

Recherche des substituts du bisphénol A dans les papiers thermiques : résultats de l'étude INRS

D. Jargot, S. Melin, E. Pelletier, département Métrologie des polluants, INRS

Les propriétés de perturbateur endocrinien du bisphénol A (BPA), largement utilisé comme révélateur dans le papier thermique, sont aujourd'hui bien connues. Depuis fin 2016, sa concentration dans les papiers thermiques est restreinte à 0,02 % en poids de papier par décision de la Commission européenne, avec une interdiction de mise sur le marché après le 2 janvier 2020 [1]. Cette mesure vise, entre autres, à réduire l'exposition professionnelle des femmes en âge de procréer manipulant des papiers thermiques.

L'apparition progressive du papier thermique portant le label officiel « Sans BPA » ou « Sans phénol ajouté » et des tickets de caisse et reçus de carte bancaire (CB), affichant la mention volontaire « Sans BPA », « Sans bisphénol » ou « Sans phénol » a conduit l'INRS à mener, depuis début 2019, une étude visant à identifier les molécules utilisées comme révélateurs thermiques en substitution du BPA. L'objectif final était d'évaluer l'état d'avancement de la substitution dans l'intention de pouvoir estimer son impact sur la réduction des risques professionnels.

Dans son rapport de juin 2020, l'ECHA (European Chemical Agency) indique que le volume de papier thermique commercialisé en 2019 par les fabricants et les importateurs européens, majoritairement membres de l'ETPA (European Thermal Paper Association), s'élève à 477 kilotonnes, avec 29 % (48 % en 2018) de papier à base de BPA, 39 % (21 % en 2018) à base de bisphénol S (BPS) et

32 % (31 % en 2018) contenant un autre révélateur, sans précision quant à sa nature [2].

Des expositions sont envisageables chaque fois que des salarié(e)s manipulent le papier thermique des tickets de caisse et reçus de carte de crédit, effectuent des enregistrements médicaux, délivrent des billets de loisirs et des titres de transport ou collent des étiquettes de bagagerie dans le transport aérien.

Pour améliorer la connaissance des composés utilisés aujourd'hui comme révélateurs thermiques en substitution du BPA, l'analyse en laboratoire effectuée par l'INRS des tickets annoncés sans BPA, bisphénols ou phénols, a ainsi permis de :

- rechercher la présence de 17 composés, cités au niveau européen ou mondial comme candidats pour la substitution (tableau I page suivante) [3 à 5] ;
- identifier les substances auxquelles les salarié(e)s seront susceptibles d'être exposé(e)s demain ;
- pouvoir orienter les recommandations de l'INRS sur les conduites à tenir et les études toxicologiques complémentaires à envisager.

Filière, utilisations et collecte du papier thermique

La structure et la composition chimique d'un papier thermique sont classiquement schématisées comme dans la figure 1.

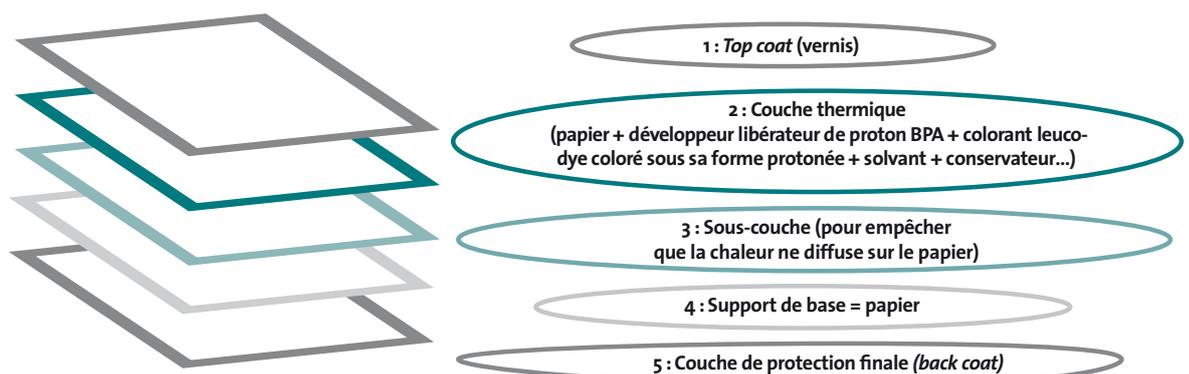


Figure 1 : Structure et composition chimique d'un papier thermique (d'après Ricoh Industrie France SAS – www.ricoh-thermal.com).

TABLEAU I : Les 17 révélateurs thermiques recherchés par l'analyse

Composé	Noms synonymes	CAS	Molécule
4,4'-(2,2-Propanediyl)diphénol	Bisphénol A, BPA	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
4,4'-Sulfonyldiphénol	Bisphénol S, BPS	80-09-1	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S
2-[(4-Hydroxyphényl)sulfonyl]phénol	2,4-BPS	5397-34-2	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S
Bis(4-hydroxyphényl)acétate de méthyle	MBHA	5129-00-0	C ₁₅ H ₁₄ O ₄
4,4'-Méthylènediphénol	Bisphénol F, BPF	620-92-8	C ₁₃ H ₁₂ O ₂
N-(p-Toluènesulfonyl)-N'-(3-p-toluènesulfonyl-oxyphényl)urée	Pergafast® 201	232938-43-1	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₆ S ₂
4-[(4-(Allyloxy)phényl)sulfonyl]phénol	BPS-MAE	97042-18-7	C ₁₅ H ₁₄ O ₄ S
4-[(4-Isopropoxyphényl)sulfonyl]phénol	D-8	95235-30-6	C ₁₅ H ₁₆ O ₄ S
4,4'-[Méthylènebis(oxy-2,1-éthanediylsulfanediyl)]diphénol	DD-70	93589-69-6	C ₁₇ H ₂₀ O ₄ S ₂
4-Hydroxybenzoate de benzyle	PHBB	94-18-8	C ₁₄ H ₁₂ O ₃
4,4'-Sulfonylbis(2-allylphénol)	TGSA	41481-66-7	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ S
4,4'-(2,2-Propanediyl)bis(2-méthylphénol)	Bisphénol C, BPC	79-97-0	C ₁₇ H ₂₀ O ₂
4-[(4-Benzyloxyphényl)sulfonyl]phénol	BPS-MPE	63134-33-8	C ₁₉ H ₁₆ O ₄ S
5,5'-(2,2-Propanediyl)di(2-biphénylol)	Bisphénol PH, BPPH, BisOPP-A	24038-68-4	C ₂₇ H ₂₄ O ₂
4,4'-(1-Phényl-1,1-éthanediyl)diphénol	Bisphénol AP, BPAP	1571-75-1	C ₂₀ H ₁₈ O ₂
N,N'-[Méthylènebis(4,1-phénylènecarbamoyl)]bis(4-méthylbenzènesulfonamide)	BTUM	151882-81-4	C ₂₉ H ₂₈ N ₄ O ₆ S ₂
Composé urée uréthane	UU	321860-75-7	C ₄₂ H ₃₆ N ₆ O ₈ S

Le processus d'impression repose sur l'effet de la chaleur qui permet à la molécule chimique qui joue le rôle de révélateur, de réagir avec le leuco-colorant en présence du solvant, pour libérer un composé protoné coloré qui fait ainsi apparaître les caractères d'imprimerie.

De nombreux intervenants constituent la chaîne de fabrication, distribution et utilisation du papier thermique :

- les papetiers, dont 8 identifiés en Europe, ou fabricants de la couche thermique (n° 2 dans la *figure 1*) ;
- les transformateurs appelés aussi les découpeurs (ou marques), qui produisent les bobines, par superposition des couches (n° 1 à n° 5) constituant le papier thermique proprement dit ;
- les imprimeurs et distributeurs, qui commercialisent le papier par lots de bobines, bobinettes ou diagrammes d'enregistrements pour un type d'imprimante particulier et ont, sauf s'ils sont également transformateurs, peu d'informations sur la couche thermique et la nature du révélateur ;
- enfin, les utilisateurs qui manipulent les tickets de caisse, reçus de carte de crédit, titres de transports, étiquettes de bagagerie, billets de loisirs et enregistrements médicaux tels que les électrocardiogrammes.

La collecte des échantillons a dû prendre en compte la diversité des techniques de vente du papier, la disparité des références entre marque et revendeur et les nombreuses évolutions de la profession, au fil des rachats et regroupements internationaux.

Toutes les options ont été explorées, trois adoptées, permettant *a priori* de recouvrir l'essentiel des utilisations et des références de papier thermique vendues en France :

- l'obtention, à titre gratuit, des échantillons de la part d'un transformateur, d'un imprimeur/distributeur et d'un distributeur français, qui ont également témoigné de la réalité et des obstacles à la substitution dans le domaine ;
- l'achat chez les distributeurs en papeterie, des lots de bobinettes neuves pour caisses enregistreuses ou terminaux de carte de crédit ;
- la collecte par les utilisateurs eux-mêmes.

Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés sur la base du protocole développé pour une étude précédente sur les bisphénols A et S dans les tickets de caisse et de celui adopté officiellement par l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) pour délivrer le label « *Ticket sans phénols* » :

- découpage manuel des tickets ;
- extraction réalisée à température ambiante par du méthanol à l'aide des ultra-sons ;
- séparation et identification des 17 révélateurs possibles par chromatographie liquide avec détection UV et barrette de diodes (HPLC/UV/PDA, 17 pics séparés en 70 min), mise en œuvre en parallèle avec

une méthode par chromatographie liquide UPLC couplée à la spectrométrie de masse en tandem, également équipée d'un détecteur à barrette de diodes (UPLC-MS/MS + UPLC-PDA, élution et séparation des 17 pics en 8,5 min). Cette dernière combinaison a finalement été validée pour le dosage des teneurs en révélateur (en mg/g de papier) par comparaison avec les substances de référence pures.

Le domaine d'application de la méthode varie de 0,1 mg révélateur/g de papier à 10 ou 50 mg/g selon les composés, nécessitant pour certains une dilution supplémentaire de l'échantillon.

Résultats des analyses

Le **tableau II** fournit la nature du révélateur thermique extrait. Il s'agit à chaque fois d'un bisphénol plus ou

TABLEAU II : Résultats des analyses effectuées sur les 84 échantillons de papier thermique

Identification INRS	Origine	Nature du révélateur thermique	Teneur estimée en mg/g moy ¹ /moy ² (n ³)
Bobinette générique	Imprimeur/distributeur	BPS	8,93/9,58 (6)
Bobinette générique	Transformateur	BPS	15,83/14,33 (9)
Bobinette générique	Transformateur	Pergafast® 201	12,67/7,30 (3)
Bobinette générique	Imprimeur/distributeur	Pergafast® 201	8,54/7,30 (5)
Bobinette générique	Transformateur	BPA	6,74 / 8,86 (1)
Bobinette générique	Transformateur	BPA	12,22 ² (1)
Bobinette générique	Imprimeur/distributeur	D-8	12,61/14,31 (1)
Bobinette pour tags de traçabilité (abattoirs, horticulture...)	Transformateur	TGSA	12,68/18,76 (1)
Bobinette de papier sans révélateur	Imprimeur/distributeur	Aucun révélateur	0/0 (1)
Aéroportuaire	Voyageur	TGSA	5,24/5,68 (15)
Aéroportuaire	Voyageur	BPS	8,32/10,93 (1)
Aéroportuaire	Voyageur	BPS	7,15/8,41 (2)
Aéroportuaire	Voyageur	BPA	5,27/5,98 (3)
Tickets imprimés (CB, Caisse, reçus, cinéma...)	Commerce et halls d'accueil	BPS	9,75/10,93 (11)
Tickets imprimés (CB, Caisse, reçus, cinéma...)	Commerce et halls d'accueil	Pergafast® 201	9,56/12,38 (5)
Tickets imprimés (CB, Caisse, reçus, cinéma...)	Commerce et halls d'accueil	BPA	10,64 ² (3)
Papier cartonné (loisirs, transports, musée) et activités bancaires	Visiteur, voyageur et imprimeur/transformateur	D-8	4,29/3,65 (1)
Papier cartonné (loisirs, transports, musée) et activités bancaires	Visiteur, voyageur et imprimeur/transformateur	Pergafast® 201	3,83/4,86 (2)
Papier cartonné (loisirs, transports, musée) et activités bancaires	Visiteur, voyageur et imprimeur/transformateur	Pergafast® 201	29,30/40,71 (1)
Papier cartonné (loisirs, transports, musée) et activités bancaires	Visiteur, voyageur et imprimeur/transformateur	Pergafast® 201	7,19/6,83 (1)
Papier cartonné (loisirs, transports, musée) et activités bancaires	Visiteur, voyageur et imprimeur/transformateur	BPS	8,24/8,67 (1)
Papier pour étiquettes auto-adhésives	Transformateur	BPS-MAE	8,71/13,08 (1)
Papier pour étiquettes auto-adhésives	Transformateur	Composé non identifié + BPS-MAE + D-8	0,10 BPS-MAE + 0,17 D8 (1)
Papier pour monitoring médical	Imprimeur/distributeur	BPS	8,35/8,41 (4)
Papier pour monitoring médical	Imprimeur/distributeur	Pergafast® 201	8,44/7,17 (1)
Papier pour monitoring médical	Distributeur	D-8	8,93/10,24 (1)
Papier pour monitoring médical	Cabinet médical	BPA	16,46/15,61 (1)
Papier pour monitoring médical	Maternité	BPA	2,79/2,49 (1)

1. résultat moyen par UPLC-MS/MS

2. résultat moyen par UPLC-PDA

3. nombre d'échantillons pour la série

moins complexe, sulfoné ou non : BPS, TGSA, BPS-MAE, D-8, ou de la molécule Pergafast® 201.

En résumé, 84 échantillons de papier thermique imprimé ou non ont été analysés :

- des bobinettes thermiques vierges (dites génériques) pour reçus CB, caisses enregistreuses et tags de traçabilité, correspondant le plus souvent au grammage 55 g/m², de qualité *Sans BPA, Sans bisphénol* ou *Sans phénol* ainsi qu'un échantillon d'un papier innovant, garanti sans aucun révélateur chimique : 54 % de ces échantillons contiennent du BPS (*Sans BPA*) et 29 % du Pergafast® 201 (*Sans BPA, Sans phénol*), alors que du D-8 a été mis en évidence dans un échantillon (*Sans bisphénol*), du TGSA dans un autre (*Sans BPA*) et du BPA pour deux échantillons envoyés probablement par erreur. Aucun révélateur chimique parmi les 17 recherchés n'a été détecté pour l'échantillon innovant ;

- des tickets imprimés (caisse, cinéma, file d'attente) et reçus (CB, autres) remis aux clients dans les petits commerces, les grandes surfaces ou les halls d'accueil : 58 % à base de BPS (*Sans BPA ou aucune mention*), 26 % de Pergafast® 201 (*Sans BPA, Sans phénol ou aucune mention*) et 13 % de BPA (*aucune mention*) ;

- des échantillons cartonnés pour transports, entrées de musée, activités de loisirs ou bancaires (grammage 74 g/m² par exemple) : 67 % contiennent du Pergafast® 201 (*Sans BPA, Sans phénol ou aucune mention*), un du D-8 (*aucune mention*) et un autre du BPS (*Sans BPA*) ;

- des échantillons pour les activités aéroportuaires, étiquettes de bagagerie, cartes d'embarquement et billets d'avion : 71 % contiennent du TGSA (*Sans BPA ou aucune mention*), 14 % du BPS (*aucune mention*) alors que le BPA était encore le révélateur pour les billets d'avion (14 %) ;

- du papier pour étiquettes auto-adhésives : pour l'un (annoncé *Sans BPA et Sans BPS*) du BPS-MAE a été mis en évidence et pour l'autre un composé non identifié parmi les 17 molécules recherchées ; probablement le révélateur lui-même, en présence d'un mélange de BPS-MAE et de D-8 à des teneurs laissant suggérer qu'il s'agissait de papier recyclé ;

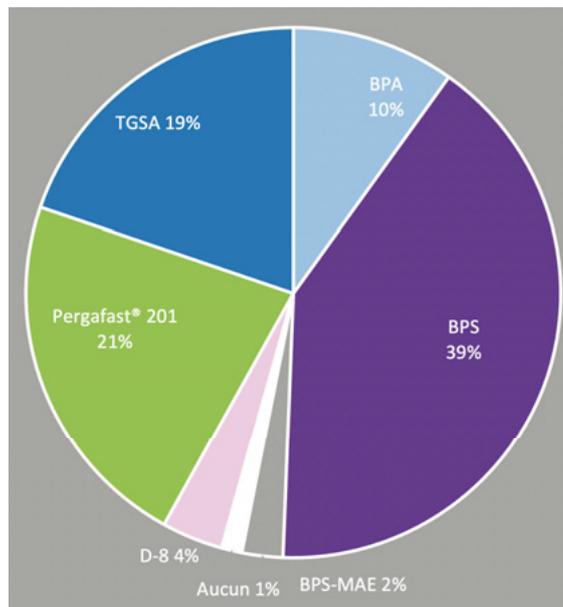
- des enregistrements médicaux : ceux collectés par les utilisateurs contenaient encore du BPA, mais le papier commercialisé aujourd'hui pour l'électro-, le cardio- ou le fœto-monitoring est à base de D-8, de Pergafast® 201 (*Sans BPA*) ou de BPS (*Sans BPA*).

La répartition des substituts identifiés est représentée dans la **figure 2**.

Conclusion et perspectives

Une méthode a été adaptée permettant d'analyser le papier thermique en laboratoire et de dresser un panorama réaliste des révélateurs utilisés actuellement en

Figure 2 : Nature du révélateur thermique dans les échantillons analysés (toutes catégories)



France pour la substitution du BPA. Les informations obtenues complètent les enquêtes de l'ECHA, qui s'intéressent plutôt à la disparition effective du BPA sur le marché européen et reposent essentiellement sur les déclarations volontaires des entreprises et leurs volumes de vente.

Les résultats de la dernière enquête de l'ECHA [2], les données publiées sur le papier thermique utilisé dans d'autres pays que la France [6 à 10], ainsi que les études de l'INRS [11 à 13], montraient, jusqu'en 2019, que le BPS avait pris la place laissée par le BPA. Les différents fabricants de papier thermique semblent progressivement faire le choix du Pergafast® 201 et du TGSA, le BPS présentant avantages et inconvénients d'un point de vue :

- économique, celui-ci restant la solution alternative la moins coûteuse alors que le Pergafast® 201 est l'une des plus chères ;
- technologique, la qualité du papier ainsi que les procédés de fabrication et d'impression devant être, ou non, modifiés ou ajustés ;
- toxicologique, avec l'évolution de la réglementation sur les perturbateurs endocriniens ;
- environnemental, concernant par exemple, les critères de persistance des substances dans le milieu aquatique ;
- des attentes ou aspirations de la population générale en matière de santé.

L'étude n'avait pas la prétention d'être exhaustive ni vocation à estimer l'ampleur de la substitution, mais donne une image réaliste de sa mise en œuvre, même si les échantillons correspondant aux tickets-clients

imprimés pouvaient avoir été commandés ou achetés avant la date butoir du décret [1] et la présence de BPA ne plus correspondre à la réalité du même type de papier en 2020.

Quoi qu'il en soit, les chiffres du commerce extérieur et les données de la Direction générale des douanes et droits indirects (site <https://lekiosque.finances.gouv.fr>) ne descendent pas à ce niveau de détail et n'apportent pas d'informations supplémentaires.

L'approche qualitative sur la connaissance des produits de substitution du bisphénol A constitue une

étape préliminaire aux travaux sur leur toxicité, le repérage et la réduction des expositions professionnelles et permettra d'établir des recommandations pour le suivi de l'état de santé des salarié(e)s qui manipulent du papier thermique.

Bien que la substitution du BPA semble avoir été largement engagée, les connaissances sur les nouveaux révélateurs thermiques et leurs effets sur la santé, devront encore progresser avant de pouvoir mener une évaluation complète des risques et estimer l'impact, les enjeux et le bénéfice de cette substitution.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Règlement (UE) 2016/2235 de la Commission du 12 décembre 2016 modifiant l'annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne le bisphénol A. In: EUR-Lex. Union européenne, 2016 (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A32016R2235>).
- [2] The use of bisphenol A and its alternatives in thermal paper in the EU during 2014-2022. June 2020. ECHA-20-R-07-EN. Helsinki : European Chemicals Agency (ECHA) ; 2020 : 20 p.
- [3] Alternative technologies and substances to bisphenol A (BPA) in thermal paper receipts. Environmental Project N° 1553, 2014. Danish Ministry of the Environment. Environmental Protection Agency, 2014 (<https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/03/978-87-93178-20-5.pdf>).
- [4] Bisphenol A Alternatives In Thermal Paper. Final Report. United States Environmental Protection Agency (EPA), 2014 (https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-05/documents/bpa_final.pdf).
- [5] van Es DS - Analysis of alternatives for BPA in thermal paper. Report 1515. Wageningen : Wageningen UR Food & Biobased Research ; 2014 : 27 p.
- [6] Björnsdotter MK, de Boer J, Ballesteros-Gómez A - Bisphenol A and replacements in thermal paper: A review. *Chemosphere*. 2017 ; 182 : 691-706.
- [7] Björnsdotter MK, Jonker W, Legradi J, Kool J et al. - Bisphenol A alternatives in thermal paper from the Netherlands, Spain, Sweden and Norway. Screening and potential toxicity. *Sci Total Environ*. 2017 ; 601-602 : 210-21.
- [8] Eckardt M, Simat TJ - Bisphenol A and alternatives in thermal paper receipts. A German market analysis from 2015 to 2017. *Chemosphere*. 2017 ; 186 : 1016-25.
- [9] Vervliet P, Gys C, Caballero-Casero N, Covaci A - Current-use of developers in thermal paper from 14 countries using liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Toxicology*. 2019 ; 416 : 54-61.
- [10] Eckardt M, Kubicova M, Tong D, Simat TJ - Determination of color developers replacing bisphenol A in thermal paper receipts using diode array and Corona charged aerosol detection. A German market analysis 2018/2019. *J Chromatogr A*. 2020 ; 1609 : 460437.
- [11] Ndaw S, Robert A, Rémy A, Jargot D et al. - Expositions professionnelles au bisphénol A lors de la manipulation de papier thermique. Vu du terrain TF 238. *Réf Santé Trav*. 2016 ; 146 : 51-64.
- [12] Ndaw S, Rémy A, Jargot D, Denis F et al. - Bisphénols A et S dans le papier thermique : exposition professionnelle ? Communication présentée à : 34^e Congrès national de médecine et santé au travail. Paris, 21-24 juin 2016. *Arch Mal Prof Environ*. 2016 ; 77 (3) : 474-75.
- [13] Ndaw S, Rémy A, Denis F, Marsan P et al. - Occupational exposure of cashiers to bisphenol S via thermal paper. *Toxicol Lett*. 2018 ; 298 : 106-11.