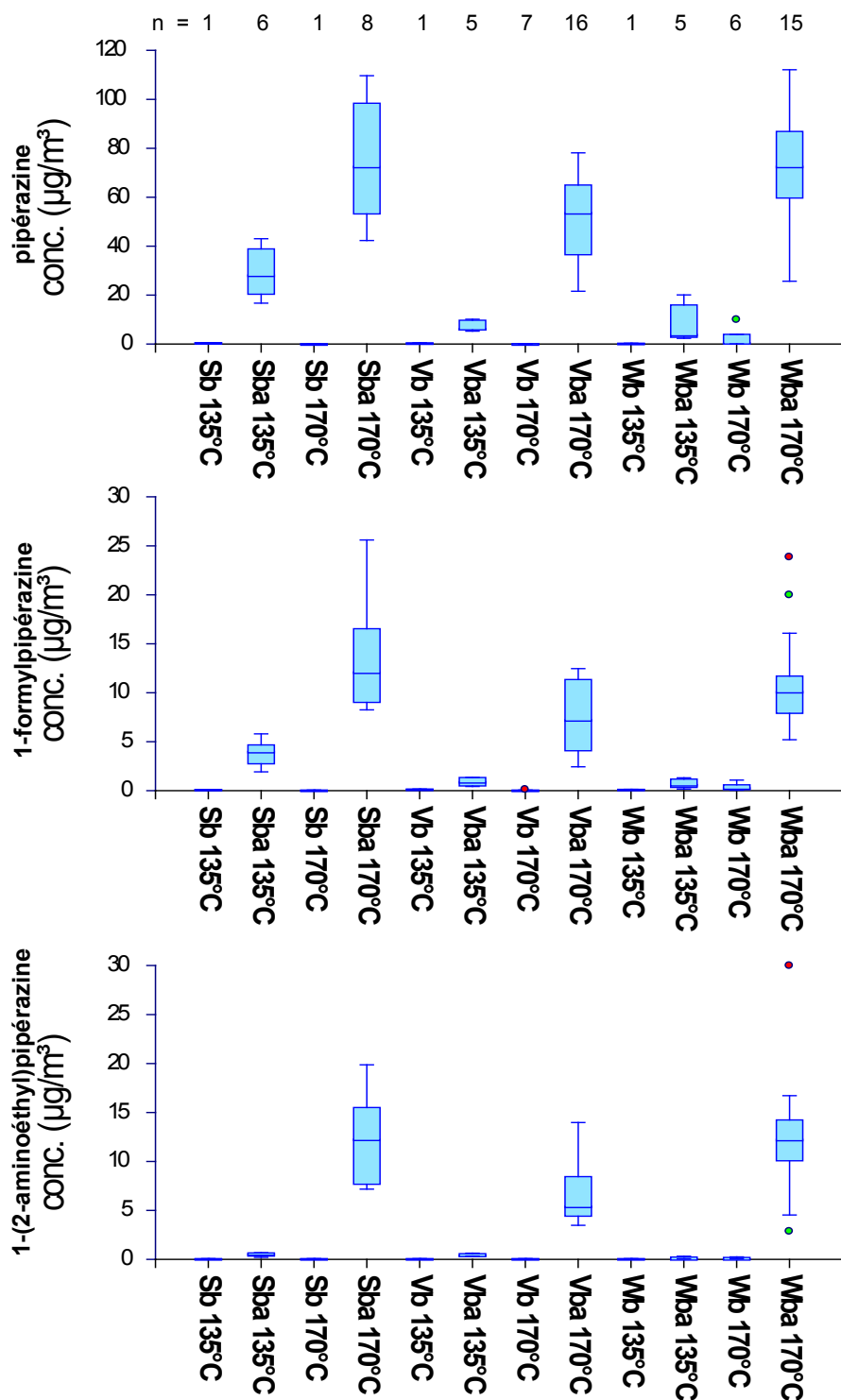


Figure 9. Résultats pour la pipérazine, le 1-formylpipérazine et le 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, génération par réacteur.

Les concentrations mesurées pour la méthylamine (figure 6) sont proportionnellement les plus faibles parmi les composés évalués par la même méthode. Toutefois, les niveaux observés dans les blancs et dans tous les essais *b* étaient inférieurs à la LD, ce qui indiquait que la présence de l'additif (S, V ou W) contribuait significativement à la présence de ce composé dans les émissions de fumées. Les niveaux relativement faibles de ce composé sont cohérents avec les résultats de l'analyse de composition initiale d'émissions générées avec l'additif seul et pour lequel la méthylamine n'avait pas été identifiée (tableau 9). Cette constatation s'explique facilement par le fait que la méthode pour l'évaluation des amines était beaucoup plus sensible que la méthode de dépistage utilisée. Cette explication est applicable à plusieurs autres composés de la famille des amines dont les résultats sont présentés aux paragraphes suivants. Malgré qu'un seul essai ($n = 1$) ait été effectué pour *Sb*, *Vb* et *Wb* à 135 °C pour l'ensemble des résultats présentés aux figures 5 à 9, les résultats obtenus pour les blancs et ceux des essais *ba*, nettement supérieurs à la limite de détection à cette température, sont en adéquation avec les conclusions tirées des comparaisons des essais *b* par rapport aux essais *ba* pour la méthylamine. Sauf lorsque discuté aux paragraphes suivants, cette affirmation s'applique également aux autres composés.

Les concentrations mesurées pour l'éthanolamine et la diéthanolamine sont proportionnellement faibles sauf en ce qui a trait aux essais effectués avec le *Wba*. La figure 7 tend à démontrer l'effet significatif de la présence de l'additif sur l'émission de ces composés. Pour la comparaison *ba* contre *b* des bitumes S et V, cette démonstration est affaiblie en raison des niveaux observés dans les blancs à 135 et 170 °C. Quant au *Wba*, les concentrations observées dans les essais étaient nettement plus élevées que celles des blancs. Cela démontre l'effet de l'additif *Wa* sur les émissions d'éthanolamine et de diéthanolamine. La température du bitume ne semble pas avoir d'effet sur les émissions de ces composés pour les bitumes S et V alors que l'effet est clairement démontré pour le bitume W (figure 7).

L'éthylènediamine présente des concentrations dans les bitumes *ba* près d'un ordre de grandeur plus élevé que celles des composés mentionnés aux paragraphes précédents. La figure 8 démontre l'effet significatif de la présence de l'additif sur l'émission, d'autant plus que les niveaux quantifiés dans les blancs et dans les bitumes *b* sont beaucoup plus faibles que ceux des essais avec *ba*. La température ne semble pas avoir un effet significatif pour le bitume *Sba* alors qu'un effet modéré est observable pour les bitumes *Vba* et *Wba*. En ce qui a trait aux différences entre les bitumes à une température donnée, on constate que les niveaux d'éthylènediamine sont tous du même ordre de grandeur, alors que seul l'additif *Wa* semblait en contenir lors de la caractérisation de l'additif seul présentée au tableau 9.

La diéthylènetriamine (aucun résultat présenté) a été détectée dans l'ensemble des essais de génération avec la méthode IRSST 363 modifiée, mais des performances analytiques mitigées, notamment au regard de la limite de détection et de la précision, limitaient l'interprétation des résultats. Toutefois, les résultats interprétés par une approche de dépistage (présence contre absence) montrent une tendance analogue à celle de l'éthylène diamine. En effet, les seuls essais de génération où la diéthylènetriamine était présente étaient ceux obtenus à partir de bitumes *ba*, ce qui est conforme aux études sur les additifs polyamines dans un contexte de pavage, qui ont identifié ces deux composés dans les additifs (Levin, J. O. *et al.*, 1994).

La pipérazine, le 1-formylpipérazine et le 1-(2-aminoéthyl)pipérazine forment le groupe de composés présentant les concentrations parmi les plus élevées pour les essais avec bitumes *ba*.

On peut voir à la figure 9 que les concentrations de ces trois composés avaient un comportement similaire sur le plan de la distribution en fonction du bitume et de la température. Les deux derniers composés présentaient des niveaux semblables, surtout pour les essais ba à 170 °C alors que ceux de la pipérazine étaient en général six fois plus élevés. Exception faite d'un résultat d'un blanc à 170 °C à 15 µg/m³ pour la pipérazine, les concentrations obtenues dans les blancs pour les trois composés étaient faibles, tout comme celles obtenues pour les essais b. Cela permet de conclure à un effet significatif de l'additif sur la présence de ces trois composés dans les émissions de fumées pour les trois bitumes à 170 °C. Cet effet était moins marqué pour les essais à 135 °C pour le 1-(2-aminoéthyl)pipérazine (tous bitumes confondus) ainsi que pour le 1-formylpipérazine (bitumes V et W). Les concentrations de pipérazine ont fait l'objet d'une analyse statistique plus poussée, présentée à la sous-section 5.2.2.

Les résultats de cette étude ne permettent pas de conclure à la présence ou à l'absence de dégradation thermique. Ce phénomène pourrait toutefois expliquer la présence dans les émissions des essais ba de composés qui n'avaient pas été initialement identifiés dans les émissions d'additif seul (tableau 9). Une seule mention de ce phénomène est rapportée dans le Reptox, qui mentionne sur la fiche de l'aminoéthyléthanolamine que cette substance, retrouvée fréquemment dans la composition de dope d'adhésivité, se décompose notamment en amines volatiles et en éthylènediamine (CSST, 2003a). Bien que l'aminoéthyléthanolamine n'ait cependant pas été identifiée dans les émissions d'additif seul (tableau 9), on ne peut exclure, de par le peu de connaissances disponibles dans littérature scientifique consultée, que les nombreuses autres amines présentes ne soient pas affectées par ce même phénomène de décomposition thermique pouvant induire l'émission d'autres amines volatiles.

Le tableau 11 compare, pour chacun des composés discutés précédemment, les niveaux de concentrations mesurés en laboratoire pour les bitumes ba aux valeurs limites d'exposition (VLE) en vigueur au Québec ou ailleurs dans le monde. On peut y constater que les concentrations obtenues dans la présente étude équivalent en une fraction de la valeur limite, sauf toutefois pour les concentrations de pipérazine générées à 170 °C dont l'étendue incluait la valeur limite pour deux bitumes sur trois. Il est important de rappeler que ce type de comparaison ne sert que de repère pour déterminer le niveau de risque potentiel puisqu'en aucun cas les concentrations mesurées en laboratoire ne constituent une mesure de l'exposition professionnelle. La valeur limite de l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH®) pour la pipérazine, qui a été adoptée dans plusieurs pays, est basée sur le fait qu'elle est un sensibilisant respiratoire et qu'elle est liée à l'asthme professionnel. L'ACGIH® la note également comme un sensibilisant cutané. Des études font état de sensibilisation croisée cutanée entre la pipérazine et l'éthylène diamine (CNESST, 2017; Hagmar, Bellander, Bergöö et Simonsson, 1982) et autres polyamines comme la diéthylènetriamine et le 1-(2-aminoéthyl)pipérazine (CSST, 2003b; Ormerod, Wakeel, Mann, Main et Aldridge, 1989), qui ont été identifiés et quantifiés dans la présente étude. Il est à noter que peu ou pas de données existent sur la sensibilisation respiratoire des polyamines (les quatre derniers composés du tableau 11), exception faite de la pipérazine. La situation est similaire pour les trois autres composés de la famille des pipérazines répertoriés au tableau 9, soit le 1,4-diéthanaminepipérazine, le N-[2-(1-pipérazinyl)éthyl]éthylènediamine et le 1,4-diformylpipérazine.

Tableau 11. Composés surveillés lors des générations par réacteur et comparaison avec les valeurs limites d'exposition (VLE)

Nom (CAS)	VLE * (µg/m³)	intervalle laboratoire (µg/m³)
Diéthylène glycol (111-46-6)	10 000 – 100 000	500 – 2 000
Éthanolamine (141-43-5)	500 – 8 000	0,92 – 24
Diéthanolamine (111-42-2)	1 000 – 15 000	0,6 – 40
Méthylamine (74-89-5)	5 000 – 13 000	0,22 – 4,3
Éthylènediamine (107-15-3)	20 000 – 25 000	2,5 – 64
Pipérazine (110-85-0)	100	2,3 – 110
1-formylpipérazine (7755-92-2)	–	0,17 – 24
1-(2-aminoéthyl)pipérazine (140-31-8)	–	< 0,13 – 30

* <http://limitvalue.ifa.dguv.de/>

Des études effectuées en Scandinavie et portant sur l'exposition des amines dans un contexte de pavage ont conclu que les niveaux d'exposition étaient la plupart du temps sous la limite de détection de la méthode (Elihn *et al.*, 2008; Heikkilä *et al.*, 2002; Levin, J.-O. et Järholm, 1999; Levin, J. O. *et al.*, 1994). Les composés ciblés dans ces études ont été déterminés à l'aide d'une analyse spécifique par chromatographie liquide de la composition en amines de l'additif pur (Levin, J. O. *et al.*, 1994). La présente étude, en utilisant une approche non spécifique (section 5.1), a mis en évidence la présence de plusieurs de ces mêmes composés ainsi que de quelques autres jamais cités auparavant dans les émissions de fumées de bitume. Cette mise en évidence a été corroborée par des fiches techniques de fabricants de produits chimiques qui ont révélé, notamment, que la pipérazine et la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine sont offertes commercialement pour améliorer l'adhésivité du bitume dans un contexte de pavage (Dow Chemical Company, 2001; Huntsman, 2007).

Les fiches de données de sécurité de dope d'adhésivité révèlent la plupart du temps le principal constituant comme étant un mélange d'amines/amides gras. Or, la synthèse chimique des amines et amides gras génère des impuretés qui se révèlent être des amines et des aminoalcools (Levin *et al.*, 1994). Il est donc intéressant de noter que, même si certains constituants des dopes d'adhésivité apparaissent en tant que tels sur les fiches de données de

sécurité, les impuretés, notamment les amines, appartenant au mélange complexe du type amines/amides gras peuvent potentiellement se trouver dans les fumées de bitume. Il convient de rappeler que les composés surveillés dans la présente étude étaient considérés comme étant un indicateur d'un groupe plus vaste de composés énumérés au tableau 9. La présence d'un ou de plusieurs composés indicateurs mènerait donc à l'anticipation potentielle de plusieurs autres composés dans les émissions de fumées générées en laboratoire, pour autant que leur volatilité et leur proportion dans l'additif utilisé soient assez élevées. Or, malgré qu'il existe peu de connaissances sur les effets sur la santé, plus spécifiquement les effets irritants sur les muqueuses, que présentent plusieurs des composés non surveillés, leur appartenance à la famille des amines suggère que leur niveau de risque pour la santé pourrait hypothétiquement être influencé et possiblement accru. À cet effet, une étude suggère que la rhinite et l'asthme sont fréquents lorsque des travailleurs sont en contact avec des amines à longue chaîne et qu'en raison des similarités chimiques, les réactions croisées devraient être considérées (Laborde-Casterot, Rosenberg, Dupont et Garnier, 2014). Dans un contexte d'interaction toxicologique, les effets additif ou synergique d'un tel mélange de composés similaires doivent également être pris en compte dans l'interprétation des résultats présentés.

5.2.2 Influence des paramètres de la chambre de prélèvement sur les concentrations de pipérazine

Les concentrations de pipérazine dans les émissions générées en laboratoire ont été utilisées pour déterminer l'effet potentiel des paramètres de la chambre de prélèvement. Ce choix était fondé sur le fait que la pipérazine était le composé surveillé à des concentrations plus élevées lors des essais avec les bitumes ba, qu'elle est une amine, un irritant reconnu, un sensibilisant respiratoire et cutané et qu'elle a une valeur limite d'exposition relativement faible dans plusieurs juridictions au niveau mondial (IFA, 2018). Les données ont donc été analysées statistiquement selon la méthode décrite à la section 3.4.

Pour les différents bitumes utilisés, les concentrations de pipérazine étaient significativement plus faibles pour Vba comparées à celles de Sba (différence moyenne de $-25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, intervalle de confiance (IC) 95 % $[-43;-8]$) et à Wba (différence moyenne de $-22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IC 95 % $[-36;-8]$). Les concentrations étaient quant à elles similaires entre Sba et Wba (différence moyenne de $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IC 95 % $[-14;21]$). Il est intéressant de constater que des additifs comme Sa et Va (section 5.1), malgré des profils d'émission similaires, généraient des niveaux significativement différents de pipérazine. La tendance inverse a été observée entre Sba et Wba alors que leur additif respectif avait un profil de composition différent, c'est-à-dire une forte teneur en glycols dans le Wa alors que le Sa était majoritairement composé d'amines. La compréhension des niveaux de concentration des composés est toutefois limitée compte tenu que la présente étude ne s'attardait pas à la composition exhaustive des additifs liquides ni des interactions chimiques entre l'additif et le bitume. L'analyse statistique démontre tout de même que, pour un composé d'intérêt comme la pipérazine, les niveaux de concentration peuvent être significativement différents d'un bitume à l'autre malgré l'utilisation d'un additif similaire.

Pour les paramètres de la chambre de prélèvement, les analyses ont montré des concentrations de pipérazine plus élevées à une température de l'air élevée qu'à une température basse, bien que le résultat ne soit pas statistiquement significatif (différence moyenne de $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IC 95 % $[-4;33]$). Les concentrations de pipérazine étaient quant à elles comparables entre des conditions d'humidité absolue élevée et basse, ainsi qu'entre la

présence et l'absence de lumière. Il semble donc que la pipérazine ne soit pas significativement affectée par les paramètres testés. Il est également possible que le montage de génération n'ait pu rendre décelables les effets potentiels en raison de sa configuration. En effet, le niveau d'éclairage maximal du montage de 800 lux était régi par la chaleur dégagée par l'ampoule, car un éclairage supérieur aurait causé un déséquilibre important des autres paramètres. Pour fins de comparaison, 8 000 lux ont été mesurés en faisant entrer directement la lumière du soleil dans la chambre de prélèvement. Un temps de résidence des fumées dans la chambre trop faible ou encore un nombre insuffisant d'essais effectués pourrait également expliquer l'absence d'effet significatif.

5.2.3 Mesures du nombre et de la taille des particules

Sept essais *blancs* (chauffage du réacteur sans bitume) ont mesuré le bruit de fond produit par le système de génération. Le nombre moyen de particules mesuré au cours des essais blancs allait de $1,1 \times 10^3$ à $5,0 \times 10^3$ particules/cm³ avec un diamètre équivalent de mobilité électrique moyen de 94 à 118 nm.

Trente-six essais de génération avec bitume ont fait l'objet de mesures de particules. Les résultats de cinq d'entre eux ont été rejetés de façon à ne comparer que les bitumes ba et ainsi dégager les tendances principales par rapport aux paramètres de génération appliqués. La figure 10 présente les résultats du nombre de particules obtenus pour trois bitumes ba, et ce, pour deux températures du bitume soient 135 °C et 170 °C. Sur le graphique des bitumes chauffés à 135 °C, les prélèvements correspondant à des températures d'air dans l'enceinte de prélèvement qui étaient basses et se situaient à 22 °C ont été indiqués par opposition à ceux dont la température était de 33 °C. On constate que la température du bitume a un effet sur le nombre de particules mesuré, ce qui était attendu; les procédés à chaud sont bien connus pour générer d'importants niveaux de particules ultrafines (Dufresne, A., Dion, C. et Perreaul, G., 2004; Elihn *et al.*, 2008). Sur le plan des tendances principales, le bitume Sba génère moins de particules à 135 °C ($1,7 \times 10^4$ à $6,2 \times 10^4$ particules/cm³, avec une valeur extrême à $2,16 \times 10^5$ /cm³) comparé au bitume Vba ($8,4 \times 10^4$ à $5,06 \times 10^5$ /cm³) et au bitume Wba ($1,79 \times 10^5$ à $4,07 \times 10^5$ /cm³). À 170 °C, les trois bitumes donnent des résultats dans le même ordre de grandeur ($6,6 \times 10^6$ à $1,37 \times 10^7$ /cm³), si l'on tient compte de la variabilité intrabitume observée. Compte tenu des variations des températures de mise en œuvre du bitume, de l'effet de dilution de l'environnement extérieur et de l'orientation des vents par rapport aux échantillonneurs, ces résultats plus élevés semblent tout de même comparables à ceux mesurés sur des chantiers de pavage. Sur ces derniers, les concentrations maximales, mesurées par un compteur de particules à noyaux de condensation (CNC : 20 nm – 1 µm), pouvaient atteindre $2,2 \times 10^5$ /cm³ (Elihn *et al.*, 2008) et $4,67 \times 10^5$ /cm³ (Freund *et al.*, 2012).

La taille moyenne des particules mesurées avec le NanoScan SMPS en fonction de la température du bitume est présentée à la figure 11. Comme pour le graphique de la figure 10, celui à une température de 135 °C indique les points correspondant à une température basse de 22 °C dans l'enceinte de prélèvement. Les diamètres équivalents en mobilité électrique moyens sont compris entre 100 et 163 nm. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans des études-terrains (pavage) lors desquelles les diamètres médians mesurés par des CNC étaient de 70 nm (Elihn *et al.*, 2008) et 240 nm (Herrick *et al.*, 2007). Une tendance semble se dégager en lien avec la température de l'air dans la chambre de prélèvement. Ainsi, lorsque l'on considère la figure 11 pour le bitume chauffé à 135 °C, des

particules plus grosses seraient produites lorsque les températures dans la chambre sont plus basses. On peut voir sur la figure 10 pour les bitumes chauffés à 135 °C que pour ces mêmes points les concentrations en particules sont plus basses. Il faut toutefois noter que très peu de données sont disponibles dans les conditions décrites. Par conséquent, il n'est pas possible à ce stade de statuer définitivement sur l'influence de la température de l'air sur la taille des particules et de leur concentration. Les paramètres de température et d'humidité dans la chambre n'ont pas démontré d'effet significatif sur la taille des particules lorsque le bitume était chauffé à 170 °C.

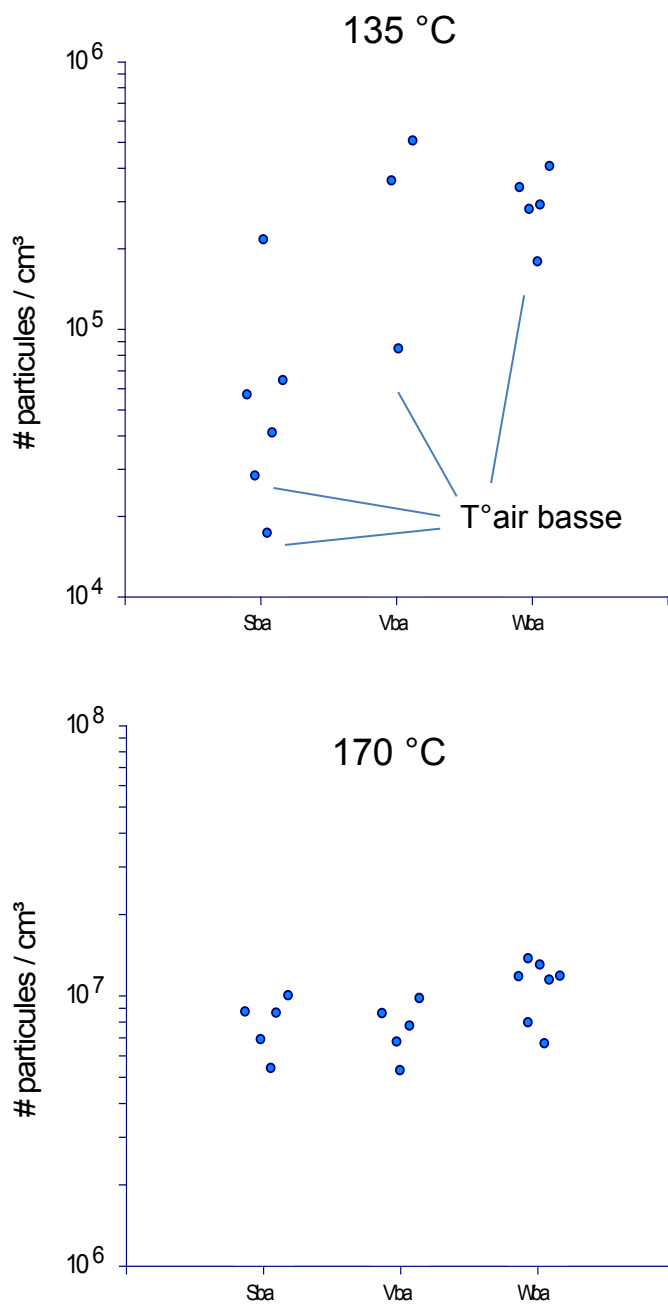


Figure 10. Nombre de particules en fonction de la température de chauffage du bitume.

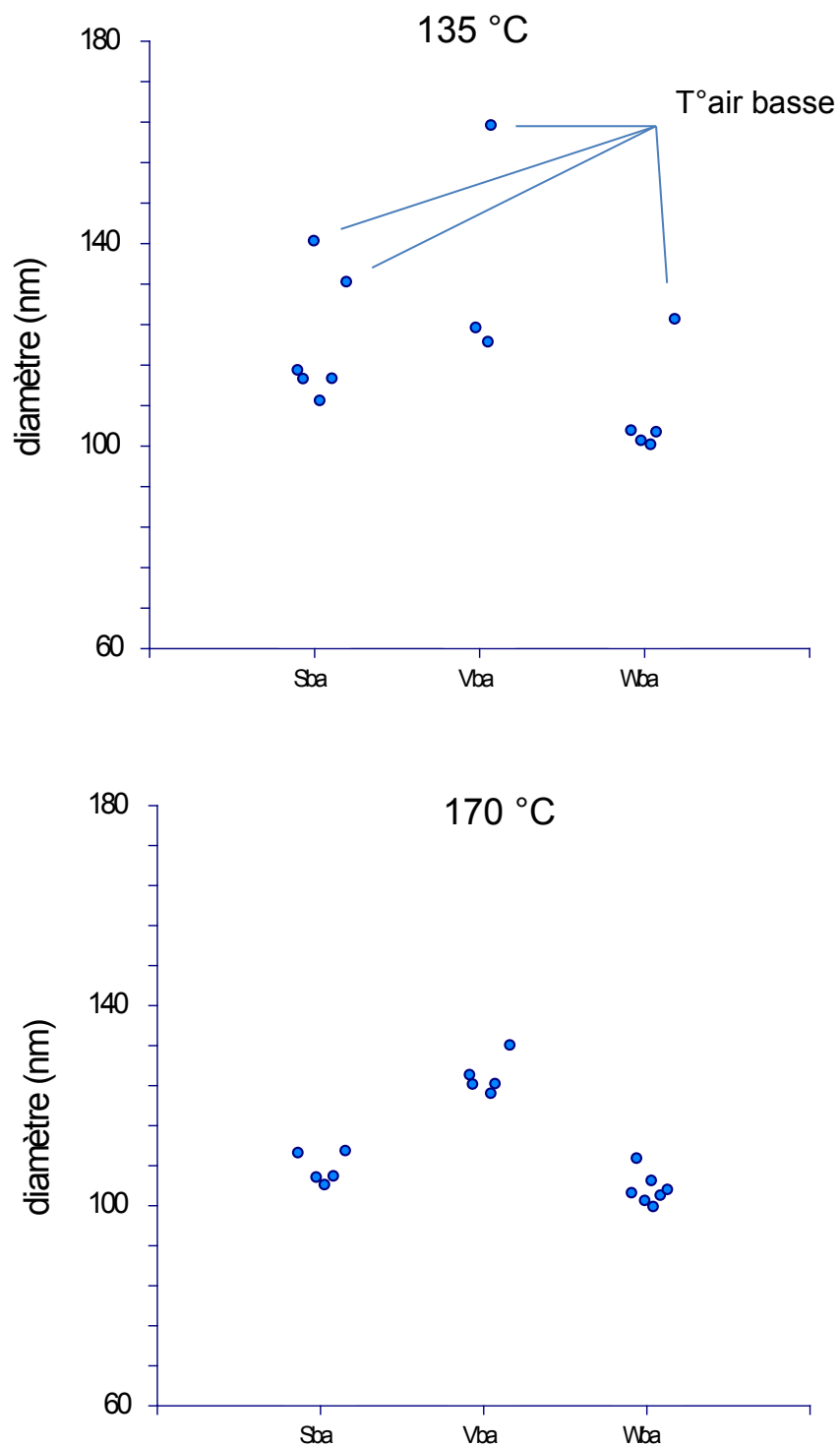


Figure 11. Taille moyenne des particules en fonction de la température de chauffage du bitume.

6. CONFIRMATION DES RÉSULTATS OBTENUS AU LABORATOIRE

Des prélèvements d'air ont été effectués dans une usine d'enrobage où le bitume et le granulat sont mélangés pour former l'enrobé bitumineux qui est ensuite transféré dans un camion pour être acheminé au chantier de pavage. Ces prélèvements avaient pour but de vérifier la présence des composés identifiés en laboratoire dans les émissions du bitume en milieu de travail et ont donc été effectués en poste fixe localisé dans des conditions favorables près d'une ouverture d'un réservoir de bitume chauffé. Une seule usine d'enrobage a pu être évaluée. Les informations provenant de la documentation accompagnant les matériaux fournis en début d'étude, celles transmises par l'usine d'enrobage ainsi que la collaboration du fabricant du bitume ont permis d'identifier que le bitume présent dans le réservoir correspondait au bitume Sba utilisé au laboratoire. Il était du même grade PG (58-34), contenait le même additif à approximativement la même proportion, mais était évidemment d'un lot différent. La figure 12 montre le site de prélèvement où l'on peut voir les fumées qui étaient émises par le bitume qui était chauffé à 160-165 °C.



Figure 12. Site de prélèvement à l'usine d'enrobage.

Les prélèvements ont été effectués pendant deux périodes successives d'environ 120 minutes chacune durant la première moitié de la journée. Les résultats obtenus pour les fumées de bitume avec la méthode IRSST 381, qui est une version modifiée de la méthode INRS M-2 (INRS, 2016), variaient entre 42 – 87 mg/m³. En guise de comparaison, sur un chantier de pavage québécois en 2014, des mesures en poste fixe (paveuse et véhicule transfert motorisé (VTM)) et des mesures d'exposition personnelle (opérateurs de vis, de paveuse, de rouleau et de VTM), avec la même méthode, se situaient dans les intervalles 4,9 – 18 mg/m³ et 0,5 –

2,7 mg/m³ respectivement (Aubin, 2016). La figure 13 présente les résultats de 5 amines sélectionnées, obtenus à l'usine d'enrobage et comparés à ceux obtenus en laboratoire pour le bitume Sba à 170 °C. Le diéthylène glycol n'a pas été évalué puisqu'on le retrouvait seulement dans l'additif W lors des essais en laboratoire.

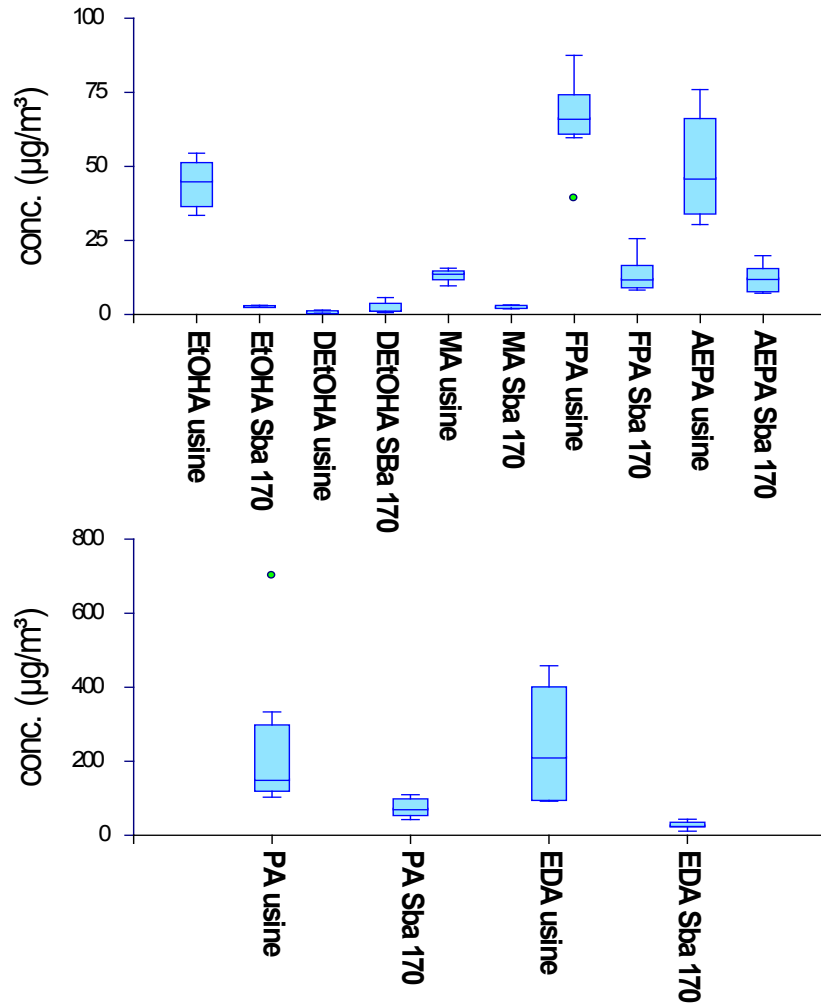


Figure 13. Comparaison des résultats d'amines et d'aminoalcools obtenus à l'usine avec ceux du laboratoire pour le bitume Sba 170 °C (n = 8 pour chaque série de données).

On remarque en premier lieu que les résultats de l'usine sont plus élevés que ceux du laboratoire. La variabilité plus importante observée pour les résultats de l'usine peut s'expliquer par la non-homogénéité des émissions qui avaient d'ailleurs été observée sur le terrain. En effet, des nuages de fumées très denses ont été observés fréquemment. Les concentrations plus élevées mesurées à l'usine par rapport à celles observées en laboratoire s'expliquent par le fait que les deux environnements sont soumis à une multitude de paramètres différents,

comme notamment les mouvements d'air ambiant, la quantité et surtout la surface de bitume en contact avec l'atmosphère, qui est beaucoup plus importante en situation réelle. Malgré ces disparités, les résultats démontrent que l'approche laboratoire utilisant le réacteur produit des résultats de même ordre de grandeur et de même tendance que ceux obtenus en milieu de travail pour la situation décrite précédemment. En effet, les composés pour lesquels la contribution de l'additif était la plus importante en laboratoire se sont révélés être aussi les plus importants dans les émissions mesurées à l'usine, exception faite de l'éthanolamine. On doit souligner que ces similitudes, tant au niveau des composés présents que de leur concentration, permettent de valider l'approche méthodologique appliquée en laboratoire. Cette validation permet donc, avec un bon niveau de confiance, une extrapolation des résultats du laboratoire pour les bitumes Vba et Wba pour lesquels aucune évaluation en situation réelle n'a pu être effectuée.

7. PORTÉE ET LIMITES DE L'ÉTUDE

Une telle étude expérimentale sous paramètres contrôlés est difficile à réaliser en raison de la complexité des éléments en jeu tels que le contrôle des conditions, les manipulations et les nombreuses analyses réalisées. L'obtention des matériaux provenant des fabricants de bitume du Québec consiste en une avancée majeure pour ce type d'étude au regard de l'information générée ainsi que de sa représentativité.

L'atteinte des objectifs 1 et 2 (section 2) a surtout été réalisée par l'approche réacteur, l'approche par espace de tête ayant révélé plusieurs limites méthodologiques. L'objectif 3 a pu être atteint et la méthodologie développée a été mise à l'essai en situation réelle, validant ainsi l'ensemble de l'étude.

La présente étude portait sur certains composés chimiques spécifiques aux additifs de type dope d'adhésivité émis dans les fumées de bitume et, par conséquent, les résultats présentés ne consistent pas en une caractérisation exhaustive des fumées de bitume. L'accent mis sur un groupe restreint de composés chimiques a permis de répondre efficacement aux objectifs de l'étude. Il est important de noter que cette décision ne vise en aucun temps à augmenter ou à diminuer l'intérêt qu'un intervenant en santé au travail doit porter aux autres substances trouvées dans les fumées de bitume en général.

Les concentrations des composés chimiques dans l'air présentées dans cette étude ne sont pas des données d'exposition en milieu de travail. Il est hasardeux de comparer ces résultats à des valeurs limites d'exposition si ce n'est que pour obtenir une appréciation relative des concentrations mesurées pour ainsi établir une priorisation à attribuer à des substances par rapport à d'autres.

Les résultats obtenus quant à l'occurrence ou non de dégradation thermique de certains composants des bitumes et additifs n'ont pu être validés lors de la présente étude. Par conséquent, toute interprétation en ce sens demeure encore prématurée.

8. CONCLUSION

Les générations de fumées de bitume, lors de l'approche HS-CPG-SM, n'ont permis de détecter qu'un nombre restreint de composés spécifiquement attribuables à la présence d'additifs, soit la pyrazine (S, V et W), l'éthylène glycol (W), le diéthylène glycol (W) ou le triéthylène glycol (W). Comme anticipé, la température de génération était le principal déterminant des niveaux de concentrations observés par cette approche. Ces résultats, de portée limitée, s'expliquent principalement par le mode d'introduction de l'échantillon (vapeurs seulement) et le manque de sensibilité de la méthode d'analyse pour certains composés chimiques.

La génération de fumées de bitume par l'approche réacteur a permis de mettre en évidence la présence de la plupart des composés sélectionnés en début d'étude comme étant significativement attribuables à la dope d'adhésivité dans les bitumes. Ces composés sont : diéthylène glycol, éthanolamine, diéthanolamine, méthylamine, éthylènediamine, pipérazine, 1-formylpipérazine et 1-(2-aminoéthyl)pipérazine. Tous ces composés ont été décelés à des niveaux de concentration variables dans les trois ensembles bitumes-additifs soumis à l'étude, sauf le diéthylène glycol qui était présent uniquement dans le bitume Wba. Les potentiels d'irritation et de sensibilisation des amines sont documentés dans la littérature scientifique, qui fait également état de sensibilisation croisée, possible ou avérée, entre certaines amines évaluées dans la présente étude. En jumelant ces potentiels au fait que les composés sélectionnés consistent en des indicateurs de présence de plusieurs autres composés de la même famille, on peut conclure que les additifs étudiés peuvent augmenter le risque pour la santé des travailleurs lors de la mise en œuvre de bitume dans un contexte de pavage. Des mesures d'exposition en milieu de travail devront être effectuées pour confirmer ou infirmer cette possibilité. À cet effet, la présente étude a bonifié une méthode d'analyse d'amines par CPL-SM permettant d'y inclure l'évaluation des amines spécifiques à celles observées parmi lesquelles on retrouve la pipérazine. Cette amine a été trouvée dans les concentrations relatives les plus élevées. Elle est un irritant et un sensibilisant respiratoires et est associée à l'asthme professionnel. De plus, parmi les amines évaluées, il s'agit de celle qui a la valeur limite d'exposition la plus basse (TLV ACGIH®) à 100 µg/m³ (0,1 mg/m³).

Les résultats, obtenus en laboratoire avec la génération par réacteur, ont été confirmés par des mesures sur le terrain, c'est-à-dire au-dessus d'un réservoir contenant un des bitumes étudiés (Sba) dans une usine d'enrobage. En plus de valider l'approche méthodologique, ces résultats ont également validé l'ensemble de l'étude.

Parmi les paramètres étudiés en laboratoire, la température de chauffage du bitume est le principal déterminant des niveaux de concentrations. En variant ce dernier de 135 °C à 170 °C, une augmentation des émissions de fumées en général (mesurées en nombre de particules par cm³) a été observée. En ce qui a trait aux composés évalués spécifiquement, l'augmentation de la concentration était souvent observée, mais n'était pas systématique pour tous les composés. Une analyse statistique plus poussée a indiqué que les paramètres température et humidité de l'air ainsi que la présence de lumière n'ont pas démontré d'effets significatifs sur la concentration de pipérazine. Au regard des différences inter-bitumes-additifs, l'analyse statistique a révélé que le bitume Vba émettait moins de pipérazine que le bitume Sba ou Wba à une température de 170 °C. Cette étude vient souligner l'importance que peut potentiellement avoir la présence de certains additifs dans les bitumes sur le caractère irritant ou sensibilisant

des fumées d'asphalte, un aspect historiquement négligé comparativement au nombre d'études antérieures de cancérogénicité.

Comme mentionné ci-haut, des mesures en milieu de travail devront être effectuées avant de pouvoir conclure sur le risque pour la santé des travailleurs, en s'assurant de couvrir le plus de situations possibles comme notamment les différents procédés soumis à des conditions environnementales variables. Face à la complexité des résultats obtenus, principalement au regard du nombre important de composés rencontrés, la présente étude suggère qu'une approche par un ou des indicateurs d'exposition, comme par exemple certaines amines, serait pertinente.

BIBLIOGRAPHIE

- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail. (2013). *Évaluation des risques sanitaires liés à l'utilisation professionnelle des produits bitumineux et de leurs additifs*. (Rapport n° 2008-SA-0410. Tiré de <https://www.anses.fr/fr/system/files/CHIM2008sa0410Ra.pdf>)
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists. (2001). *Asphalt (bitumen) fumes*. Cincinnati, OH : ACGIH.
- Aubin, S., Huard, M., René L., Poulin, J. et Laferrière, R. (2016). *Implantation d'une méthode d'analyse pour la détermination des fumées d'asphalte dans l'air* [Fichier vidéo]. Tiré de <http://www.irsst.qc.ca/publications-et-outils/video/i/100328/n/methode-analyse-fumees-asphalte>
- Binet, S., Bonnet, P., Brandt, H., Castegnaro, M., Delsaut, P., Fabries, J. F., . . . Wrobel, R. (2002). Development and validation of a new bitumen fume generation system which generates polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations proportional to fume concentrations. *Annals of Occupational Hygiene*, 46(7), 617-628.
- Bitume Québec. (2010). Profil de l'industrie de la chaussée souple au Québec. Tiré de <http://www.bitumequebec.ca/publications/profil-de-lindustrie-de-la-chaussee-souple/>
- Bolliet, C., Kriech, A. J., Juery, C., Vaissiere, M., Brinton, M. A. et Osborn, L. V. (2015). Effect of temperature and process on quantity and composition of laboratory-generated bitumen emissions. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 12(7), 438-449. doi: 10.1080/15459624.2015.1009982
- Brandt, H. C. et de Groot, P. C. (1999). A laboratory rig for studying aspects of worker exposure to bitumen fumes. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 60(2), 182-190. doi: 10.1080/00028899908984433
- Burdorf, A. (2005). Identification of determinants of exposure: Consequences for measurement and control strategies. *Occupational & Environmental Medicine*, 62(5), 344-350. doi: 10.1136/oem.2004.015198
- Burstyn, I. et Teschke, K. (1999). Studying the determinants of exposure: A review of methods. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 60(1), 57-72. doi: 10.1080/00028899908984423
- Centre international de recherche sur le cancer. (2013). *Bitumens and bitumen emissions, and some N- and S-heterocyclic aromatic hydrocarbons*. Tiré de <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol103/index.php>
- CNESST. (2017). Éthylène diamine. Tiré de http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=2998&no_seq=1
- CSST. (2003a). Aminoéthyl éthanolamine. Tiré de http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=119834&no_seq=3
- CSST. (2003b). Diéthylène triamine. Tiré de http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=5686&no_seq=1
- CSST. (2011). Asphalte (pétrole). *Reptox*. Tiré de http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=280883
- Dow Chemical Company. (2001). *Ethyleneamines*. Tiré de <https://www.dow.com/amines/pdfs/108-01347.pdf>
- Dufresne, A., Dion, C. et Perrault, G. (2004). Aérosols. Dans B. Roberge, J-É. Deadman, M. Legris, L. Ménard et M. Baril (édit.), *Manuel d'hygiène du travail : du diagnostic à la maîtrise des facteurs de risque* (p. 109-128). Mont-Royal, QC : Modulo-Griffon.

- Ekstrom, L. G., Kriech, A., Bowen, C., Johnson, S. et Breuer, D. (2001). International studies to compare methods for personal sampling of bitumen fumes. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(5), 439-445.
- Elihn, K., Ulvestad, B., Hetland, S., Wallen, A. et Randem, B. G. (2008). Exposure to ultrafine particles in asphalt work. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 5(12), 771-779. doi: 10.1080/15459620802473891
- Fournier, M., Ostiguy, C., Lesage, J. et Van Tra, H. (2007). *Méthode pour l'évaluation simultanée de différentes amines en milieu de travail* (Rapport n° R-503). Tiré de www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-503.pdf
- Freund, A., Zuckerman, N., Baum, L. et Milek, D. (2012). Submicron particle monitoring of paving and related road construction operations. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 9(5), 298-307. doi: 10.1080/15459624.2012.672924
- Gasthauer, E., Mazé, M., Marchand, J. P. et Amouroux, J. (2008). Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature. *Fuel*, 87(7), 1428-1434. doi: 10.1016/j.fuel.2007.06.025
- Hagmar, L., Bellander, T., Bergöö, B. et Simonsson, B. G. (1982). Piperazine-induced occupational asthma. *Journal of Occupational Medicine*, 24(3), 193-197.
- Heikkilä, P., Riala, R., Hämeilä, M., Nykyri, E. et Pfäffli, P. (2002). Occupational exposure to bitumen during road paving. *AIHA Journal*, 63(2), 156-165. doi: 10.1080/15428110208984699
- Herrick, R. F., McClean, M. D., Meeker, J. D., Zwack, L. et Hanley, K. (2007). Physical and chemical characterization of asphalt (bitumen) paving exposures. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(S1), 209-216. doi: 10.1080/15459620701334806
- Huntsman. (2007). Ethyleneamines. Tiré de http://www.huntsman.com/performance_products/a/Products/Amines/Ethyleneamines
- IFA. (2018). GESTIS database: International limit values for chemical agents (occupational exposure limits, OELs). Tiré de <http://limitvalue.ifa.dguv.de/>
- INRS. (2015). Formamide M-72. Tiré de http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_72
- INRS. (2016). Fumées de bitume M-2. Tiré de http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_2
- Kataoka, H., Yamamoto, S. et Narimatsu, S. (2000). Amines: Gas chromatography. Dans I. D. Wilson (édit.), *Encyclopedia of separation science* (p. 1982-1990). San Diego, CA : Academic Press.
- Kitto, A. M., Pirbazari, M., Badriyha, B. N., Ravindran, V., Tyner, R. et Synolakis, C. E. (1997). Emissions of volatile and semi-volatile organic compounds and particulate matter from hot asphalts. *Environmental Technology*, 18(2), 121-138. doi: 10.1080/09593331808616520
- Kriech, A. J., Osborn, L. V., Wissel, H. L., Redman, A. P., Smith, L. A. et Dobbs, T. E. (2007). Generation of bitumen fumes using two fume generation protocols and comparison to worker industrial hygiene exposures. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(S1), 6-19. doi: 10.1080/15459620701358102
- Laborde-Casterot, H., Rosenberg, N., Dupont, P. et Garnier, R. (2014). Is the incidence of aliphatic amine-induced occupational rhinitis and asthma underestimated? *American Journal of Industrial Medicine*, 57(12), 1303-1310. doi: 10.1002/ajim.22373
- Lange, C. R. et Stroup-Gardiner, M. (2005). Quantification of potentially odorous volatile organic compounds from asphalt binders using head-space gas chromatography. *Journal of Testing and Evaluation*, 33(2). doi: 10.1520/JTE11800

- Lange, C. R. et Stroup-Gardiner, M. (2007). Temperature-dependent chemical-specific emission rates of aromatics and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in bitumen fume. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(S1), 72-76.
doi: 10.1080/15459620701385279
- Law, B. F., Stone, S., Frazer, D. et Siegel, P. D. (2006). Characterization of laboratory simulated road paving-like asphalt by high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3(7), 343-350. doi: 10.1080/15459620600732795
- Levin, J. O., Andersson, K. et Hallgren, C. (1994). Exposure to low-molecular polyamines during road paving. *Annals of Occupational Hygiene*, 38(3), 257-264.
doi: 10.1093/annhyg/38.3.257
- Levin, J.-O. et Järvholm, B. (1999). Asphalt fumes: Exposure to PAH and amines. *American Journal of Industrial Medicine*, 36(S1), 147-148.
- NIOSH. (1994). Aldehydes, screening. Dans *NIOSH manual of analytical methods (4^e éd.)*, Tiré de <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2539.pdf>
- NIOSH. (1996). Glycols. Dans *NIOSH manual of analytical methods (4^e éd.)*, Tiré de <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5523.pdf>
- NIOSH. (2003). Alcohols IV. Dans *NIOSH manual of analytical methods (4^e éd.)*, 3. Tiré de <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1403.pdf>
- Ormerod, A. D., Wakeel, R. A., Mann, T. A., Main, R. A. et Aldridge, R. D. (1989). Polyamine sensitization in offshore workers handling drilling muds. *Contact Dermatitis*, 21(5), 326-329. doi: 10.1111/j.1600-0536.1989.tb04752.x
- Vaananen, V., Elovaara, E., Nykyri, E., Santonen, T. et Heikkilä, P. (2006). Road pavers' occupational exposure to asphalt containing waste plastic and tall oil pitch. *Journal of Environmental Monitoring*, 8(1), 89-99. doi: 10.1039/b513505b

ANNEXE A

Tableau 12. Description du montage de génération par réacteur

Item	Modèle / description
Agitateur	Caframo BDC2002
Bain thermostaté	Fisher 6200H11
Contrôleur de température et d'humidité de l'air	MNR (Miller-Nelson Instrument/Assay Technologies HCS-501-100)
Débitmètre	Débitmètre 0-20L, TSI Inc. Série 4100 modèle 4140
Gaine chauffante + rhéostat	Gaine chauffante munie d'un rhéostat Electrothermal Power Regulator 1 KW à 110 V
Hygromètre	Hygromètre, Vaisala, modèle HM40
Manomètre	Manomètre Magnehelic® 0-25 cm H ₂ O, Dwyer Instruments
Réacteur	Capacité de 250 mL, hauteur 8 cm x diamètre interne supérieur 7,5 cm x diamètre interne inférieur 5,5 cm Couvercle aluminium avec orifices divers
Source lumineuse	Contrôleur intensité System DC Power Supply, Agilent Technologies, N5770A Lampe halogène OSRAM 64655 HLX
Thermomètre	Fisherbrand™ Thermomètre Traceable™ Kangaroo™, # Fisher 14-649-79

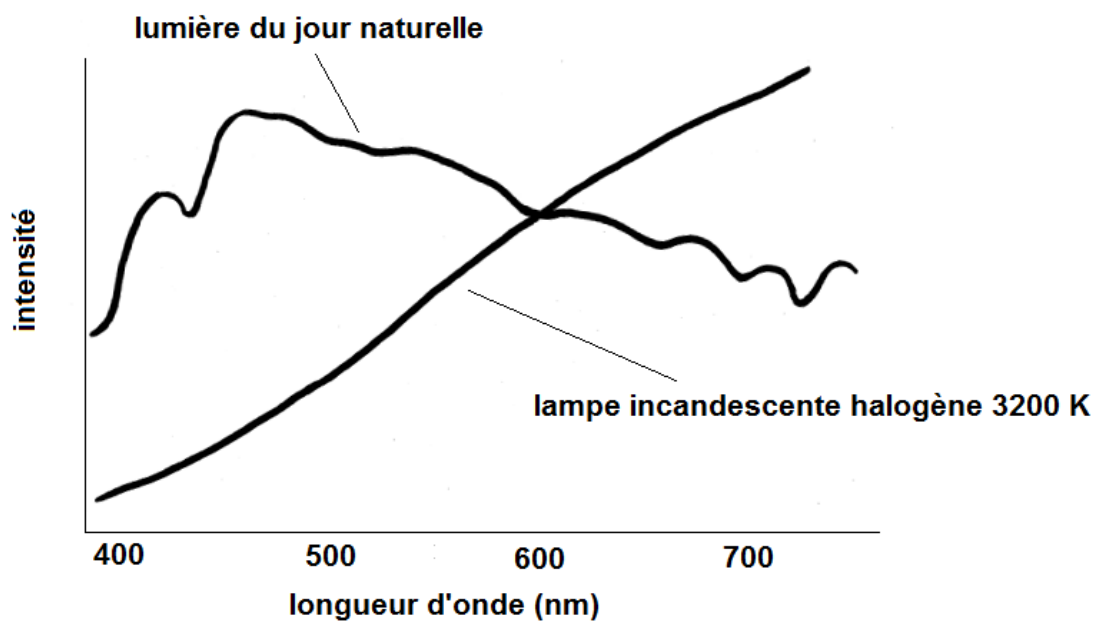


Figure 14. Spectre (qualitatif) lumière émise par la lampe utilisée, information provenant du fabricant Osram (Technology and Application – Tungsten Halogen Low Voltage Lamps Photo Optics, 2000).

ANNEXE B

Tableau 13. Performance des méthodes quantitatives multicomposées

Aldéhydes – NIOSH 2539

Nom	CAS	LD (µg)	LD (µg/m ³) à 0,012 m ³	Précision (%)	Justesse (%)
Acroléine	107-02-8	0,04	3,3	7,7	96
Acétaldéhyde	75-07-0	0,1	8,3	2,4	89
Formaldéhyde	50-00-0	5	420	3,4	95
Propionaldéhyde	123-38-6	0,5	42	1,1	88
Isobutyraldéhyde	78-84-2	0,1	8,3	1,2	97
Butyraldéhyde	123-72-8	0,2	17	1,5	98
Isovaléraldéhyde	590-86-3	0,1	8,3	1,5	99
Valéraldéhyde	110-62-3	0,3	25	1,2	91
Hexanal	66-25-1	0,2	17	1,6	98
Furfural	98-01-1	0,4	33	1,1	92
Heptanal	111-71-7	0,1	8,3	2,0	96

Amines et aminoalcools – IRSST 363 modifié

Nom	Abrév.	CAS	LD (ng)	LD (µg/m ³) à 0,12 m ³	Précision (%)	Justesse (%)
Diéthanolamine	DEtOHA	111-42-2	9,7	0,08	5,6	98
Éthanolamine	EtOHA	141-43-5	4,6	0,04	7,6	97
Méthylamine	MA	74-89-5	3,1	0,03	5,9	82
1-Formylpipérazine	FPA	7755-92-2	5,7	0,05	5,9	95
1-(2-Amino éthyl) pipérazine	AEPA	140-31-8	7,5	0,06	4,7	98
Éthylène diamine	EDA	107-15-3	17	0,14	6,0	99
Pipérazine	PA	110-85-0	6,3	0,05	7,3	98
Aminoéthyl éthanolamine	AEEA	111-41-1	13	0,1	5,0	99

LD : limite de détection

ANNEXE C

Tableau 14. Substances identifiées lors des essais sur l'additif S lors des générations par espace de tête (classées par abondance décroissante)

Nom	CAS	Niveau de confiance	135 °C	150 °C	170 °C
Pipérazine	110-85-0	Moyen	x	x	x
Formamide	75-12-7	Très haut		x	x
Furane non identifié			x	x	x
1-formylpipérazine	7755-92-2	Haut	x	x	x
Amine non identifiée			x	x	x
HAP non identifié				x	x
Cétone non identifié				x	x
Pyrazine	290-37-9	Très haut	x	x	x
acide non identifié					x
HAP non identifié			x		x
Méthyl-2-imidazoline	534-26-9	Haut		x	x
Hydrocarbure aromatique non identifié			x	x	x
Acétamide	60-35-5	Très haut		x	x
Cyanopyrazine	19847-12-2	Très haut	x	x	x
HAP non identifié					x
Cétone non identifiée			x	x	x
Aminopyrazine	5049-61-6	Haut			x
1,4-Diformylpipérazine	4164-39-0	Haut			x
HAP non identifié					x
Cétone non identifiée			x	x	x
1H-Imidazole	288-32-4	Très haut			x
2,3-Diméthylpyrazine	5910-89-4	Moyen	x	x	x
Éthylpyrazine	13925-00-3	Moyen			x
Méthylpyrazine	109-08-0	Moyen	x	x	x
Aldéhyde non identifié					x
Hydrocarbure aromatique non identifié					x
Cétone non identifiée			x	x	x
Aminoacétonitrile	540-61-4	Très haut	x	x	x
Amide non identifiée					x
Ester non identifié					x
Éthylène diamine	107-15-3	Très haut	x	x	
Diméthylaminopyrimidine	31401-46-4	Faible	x		
2-Heptanone	110-43-0	Haut	x	x	
Pyrrôle	109-97-7	Moyen	x	x	
Amine non identifiée				x	
Cétone non identifiée				x	
2-Pentanone	107-87-9	Haut		x	

Tableau 15. Substances identifiées lors des essais sur l'additif V lors des générations par espace de tête (classées par abondance décroissante)

Nom	CAS	Niveau de confiance	135 °C	150 °C	170 °C
1-formylpipérazine	7755-92-2	Haut	x	x	x
Formamide	75-12-7	Très Haut	x	x	x
Furane non identifié			x	x	x
Ester non identifié					x
Amine non identifiée			x	x	x
Amide non identifiée					x
HAP non identifié			x		x
HAP non identifié					x
Pipérazine	110-85-0	Moyen	x	x	x
HAP non identifié					x
Amide non identifié				x	x
Pyrazine	290-37-9	Très Haut	x		x
Amide non identifié					x
HAP non identifié					x
Cétone non identifiée			x	x	x
Acétaldéhyde	75-07-0	Haut			x
Cyanopyrazine	19847-12-2	Très Haut	x	x	x
1,4-Diformylpipérazine	4164-39-0	Moyen			x
HAP non identifié					x
Aldéhyde non identifié					x
Cétone non identifiée					x
Pyrazine substituée non identifiée				x	x
Acétamide	60-35-5	Très Haut			x
Pyrrôle	109-97-7	Moyen			x
Éthylènediamine	107-15-3	Haut	x	x	
Cétone non identifiée			x		
1-(2-aminoéthyl)pipérazine	140-31-8	Moyen	x		
Iodure de triéthylphénylammonium	1010-19-1	Haut	x		
Cétone non identifiée			x		
Aminoacétonitrile	540-61-4	Très Haut	x	x	
Pyridine substituée non identifiée				x	
Éthanolamine	141-43-5	Moyen		x	
Cétone non identifiée				x	
Pyrrôle	109-97-7	Moyen		x	

Tableau 16. Substances identifiées lors des essais sur l'additif W lors des générations par espace de tête (classées par abondance décroissante)

Nom	CAS	Niveau de confiance	135°C	150°C	170°C
Diéthylène glycol	111-46-6	Haut	x	x	x
Éthylène glycol	107-21-1	Très haut	x	x	x
Triéthylène glycol	112-27-6	Faible	x	x	x
Furane non identifié					x
Formamide	75-12-7	Très haut			x
Pyrazine	290-37-9	Très haut	x	x	x
Amide non identifié					x
Amine non identifiée					x
Ester					x
Éthanolamine	141-43-5	Haut		x	x
Acide non identifié					x
Pipérazine	110-85-0	Moyen		x	x
Acétamide	60-35-5	Très haut			x
Pyrazine substituée non identifiée					x
Diéthanolamine	111-42-2	Moyen		x	x
Éthylènediamine	107-15-3	Très haut	x	x	
Amine non identifiée			x		
Glycol non identifié			x		
2-(vinyloxy)- éthylène glycol vinyle éther	764-48-7	Haut	x	x	
Pyrazine substituée non identifiée				x	
5-Diméthylaminopyrimidine	31401-46-4	Faible		x	
Amine non identifiée				x	

ANNEXE D

Tableau 17. Concentrations mesurées (mg/m³) de diéthylène glycol lors des générations par réacteur

Temp. (°C)	S		V		W	
	b (n)	ba (n)	b (n)	ba (n)	b (n)	ba (n)
135	< 0,13 (1)	< 0,13 (6)	< 0,13 (1)	< 0,13 (5)	< 0,13 (1)	0,46 – 0,75 (5)
170	< 0,13 (1)	< 0,13 – 0,13 (5)	< 0,13 – 0,73 (7)*	< 0,13 (13)	< 0,13 – 0,21 (6)*	0,67 – 2,0 (15)

*un seul résultat supérieur à la limite de détection.

Tableau 18. Essais blancs par réacteur pour les amines et les aminoalcools

135 °C (n = 3)			
	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD
DEtOHA	0,46	< 0,08 - 0,71	67 %
EtOHA	0,14	< 0,04 - 0,23	67 %
MA	(< 0,03)	(< 0,03)	0 %
FPA	<0,05	< 0,05 - 0,31	33 %
AEPA	(<0,06)	(< 0,06)	0 %
EDA	<0,14	< 0,14 - 0,94	33 %
PA	0,7	< 0,05 - 1,5	67 %
170 °C (n = 9)			
	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD
DEtOHA	0,59	0,12- 3,1	100 %
EtOHA	0,23	0,08 - 1,3	100 %
MA	(< 0,03)	(< 0,03)	0 %
FPA	0,60	0,12-1,5	100 %
AEPA	< 0,06	< 0,06 - 0,28	33 %
EDA	0,75	< 0,14 - 5,5	67 %
PA	1,3	< 0,05 - 15	89 %

Tableau 19. Résultats pour les amines b c. ba pour le bitume S

135 °C	b n = 1	ba n = 6		
	µg/m ³	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD
DEtOHA	0,66	1,3	0,91 - 1,7	100 %
EtOHA	0,24	1,8	1,3 - 2,8	100 %
MA	< 0,03	0,85	0,65 - 1,3	100 %
FPA	0,12	4,0	1,9 - 5,8	100 %
AEPA	< 0,06	0,55	0,2 - 0,68	100 %
EDA	< 0,14	24	14 - 42	100 %
PA	0,51	28	17 - 43	100 %
170°C	b n = 1	ba n = 8		
	µg/m ³	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD
DEtOHA	0,09	1,6	0,62 - 5,7	100 %
EtOHA	0,11	2,8	2,4 - 3,1	100 %
MA	< 0,03	2,5	1,9 - 3,2	100 %
FPA	< 0,05	12	8,3 - 26	100 %
AEPA	< 0,06	12	7,2 - 20	100 %
EDA	< 0,14	27	11 - 43	100 %
PA	< 0,05	73	42 - 110	100 %

Tableau 20. Résultats pour les amines b c. ba pour le bitume V

135 °C		ba n = 5				
	b n = 1	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD		
	µg/m ³					
DEtOHA	0,68	1,7	0,60 - 2,5	100 %		
EtOHA	0,16	1,4	0,92 - 2,0	100 %		
MA	< 0,03	0,29	0,22 - 0,33	100 %		
FPA	0,15	0,92	0,43 - 1,4	100 %		
AEPA	< 0,06	0,42	0,33 - 0,63	100 %		
EDA	< 0,14	8,2	2,5 - 11	100 %		
PA	0,40	6,3	5,2 - 10	100 %		
170 °C		ba n = 16				
	b n = 7	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD		
	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD			
DEtOHA	0,11	< 0,08 - 0,18	71 %	2,2	1,5 - 3,7	100 %
EtOHA	0,07	0,05 - 0,20	100 %	3,2	2,0 - 6,2	100 %
MA	(< 0,03)	(< 0,03)	0 %	1,8	0,92 - 3,1	100 %
FPA	(< 0,05)	< 0,05 - 0,10	14 %	7,2	2,4 - 12	100 %
AEPA	(< 0,06)	(< 0,06)	0 %	5,4	3,5 - 14	100 %
EDA	(< 0,14)	< 0,14 - 0,43	29 %	17	6,3 - 47	100 %
PA	(< 0,05)	< 0,05 - 0,15	43 %	54	22 - 78	100 %

Tableau 21. Résultats pour les amines b c. ba pour le bitume W

135 °C						
b n = 1		ba n = 5				
	µg/m ³	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD		
DEtOHA	0,75	4,7	3,4 - 8,3	100 %		
EtOHA	0,15	13	12 - 15	100 %		
MA	< 0,03	0,43	0,41 - 0,59	100 %		
FPA	0,13	0,62	0,17 - 1,3	100 %		
AEPA	< 0,06	0,05	< 0,06 - 0,32	60 %		
EDA	< 0,14	4,9	2,7 - 23	100 %		
PA	0,26	3,9	2,3 - 20	100 %		
170 °C						
b n = 6		ba n = 15				
	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD	médiane µg/m ³	étendue µg/m ³	% ≥ LD
DEtOHA	0,49	0,08 - 2,5	100 %	28	10 - 40	100 %
EtOHA	0,15	< 0,04 - 2,1	83 %	20	16 - 24	100 %
MA	(< 0,03)	(< 0,03)	0 %	1,9	1,3 - 4,3	100 %
FPA	0,28	< 0,05 - 1,1	83 %	10	5,2 - 24	100 %
AEPA	0,13	< 0,06 - 0,25	33 %	12	2,8 - 30	100 %
EDA	1,0	< 0,14 - 6,27	83 %	39	8,5 - 64	100 %
PA	0,55	< 0,05 - 9,9	83 %	73	26 - 110	100 %