



Dossier

POLYEXPOSITIONS CHIMIQUES MASSIVES ET DIFFUSES : UNE RÉALITÉ MÉCONNUE

❶ Polyexpositions chimiques massives et diffuses: de quoi parle-t-on?

P. 32

❷ Les retardateurs de flamme dans les filières de traitement des DEEE

P. 34

❸ Recyclage des piles et accumulateurs portables: biométrie des expositions aux métaux

P. 42

❹ Compostage et méthanisation des déchets: une polyexposition à prendre en compte

P. 51

❺ Les sites et sols pollués: des terrains propices à la polyexposition chimique

P. 61

❻ Commerces et entrepôts de stockage: une pollution variable selon les produits

P. 67

❼ Des outils pour évaluer les polyexpositions

P. 72

❽ La toxicologie expérimentale à l'épreuve des polyexpositions

P. 75

❾ La méthode « screening »: une aide au diagnostic et à l'évaluation de la polyexposition aux composés organiques volatils

P. 80

Les polyexpositions, trop peu prises en compte dans la prévention des risques professionnels, représentent une réalité du monde du travail. Parmi les différentes combinaisons de nuisance – chimiques, biologiques, physiques, etc. – celle qui est la plus connue est le cas de mélanges de produits chimiques. Dans certains secteurs, l'exposition ou la polyexposition aux substances chimiques n'est pas évidente à identifier. La première partie du dossier traite de secteurs où les polyexpositions sont avérées: traitement des DEEE, recyclage des piles et batteries, déchets biologiques. Deux articles rapportent une polyexposition aux produits chimiques plus diffuse: traitement de sites pollués ou stockage de produits dans les commerces et entrepôts. La deuxième partie est consacrée aux outils capables d'appréhender les polyexpositions: outils existants, avec un focus sur Mixie et Altrex Chimie, et outils en cours de mise au point, qui permettront d'évaluer l'impact cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR) ou les effets de perturbation endocrinienne (PE) de mélanges de substances. Un dernier article présente la méthode *screening*, déjà utilisée pour évaluer la polyexposition à des composés organiques volatils.

MASSIVE AND DIFFUSE CHEMICAL POLY-EXPOSURE: A POORLY KNOWN REALITY – Poly-exposure has hardly been taken into account in the prevention of occupational risks, although it is a reality in the world of work. Among the different combinations of exposures – chemical, biological, physical, etc. –, the most well-known is the case of mixtures of chemicals. However, in certain sectors, exposure or poly-exposure to chemicals is not easy to identify. Such situations, as well as the suitable tools to assess them, are presented in this dossier.

POLYEXPOSITIONS CHIMIQUES MASSIVES ET DIFFUSES: DE QUOI PARLE-T-ON?

Pour évaluer les risques professionnels encourus par des salariés au travail, il est important, si l'on veut développer une approche réaliste, de prendre en considération les polyexpositions qui ne sont que le reflet d'expositions combinées à de multiples nuisances. L'exposition à un mélange de produits chimiques est le cas de figure le plus souvent rencontré en entreprise. Même si certaines activités professionnelles ne requièrent pas l'utilisation de tous les produits chimiques simultanément, même si les concentrations dans les atmosphères de travail peuvent être très faibles, il n'en demeure pas moins que les salariés se retrouvent en situation de polyexposition. C'est ce que nous proposons de démontrer à travers ce dossier.

COSMIN
PATRASCU
INRS,
département
Expertise
et conseil
technique

PIERRE
CAMPO,
BÉNÉDICTE
LA ROCCA
INRS,
département
Toxicologie et
biométrie

FRÉDÉRIC
CLERC
INRS,
département
Métrologie
des polluants

Dans le milieu du travail, la majorité des salariés est exposée à de multiples facteurs de risques sanitaires: des nuisances chimiques, physiques, biologiques, sans oublier les risques psychosociaux, etc. [1]. Ces expositions peuvent se cumuler pendant toute une carrière, elles peuvent faire l'objet d'expositions simultanées ou décalées dans le temps et elles peuvent présenter des effets à court, moyen et long terme.

Historiquement, la prévention des risques est réalisée nuisance par nuisance, même si plusieurs sources de dangers sont identifiées dans l'environnement professionnel [2]. En conséquence, les interactions possibles entre les expositions et les facteurs de risque sont rarement prises en compte, bien souvent en raison du manque de connaissances relatives aux effets combinés.

L'approche de la prévention, que l'on peut qualifier par « mono-danger » ou « mono-risque », a fait ses preuves depuis sa première mise en place et son efficacité est reconnue. C'est ce constat encourageant qui a permis de compléter celle-ci par une approche polyexposition, qui permet de se rapprocher des conditions réelles de travail. Ceci a d'ailleurs été facilité par l'évolution technologique qui a donné naissance à de nouveaux outils de prévention destinés aux polyexpositions.

Aujourd'hui, les polyexpositions professionnelles sont source de préoccupations car leurs effets sur la santé ne sont pas toujours bien connus. Néanmoins, on sait qu'ils peuvent être indépendants les uns des autres ou bien interagir entre eux. Quatre types d'interaction possibles peuvent influencer les effets des substances chimiques:

- **la synergie.** Les effets des nuisances sont supérieurs à la somme des effets inhérents à chacune des expositions;
 - **l'inhibition.** Les effets des polyexpositions sont inférieurs à la somme des effets inhérents à chacune des expositions;
 - **la potentialisation.** Une exposition sans effet devient une nuisance avec effets sur la santé lorsqu'elle est associée à une autre exposition;
 - **l'additivité.** Les effets des nuisances s'additionnent. La connaissance des effets combinés sur la santé des travailleurs de divers agents permet de comprendre ces interactions et donc de mettre en œuvre des solutions de prévention. À cela, s'ajoute le fait qu'une meilleure connaissance et une meilleure évaluation des effets des polyexpositions permettent d'identifier des situations de travail potentiellement dangereuses, pour lesquelles la recherche pourra proposer des mesures de prévention adaptées.
- Le troisième Plan santé au travail (PST 3) a été adopté fin 2015 par le ministère chargé du Travail pour la période 2016-2020. L'une de ses actions spécifiques (Cf. *Action n° 1.11 du PST 3*) vise à améliorer la prise en compte des polyexpositions et à identifier les filières professionnelles dont les salariés sont particulièrement exposés aux risques cumulés. Un premier état des lieux a permis de recenser les principales mesures prises dans ce domaine par les acteurs de la prévention en France et dans d'autres pays d'Europe et d'Amérique du Nord; puis, il a permis de souligner que les connaissances et les actions les plus avancées portent sur les polyexpositions aux substances chimiques. Néanmoins, la prise de conscience des travailleurs et des préventeurs sur ces risques reste insuffisante [3].

Parmi les différentes combinaisons de polyexposition possibles, celle des produits chimiques a été la plus étudiée et il existe des solutions de prévention adaptées, dont certaines sont évoquées dans ce dossier. Dans des milieux professionnels où les salariés sont exposés au risque chimique, il est rare que l'exposition se résume à une seule substance; elles sont en général plusieurs et leur nombre peut être élevé. Ainsi, sous une référence commerciale unique, peuvent se cacher plusieurs substances et donc un risque de polyexposition. En effet, les solvants, peintures, colles, carburants, produits de nettoyage, cosmétiques, ..., sont autant de composés chimiques multiples que l'on retrouve souvent dans les entreprises, y compris dans celles n'ayant pas une activité associée à la chimie. À ces produits facilement identifiables, s'ajoutent les agents chimiques générés sur les postes de travail et par les procédés de fabrication (fumées de soudage, produits de dégradation, brouillards ou aérosols, poussières..., et des déchets). Même dans une petite entreprise, des dizaines, voire des centaines de substances chimiques peuvent être utilisées simultanément. Enfin, des sources d'exposition extra-professionnelles existent aussi, comme l'alimentation, l'environnement ou la prise de médicaments qui augmentent les combinaisons de co-expositions chimiques [4].

L'INRS s'intéresse aux polyexpositions depuis plusieurs années et a effectué de nombreuses études pour identifier les secteurs d'activité concernés, afin de caractériser des situations de travail où les salariés sont exposés à plusieurs substances chimiques. Ces études ont permis d'acquérir des connaissances et de développer des outils pour mieux appréhender les polyexpositions chimiques en entreprise. Citons, entre autres, une étude réalisée à partir de mesures d'exposition enregistrées dans les bases de données Colchic et Scola [5], dont l'objectif principal était d'identifier les secteurs et les situations de polyexposition aux agents chimiques entre 2005 et 2014. Ce travail a montré, par exemple, que dans le secteur de la santé, 38% des situations exposent les opérateurs à un mélange de xylène/éthylbenzène/cyclohexane/1-méthoxypropane-2-ol. De la même manière, dans le secteur de l'imprimerie, 39% des situations exposent les opérateurs à un mélange de toluène/1,2-dichloroéthane/méthyléthylcétone/4-méthylpentane-2-one. Par ailleurs, une des conclusions est que l'évaluation du risque par « mono-exposition » ne permet pas de détecter l'intégralité des situations à risque. On note que 16% de ces situations ont été détectées à travers l'approche polyexpositions, alors qu'aucune valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) n'est dépassée.

Aujourd'hui, d'autres études sont en cours à l'INRS pour acquérir de nouvelles connaissances sur ce sujet et proposer de nouveaux outils adaptés aux méthodes de mesure des expositions. Ces outils permettront,



© Patrick Delapierre pour l'INRS/2012

dans un futur proche, d'évaluer l'impact cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR), ou les effets de perturbation endocrinienne (PE) de mélanges de substances chimiques prélevées. Enfin, la prévention peut compléter l'évaluation « classique » des risques chimiques, par l'identification de nouveaux indicateurs biologiques à partir d'analyses réalisées dans des matrices biologiques (urines, sang, condensat de l'air exhalé) des opérateurs. En effet, ces indicateurs présentent l'avantage d'alerter le préventeur en lui fournissant des signes avant-coureurs de souffrance des organes, comme le stress oxydatif par exemple. Une approche avant-gardiste consistera à développer des méthodes capables d'établir des profils biométrologiques des salariés qui seront ensuite corrélés à leurs activités. Restera ensuite à exploiter ces données de façon à rechercher les relations éventuelles entre profils et situations d'exposition identifiées. ●

BIBLIOGRAPHIE

[1] ROQUELAURE Y. – Étude de la co-exposition aux contraintes physiques et aux produits chimiques neurotoxiques chez les salariés des Pays-de-la-Loire. *Archives des maladies professionnelles et de l'environnement*, 2014, 75, 4, pp. 396-405.

[2] MEMMI S. ET AL. – Premiers résultats de l'enquête Sumer 2017. *Références en santé au travail*, 2019, 159, TF 273, pp. 53-78.

[3] MINISTÈRE DU TRAVAIL – Plan de santé au travail 2016-2020 (PST3). Novembre 2015. Accessible sur: <https://travail-emploi.gouv.fr/IMG/pdf/pst3.pdf>

[4] MATINET B., ROSANKIS E. – Les expositions aux risques professionnels dans la fonction publique et le secteur privé en 2017. *Dares, Synthèse Stat'*, décembre 2019, 31.

[5] CLERC F. ET AL. – Taking multiple exposure into account can improve assessment of chemical risks. *Annals of Work, Env. and Health*, 2018, 62, 1, pp. 53-61.

LES RETARDATEURS DE FLAMME DANS LES FILIÈRES DE TRAITEMENT DES DEEE

Les salariés du secteur des déchets sont confrontés à des polyexpositions dont les effets sont encore peu connus. Dans le traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) par exemple, les salariés évoluent souvent dans des locaux contaminés par des métaux et d'autres produits chimiques, comme les retardateurs de flamme présents dans ces déchets. Si les concentrations par substance sont souvent faibles, on trouve des dizaines de produits, avec parfois des effets neurotoxiques, quand d'autres se comportent comme de véritables perturbateurs endocriniens.

MARIE LECLER,
FRANÇOIS
ZIMMERMANN,
ERIC SILVENTE
INRS,
département
Ingénierie
des procédés

Lors du traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE; Cf. *Encadré 1*), de nombreux composés minéraux et organiques sont potentiellement émis dans l'atmosphère de travail. L'INRS a ainsi mis en évidence des niveaux d'exposition importants en métaux (principalement: plomb, cadmium, mercure, yttrium) au cours de campagnes de mesures dans des sites de traitement de DEEE [2-4].

En plus de cette pollution avérée en métaux et poussières inhalables, des composés tels que les retardateurs de flamme (RF) présents dans les plastiques, les cartes électroniques et les câbles sont susceptibles d'être transférés dans les atmosphères et surfaces de travail. Certains de ces RF sont des perturbateurs endocriniens, ils peuvent être cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR). Ces composés très variés, peuvent migrer et être émis dans l'atmosphère sous forme gazeuse et/ou particulaire lors du traitement des DEEE et exposer les salariés de ce secteur. De plus, l'omniprésence et la répartition des RF dans l'atmosphère multiplient les voies de contamination: l'inhalation d'un aérosol gaz-solide, l'ingestion des poussières contaminées, et la pénétration/perméation à travers la peau. Pour les salariés des 600 centres de traitement de DEEE français, la présence des RF, des métaux et des poussières représente ainsi une source de polyexpositions chimiques [5].

Quelques études réalisées dans des centres de traitement des DEEE en Chine, en Suède, en Finlande et au Canada montrent des niveaux d'exposition en RF plus importants que ceux mesurés dans la population générale. Mais aucune étude n'a été effectuée en France. L'objectif du travail présenté ici a donc été:

ENCADRÉ 1 FILIÈRES DEEE: RAPPELS

Depuis leur mise en place, les filières de traitement des DEEE ont dû s'adapter à une production croissante d'EEE, à l'évolution de leur technologie et à une réglementation de plus en plus contraignante, dont la directive européenne n° 2002/95/CE, abrégée « RoHS ». La directive européenne n° 2012/19/UE impose des objectifs de collecte et de recyclage des DEEE, dont la séparation des plastiques bromés. En 2018, en France, 1,93 million de tonnes d'EEE (939 millions d'EEE) ont été mises sur le marché, tandis que plus de 800 000 t de DEEE ont été traitées [1].

La gestion des DEEE est organisée en six filières de traitement: le traitement des écrans (tubes cathodiques et écrans plats), des lampes usagées, des petits appareils en mélange (PAM), des gros électroménagers froids (GEM-F) et hors froid (GEM-HF), ainsi que des panneaux photovoltaïques. Le traitement se déroule généralement en trois grandes étapes:

- le démantèlement et la dépollution avec l'extraction des substances polluantes;
- le broyage des équipements;
- la séparation des principales fractions: les éléments métalliques ferreux et non ferreux, le verre, les cartes électroniques et les plastiques.

Ces fractions, une fois séparées, peuvent être valorisées directement, ou soumises à d'autres étapes de traitement.

ENCADRÉ 2 ABRÉVIATIONS UTILISÉES POUR LES SUBSTANCES

- ATO: Trioxyde d'antimoine
- BrPS: Polystyrène bromé
- DBDPE: Ethane-1,2 bis (pentabromophényl)
- Déca-BDE: Déca-bromodiphényléther
- EBTBP: Ethylenebistetrabromophthalimide
- HBCD: Hexabromocyclododécane
- TBBPA: Tétrabromobisphénol-A
- APP: Polyphosphate d'ammonium
- BDPA: Bisphénol A diphénylphosphate
- CDP: Diphénylcrésylphosphate
- DOPO 9,10: dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxide
- PTFE: Polytétrafluoroéthylène
- RDP: Résorcinol bis(diphényl)phosphate
- TPP: Phosphate de triphényle



© Gaël Kerbaol/INRS/2013

- d'identifier les RF incorporés dans les polymères des EEE qui sont susceptibles d'exposer les salariés, à travers une étude bibliographique;
- de réaliser une campagne de mesure exploratoire pour mettre en évidence la polyexposition.

Caractéristiques des retardateurs de flamme

Les RF (Cf. Encadré 2) sont des substances chimiques incorporées dans les produits et matériaux jusqu'à 30% pour répondre aux obligations de prévention du risque incendie [6]. Le choix des RF dépend du type de polymère et de la matrice à traiter. Il existe deux catégories de RF pouvant être utilisées seules ou en mélange: les RF réactifs et les RF additifs [7].

Les RF réactifs sont incorporés dans le polymère lors de la synthèse et sont liés chimiquement au polymère. Le matériau est très homogène et conserve ses propriétés physiques et mécaniques au cours du temps. Les RF additifs sont des molécules neutres du point de vue de la réactivité chimique lors de l'incorporation vis-à-vis du polymère dans lequel ils se trouvent. Les RF additifs sont fréquemment incorporés après la polymérisation et ne sont pas liés chimiquement au polymère; ils peuvent donc migrer au travers des matériaux plus facilement que les RF réactifs. La proportion de RF libérée dans l'environnement est dépendante de la manière dont ces substances sont incorporées aux polymères.

Il existe environ 350 substances utilisées comme RF, classées en six familles:

- **les RF halogénés, tels que les RF bromés et les RF chlorés:** les RF bromés les plus utilisés sont le tétra-bromobisphénol A (TBBPA), les polybromodiphényléthers (PBDE), les bromocyclodécane (ex HBCD) et les polystyrènes bromés. Plusieurs RF chlorés et bromés sont classés comme

polluants organiques persistants (POP) et sont aujourd'hui soumis à des restrictions d'utilisation ou interdits compte tenu de leur empreinte environnementale et de leur toxicité. Ils sont substitués suite à leur classement par d'autres composés halogénés de nouvelle génération [8-10];

- **les RF phosphorés:** ils remplacent de plus en plus les RF bromés qui ont été bannis. Ils se caractérisent par des structures chimiques sous forme de phosphates organiques et minéraux, de phosphonates, de phosphinates, d'oxydes de phosphine ainsi que de phosphore rouge;
- **Les RF azotés:** les principaux produits sont des dérivés de la mélamine;
- **Les systèmes intumescents:** ils retardent la combustion par la formation d'une couche de structure carbonnée expansée à la surface du polymère. Ils comprennent dans leur formulation une source d'acide inorganique, un composé polyhydrique et des agents gonflants;
- **Les RF minéraux ou inorganiques:** tels que le trihydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) et le dihydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$);
- **Les nanoparticules lamellaires:** elles agissent en combinaison avec les RF plus classiques, notamment par effet barrière. Elles permettent de conserver des performances équivalentes tout en diminuant la teneur en RF. La plus connue, associée aux RF bromés, est le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3).

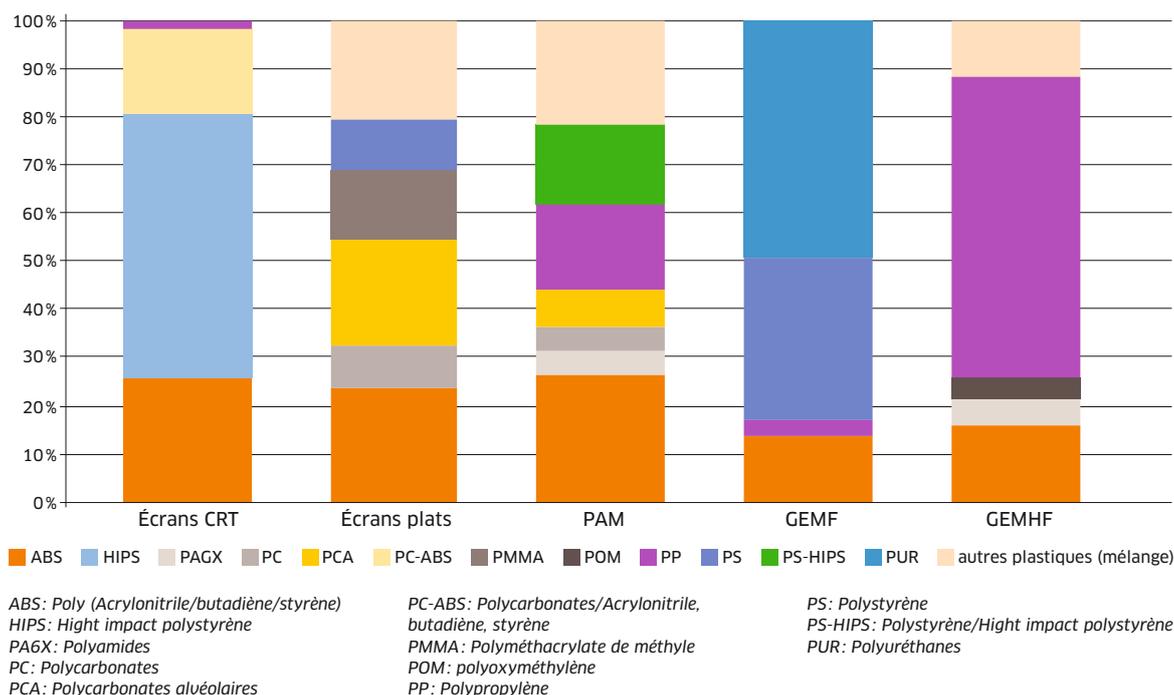
Identification des RF dans les polymères des DEEE

Inventaire des polymères par flux de DEEE

Les DEEE contiennent environ 20% (en masse) de plastique. Une cinquantaine de plastiques a été identifiée dans les DEEE. L'ABS, l'HIPS, le PP, le PC/ABS, le PS et le



FIGURE 1 →
Pourcentage de
type de plastique
par flux de DEEE.



PC sont les polymères les plus fréquents dans les DEEE (Cf. Figure 1). L'ABS est utilisé à la fois pour les écrans, le gros électroménager (GEM) et les petits appareils en mélange (PAM). L'HIPS et le PC-ABS sont principalement retrouvés dans le flux d'écrans CRT. Les PAM contiennent le plus grand nombre de polymères différents. Les cartes électroniques contiennent essentiellement des résines époxy et phénoliques, et les câbles électriques de l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM), de l'éthylène vinyle acétate (EVA), du PVC et du styrène butadiène (SB). Un quart des plastiques composant les DEEE contient des RF.

Inventaire des RF associés (bromés, phosphorés...) aux matrices polymères des DEEE

Les RF sont choisis pour une performance spécifique, en fonction du type de polymère, de la chimie de décomposition thermique du polymère et du RF, des normes d'inflammabilité des matériaux (UL 94) et d'autres paramètres comme le coût, le type de procédé, la couleur, la stabilité environnementale, la durabilité et de plus en plus la recyclabilité des polymères en fin de vie [11]. L'inventaire des RF incorporés dans les principaux polymères des DEEE a été réalisé sur la base d'une analyse bibliographique d'articles publiés de 2003 à 2019.

Parmi les quinze RF bromés répertoriés, les plus représentatifs dans les polymères styréniques (ABS, HIPS, PS) sont le déca-BDE, le TBBPA, le DBDPE et l'HBCD. Le PP recèle majoritairement le déca-BDE, le DBDPE, l'EBTBP, ainsi que le TBBPA bis (1,2-dibromopropyléther), alors que dans le PC, le TBBPA est le plus utilisé. Dans les résines, on trouve essentiellement du TBBPA et du DBDPE alors que dans les câbles électriques,

le DBDPE, le BrPS, l'EBTBP, le tétrabromophthalate ester sont les plus utilisés.

Les RF bromés peuvent être incorporés jusqu'à 30% dans les polymères. Ils sont très souvent utilisés en combinaison avec de l'ATO (agent synergisant) jusqu'à 10%.

Les RF phosphorés sont principalement utilisés avec le PC-ABS, le PC, le PP et les résines. Les plus courants dans le PC-ABS et le PC sont le BDP, le RDP, le TPP et le phosphore rouge. Dans le PP, on retrouve principalement de l'APP, du polyphosphate de mélamine, du TPP et du phosphore rouge. Les résines sont souvent associées au TPP, DOPO, RDP, BDP et phosphore rouge. Dans les câbles électriques, on trouve principalement du BDP, du diphenyl-isopropylphénylphosphate et du CDP. Les RF phosphorés sont introduits entre 8% et 15% en masse du mélange. Ces composés sont souvent associés avec un co-additif tel que le PTFE introduit à 0,5% en masse [12].

Deux RF chlorés, le déchlorane plus et la paraffine chlorée, sont utilisés avec l'ABS, l'HIPS et le PP jusqu'à 25%. Les hydroxydes d'aluminium et de magnésium sont principalement introduits dans le PP, les résines et les câbles jusqu'à 60% en masse pour qu'ils soient efficaces. Ils ne peuvent être utilisés dans tous les polymères en raison du fort taux de charge qui peut réduire de manière préjudiciable la processabilité et les propriétés mécaniques.

Ces RF présents dans les principaux plastiques, les cartes électroniques et les câbles des DEEE peuvent, en raison de leurs propriétés physicochimiques et des différentes opérations de traitement, être émis dans l'atmosphère et exposer les salariés à un cocktail de composés potentiellement dangereux.

Propriétés physicochimiques et toxicologiques

La majeure partie des RF sont considérés comme des composés organiques semi-volatils (COSV). Ceux-ci sont définis comme des composés organiques dont le point d'ébullition se situe entre 240°C et 400°C et la pression de vapeur saturante est comprise entre 10^{-9} Pa et 10 Pa à température ambiante [13-15]. D'autres propriétés physicochimiques jouent également un rôle clé dans la répartition des RF dans les lieux de travail, notamment les coefficients de partage octanol/eau (K_{ow}) et octanol/air (K_{oa}). En raison de leur hydrophobicité modérée à élevée et de leur volatilité faible à extrêmement faible, la plupart des RF ont une préférence pour la phase organique sur les surfaces et les poussières. Ces composés peuvent donc se répartir dans l'air en phases gazeuse et particulaire, dans les poussières déposées au sol, sur les parois, sur les équipements ou le mobilier dans les environnements intérieurs, ou sur la peau [14]. La connaissance de la répartition des RF dans l'atmosphère (gaz ou poussière) et sur les surfaces permet de déterminer l'importance des voies d'exposition. Les principales voies de contamination de l'homme sont l'inhalation, l'ingestion de poussières émises et/ou d'aliments contaminés et la pénétration/perméation à travers la peau. L'ingestion des poussières et l'inhalation de l'air contaminé semblent être les principales voies d'exposition lors du traitement des DEEE [16].

Beaucoup de RF bromés peuvent affecter la santé. L'HBCD peut avoir des effets neurotoxiques, des effets sur le système thyroïdien et sur le système auditif. Il est suspecté d'être persistant, bioaccumulable et reprotoxique selon l'*European Chemicals Agency* (Echa: Agence européenne des produits chimiques) [17].

Les PBDE semblent avoir des effets hépatotoxiques et perturber le développement neurocomportemental. Ils sont considérés comme des perturbateurs endocriniens potentiels [18]. Ils ont également un effet sur le système nerveux, la reproduction et le système thyroïdien. Le déca-BDE est classé cancérigène de catégorie 3 selon le Centre international de recherche sur le cancer (Circ), perturbateur endocrinien de catégorie 2 et POP.

Le TBBPA peut avoir des effets toxiques, notamment sur le métabolisme des hormones thyroïdiennes. Selon l'Echa, il est suspecté d'être reprotoxique, perturbateur endocrinien, persistant, bioaccumulable et toxique.

Les connaissances sur la toxicité des RF phosphorés restent très parcellaires et portent sur les plus utilisés dans les polymères. Le TPP est actuellement évalué par le Royaume-Uni dans le cadre de la procédure d'évaluation des substances du règlement européen Reach (*Registration, Evaluation and Autorisation of chemicals*: enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques). Les données dispo-

nibles indiquent l'existence d'un effet neurotoxique potentiel ainsi qu'un impact sur le métabolisme, notamment sur la prise alimentaire et des effets obésogènes potentiels.

Les données toxicologiques du RDP sur la santé humaine sont assez limitées. Il pourrait avoir un effet neurotoxique, un effet sur le développement et des effets de perturbation endocrinienne [19].

Évaluation des émissions de RF dans l'atmosphère et dans les poussières de sites de traitement des DEEE

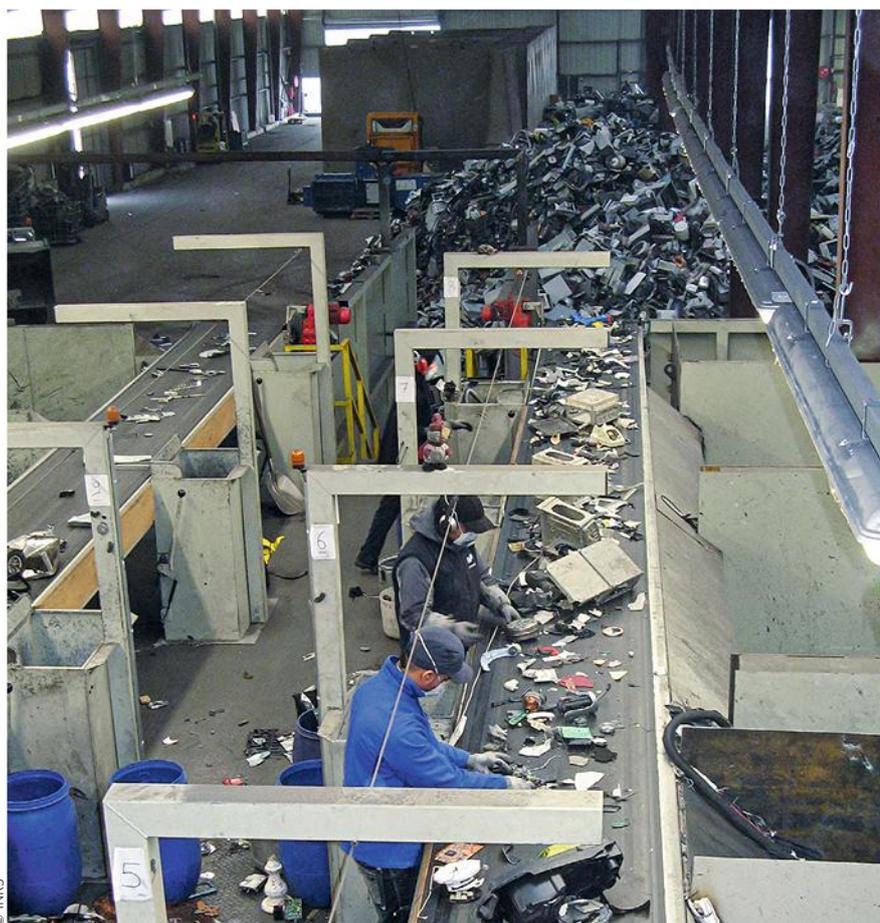
Étude bibliographique sur les méthodes de prélèvement, d'analyse et d'extraction des RF

La diversité des RF ne permet pas de proposer une seule méthode de prélèvement, d'extraction et d'analyse.

Les RF sont présents dans les atmosphères sous forme gazeuse et particulaire. La phase particulaire est prélevée sur des filtres de verre ou de quartz et la phase gazeuse sur des supports adsorbants comme la mousse de polyuréthane ou la résine XAD2.

Pour l'extraction, les méthodes les plus utilisées sont l'extraction accélérée par solvant (ASE) ou l'utilisation d'un Soxhlet. Les principaux solvants d'extraction sont l'hexane, le toluène et/ou le dichlorométhane, purs ou en mélange.

Exemple de tri de petits appareils en mélange.



© INRS

ENCADRÉ 3

NOTE SUR LES CONDITIONS OPÉRATOIRES

Les prélèvements des phases particulaire et gazeuse ont été réalisés à l'aide de filtres en fibres de verre couplés à des cartouches en mousse de polyuréthane. Certains COSV collectés sur le filtre pouvant migrer dans la phase vapeur au cours du prélèvement, seule la quantité totale de substances (particules et vapeurs) constitue une valeur fiable. Les débits de prélèvement étaient de 2 L/min pour des temps de prélèvement d'environ douze heures (sur deux postes à différents endroits dans l'entreprise, à proximité des opérations et des procédés de traitement).

Les techniques d'analyse dépendent encore une fois des molécules et familles de RF. Les principales méthodes sont des techniques de chromatographie en phase gazeuse, couplée à la détection par spectrométrie de masse (GC-MS) ou à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS) [20], et pour certains cas, des techniques de chromatographie liquides couplées à la spectrométrie de masse (LC-MS) [21].

Comme décrit précédemment, une partie des molécules présentes sous forme gazeuse dans l'air peut s'adsorber sur les poussières et les surfaces de travail. Des méthodes de prélèvement de RF sur les surfaces sont proposées dans la littérature [22], principalement des aspirateurs domestiques [23], qui permettent de prélever des poussières à des débits élevés et sur des superficies importantes (habitations, écoles, bureaux etc.).

Étude bibliographique sur les niveaux d'exposition mesurés dans des sites de traitement comparés

De nombreuses études montrent que les RF sont présents au sein des atmosphères de travail, et qu'il s'agit généralement d'un cocktail de substances bromées et phosphorées [24]. Les concentrations les plus importantes en RF ont été mesurées dans les atmosphères de travail des entreprises de traitement des DEEE, à l'exception des usines de fabrication de cartes électroniques, où il a été relevé des niveaux d'exposition en RF bromés de l'ordre d'une centaine de microgrammes par mètre cube (valeur maximale: 150 µg/m³ pour l'HBCE). Les concentrations maximales en RF bromés et phosphorés relevées dans des centres de traitement des DEEE peuvent atteindre des valeurs de l'ordre du µg/m³ (valeurs maximales: 14,6 µg/m³ pour le TBBPA et 2-3 µg/m³ pour la somme des PBDE; 10,3 µg/m³ pour le TPP). Dans les bureaux professionnels et au sein des habitations, les niveaux en RF bromés sont généralement de l'ordre du picogramme par mètre cube d'air (valeur

maximale 387 pg/m³ pour le BDE 47), alors que les niveaux en RF phosphorés sont de l'ordre du nanogramme par mètre cube.

Vérification de la présence de RF dans l'atmosphère et les poussières lors du traitement des DEEE

Une campagne exploratoire de mesures a été réalisée sur un site de traitement de plastiques issus des petits appareils en mélange (PAM; Cf. Encadré 3 et Tableaux 1 et 2).

Les concentrations en poussières inhalables aux sept points de prélèvement ont varié de 0,1 mg/m³ à 6,5 mg/m³. Les résultats des mesures de concentrations en RF et autres additifs mesurées dans les phases particulaire et gazeuse sont présentés dans le tableau 1. Ils révèlent la présence d'une cinquantaine de molécules, dont de nombreux RF bromés, phosphorés et chlorés. On retrouve en particulier le déca-BDE (max. 86 ng/m³), le TBBPA (max. 84 ng/m³) pour les bromés; le TBP (max. 341 ng/m³), le TPP (max. 53 ng/m³), le TCPP (max. 179 ng/m³) et le TDCPP (max. 45 ng/m³) pour les phosphorés. Les niveaux d'exposition de ces composés mesurés lors de cette campagne sont inférieurs aux valeurs maximales trouvées dans la littérature pour des activités comparables (de l'ordre du µg/m³) mais supérieurs aux concentrations mesurées dans des atmosphères autres que celles proches du traitement des DEEE (de l'ordre du picogramme par mètre cube: pg/m³). Les poussières déposées et accumulées sur les surfaces ont été prélevées à quatre endroits différents sur le site de traitement. Les concentrations en RF mesurées dans ces poussières sont données dans le tableau 2. Les résultats montrent la présence majoritaire de deux RF bromés: le Déca-BDE (max. 40 208 ng/g) et le TBBPA (max. 89 188 ng/g), et 3 RF phosphorés, le TPP (max. 66 104 ng/g), le TCPP (max. 33 540 ng/g) et le TDCPP (82 213 ng/g).

Cette campagne exploratoire de mesures a permis de mettre en évidence la présence de nombreux RF dans l'atmosphère et les poussières. Mais il est pour le moment difficile de dissocier la part de RF présente en phase gazeuse et celle en phase particulaire. En effet, la multiplicité des sources de pollution et la complexité de la répartition de ces composés implique la nécessité d'identifier les sources et de comprendre comment les RF sont émis afin de proposer des solutions de prévention.

Conclusion

Une part des plastiques des DEEE contient des RF dont certains peuvent avoir des effets néfastes sur la santé en se comportant comme des perturbateurs endocriniens, des cancérigènes et des neurotoxiques. Lors du traitement des DEEE, ces RF se retrouvent dans l'atmosphère sous forme gazeuse, particulaire et/ou sur les surfaces, en complément des polluants

FAMILLE DE RF	CONGÉNÈRES	NIVEAUX D'EXPOSITION (ng/m³)	
		MIN.	MAX.
PBDE	BDE28	0,01	0,11
	BDE47	0,32	1,68
	BDE49	0,01	0,14
	BDE85	< 0,7	
	BDE99	0,10	4,37
	BDE100	0,02	0,46
	BDE119	< 0,2	
	BDE153	0,01	0,87
	BDE154	0,01	0,21
	BDE183	< 0,01	5,03
		BDE209 (déca-BDE)	0,35
PBB	PBB153	< 0,01	0,11
HBCD	α-HBCDD	<0,45	2,00
	β-HBCDD	<0,15	0,42
	γ-HBCDD	< 0,14	1,23
TBBPA	TBBPA	< 0,38	84,35
n-RFB	PBEB	< 0,001	
	PBT	< 0,001	0,09
	TBCT	< 0,004	< 0,006
	nHBB	0,01	0,10
	nPBB	0,01	0,16
	pTBX	< 0,001	0,06
	OBIND	< 0,13	< 0,14
	T23BPIC	< 0,20	7,33
	TriBRPs	< 0,017	0,06
	TetraBRPs	< 0,006	< 0,007
	PentaBRPs	< 0,019	< 0,020
Organophosphates	DEEP	< 0,1	1,4
	TBP	79,2	340,7
	TEP	5,9	17,7
	TiPP	< 0,03	
	TMCP	< 0,2	19,50
	TMP	< 0,07	0,45
	TOCP	< 0,07	0,6
	TPP	2,2	52,6
	TCPP	22,4	179,1
	TDCPP	2,3	45,2
	TBEP	< 1,7	14,4
	TCEP	1,2	16,7
	TEHP	< 1,7	< 3,3
	TXP	< 3,3	< 3,5
EHDPP	1,18	5,82	
PCB	PCB 28	0,14	37,89
	PCB 31	0,14	42,81
	PCB 52	0,12	20,12
	PCB 77	< 0,03	0,22
	PCB 101	0,07	14,97
	PCB 105	< 0,03	3,35
	PCB 118	<0,03	10,81
	PCB 126	< 0,03	
	PCB 138	< 0,07	8,06
	PCB 153	< 0,07	5,82
	PCB 180	< 0,03	2,58
Bromophénoliques	2,4,6-Tribromophénol	< 0,33	5,8
	ATE	< 1,7	
Crésol	BHT	< 33	147,3

↑ TABLEAU 1 Niveaux d'exposition en COSV en ng/m³ relevés lors de la campagne exploratoire de mesures.



FAMILLE DE RF	CONGÉNÈRES	CONCENTRATION MASSIQUE (ng/g)	
		MIN.	MAX.
PBDE	BDE28	22	68
	BDE47	727	3 193
	BDE49	83,5	90
	BDE85	62	240
	BDE99	1 108	6 392
	BDE100	92	513
	BDE119	< 10	
	BDE153	887	1 444
	BDE154	122	282
	BDE183	405	5 611
	decaBDE (209)	5 397	40 208
PBB	PBB153	< 3	55
HBCDD	α -HBCDD	429	1 858
	β -HBCDD	84	361
	γ -HBCDD	177	727
TBBPA	TBBPA	8 135	89 188
n-RFB	PBEB	0,1	9
	PBT	7	55
	TBCT	< 0,8	
	nHBB	23	222
	nPBB	31	266
	pTBX	13	59
	OBIND	34	293
	T23BPIC	325	1 946
	TriBRPs	12	5 872
	TetraBRPs	< 5	
	PentaBRPs	< 1	19
Organophosphates	DEEP	13	173
	TBP	152	232
	TEP	612	8 668
	TiPP	< 2	
	TMCP	698	1 800
	TMP	< 4	16
	TOCP	171	836
	TPP	9 713	66 104
	TCPP	15 046	33 540
	TDCPP	18 873	83 213
	TBEP	1 180	5 282
	TCEP	1 559	7 150
	TEHP	362	417
	TXP	< 400	< 992
PCB	EHDP	1 371	2 426
	PCB 28	703	2 021
	PCB 31	877	2 307
	PCB 52	1 155	2 265
	PCB 77	32	121
	PCB 101	991	4 525
	PCB 105	351	1 649
	PCB 118	677	4 499
	PCB 126	< 2	7
	PCB 138	691	3 992
	PCB 153	453	2 732
PCB 180	217	917	
Éther allylique du 2,4,6-tribromophényle (ATE)		< 99	
Hydroxytoluène butylé (BHT)		< 2 002	5 472

↑ TABLEAU 2 Concentrations massiques en COSV en ng/g des poussières déposées sur les surfaces.

métalliques et des poussières inhalables. Ce cocktail de polluants représente une polyexposition complexe pour les salariés de ce secteur.

Afin d'identifier les RF susceptibles d'être émis dans l'atmosphère de travail lors du traitement des DEEE, un inventaire des RF par type de polymère a été réalisé. Les RF bromés sont très largement utilisés dans les plastiques des EEE. Les RF bromés désormais interdits par la réglementation sont de plus en plus remplacés par des RF phosphorés et bromés de nouvelle génération.

La campagne de mesures a confirmé la présence des RF dans l'atmosphère de travail d'un site de traitement de DEEE. Les résultats de cette campagne montrent la présence de multiples molécules de RF bromés et phosphorés dans l'atmosphère de travail et les poussières. Cet exemple est caractéristique

d'une situation de travail où la polyexposition est prépondérante.

Ces dernières années, l'INRS a proposé des solutions spécifiques de réduction à la source des expositions aux poussières et métaux dans les filières de traitement des DEEE. Il est aujourd'hui nécessaire de vérifier si ces mesures de prévention sont aussi efficaces pour éliminer les RF émis lors des différentes opérations de traitement des DEEE.

Un complément de mesures des niveaux d'exposition sur des sites de traitement des DEEE et une étude sur les mécanismes d'émissions des RF dans l'atmosphère, permettront d'identifier les sources et de proposer de nouvelles mesures de prévention pour réduire la polyexposition. ●

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ADEME – Rapport annuel du registre des Déchets d'équipements électriques et électroniques. Données 2018, janvier 2019.
- [2] LECLER M. T., ZIMMERMANN F., CHOLLOT A., SILVENTE E. – Risques chimiques dans les filières de traitement des DEEE. *Environ., risque et santé*, 2012, 11, 5.
- [3] ZIMMERMANN F., LECLER M. T., CLERC F., CHOLLOT A., SILVENTE E., GROSJEAN J. – Occupational exposure in the fluorescent lamp recycling sector in France. *Waste Management*, 2014, 34, pp. 1257-1263.
- [4] LECLER M. T., ZIMMERMANN F., SILVENTE E., CLERC F., CHOLLOT A., GROSJEAN J. – Exposure to hazardous substances in Cathode Ray Tube (CRT) recycling sites in France. *Waste Management*, 2015, vol. 39, pp. 226-235.
- [5] INERIS – Maîtrise des risques dans les filières de recyclage des déchets contenant des substances dangereuses: cas des plastiques des DEEE contenant des retardateurs de flamme bromés, 2018.
- [6] RECORD – Les catalyseurs à base métallique et les retardateurs de flamme bromés dans les plastiques: leur devenir dans les filières de gestion des déchets. 2015.
- [7] FERRY L., LOPEZ-CUESTA J.M. – Retardateurs de flammes RF des matériaux polymères. *Techniques de l'Ingénieur*, 2016.
- [8] RÈGLEMENT N° 850/2004 du 29 avril 2004 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive n° 79/117/CEE, 2004.
- [9] DIRECTIVE N° 2003/11/CE portant vingt-quatrième modification de la directive n° 76/769/CEE du Conseil relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (pentabromodiphényléther, octabromodiphényléther), 2003.
- [10] Directive n° 2011/65/CE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, 2011.
- [11] MORGAN A.B. GILMAN J.W. – An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials*, 2012, 37, pp. 259-79.
- [12] PINFA – Flame retardants in electric and electronic applications. Accessible sur: https://www.pinfa.eu/wp-content/uploads/2018/05/PINFA_EE_brochure_Edition_2017-11.pdf. 2017.
- [13] JARGOT D., SUTTER B. – Aérosols semi-volatils: de l'identification au prélèvement. Note technique. INRS, 2017.
- [14] WESCHLER C.J., NAZAROFF W.W. – Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmos Environ.*, 2008, 42 (40), pp. 9018-40.
- [15] EPA – Technical overview of volatile organic compounds. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>.
- [16] COVACI A. ET AL. – Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behavior. *Environ. International*, 2011, 37, pp. 532-556.
- [17] ERIKSSON P., FISCHER C., WALLIN M. ET AL. – Impaired behaviour, learning and memory, in adult mice neonatally exposed to hexabromocyclododecane (HBCDD). *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2006, 21 (3), pp. 317-22.
- [18] STOKER T.E., LAWS S.C., CROFTON K.M. ET AL. – Assessment of DE-71, a commercial polybrominated diphenyl ether (PBDE) mixture, in the EDSP male and female pubertal protocols. *Toxicological Sciences*, 2004, 78, pp. 144-55.
- [19] VAN DER VEEN I., DE BOER J. – Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 2012, 88 (10), pp. 1119-1153.
- [20] GUSTAVSSON J., AHRENS L., NGUYEN M.A. ET AL. – Development and comparison of gas chromatography-mass spectrometry techniques for analysis of flame retardants. *Journal of Chromatography*, 2017, 1481, pp. 116-126.
- [21] HEA C., WANGA X., THAIB P. ET AL. – Development and validation of a multi-residue method for the analysis of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust. *Talanta*, 2017, 164, pp. 503-510.
- [22] HOFFMAN K., GARANTZIOTIS S., BIRNBAUM L.S., ET AL. – Monitoring indoor exposure to organophosphate flame retardants: Hand Wipes and House Dust. *Environ. Health Perspect.* 2015, 123 (2), pp. 160-165.
- [23] ZHOU L., HILTSCHER M., PÜTTMANN W. – Occurrence and human exposure assessment of organophosphate flame retardants in indoor dust from various microenvironments of the Rhine/Main region, Germany. *Indoor Air*, 2017, 27, pp. 1113-1127.
- [24] GRAVEL S., AUBIN S., LABRÈCHE F. – Assessment of occupational exposure to organic flame retardants: a systematic review. *Annals of Work, Expos. and Health*, 2019, 63, pp. 386-406.

RECYCLAGE DES PILES ET ACCUMULATEURS PORTABLES: BIOMÉTROLOGIE DES EXPOSITIONS AUX MÉTAUX

Le recyclage des piles et accumulateurs se fait selon plusieurs procédés: tri, démontage, broyage, distillation, pyrolyse, hydrométallurgie.

Tous ces procédés génèrent des poussières et des vapeurs contenant des éléments métalliques. Or, les principaux métaux utilisés dans la fabrication des piles (cobalt, cadmium, nickel, manganèse, lithium) sont dangereux pour les salariés travaillant dans la filière impliquée dans les opérations de recyclage.

Une campagne de mesurage des doses externes (atmosphériques) et internes (biométrie) dans des entreprises françaises de la filière a été lancée par l'INRS afin de caractériser les polyexpositions les plus représentatives du secteur.

Le but de cette étude était de proposer des recommandations pour faciliter le suivi des salariés par les services de santé au travail et de faire évoluer les pratiques de prévention.

OGIER
HANSER,
INRS,
département
Toxicologie et
biométrie

Contexte industriel français de la filière des piles et accumulateurs

La directive européenne n° 2006/66/CE précise le cadre réglementaire (Cf. *Encadré 1*) pour organiser la collecte et le traitement des déchets de piles et accumulateurs (PA; Cf. *Figure 1*). Elle définit les PA comme étant toute source d'énergie électrique obtenue par transformation directe d'énergie chimique, constituée d'un ou de plusieurs éléments primaires (non rechargeables) ou d'un ou de plusieurs éléments secondaires (rechargeables). Les batteries (ou assemblage-batteries) sont définies comme toute série de PA interconnectés et/ou enfermés dans un boîtier pour former une seule et même unité complète. Sont exclus du champ d'application de cette directive les PA à usage militaire ou liés à la protection des intérêts de la sécurité de l'État, ainsi que les PA destinés à un usage aérospatial.

Les PA portables les plus couramment rencontrés sont définis par la réglementation comme étant toute pile, pile bouton, assemblage en batteries ou accumulateurs scellés pouvant être portés à la main et n'appartenant pas à la catégorie des PA automobiles ou industriels.

La filière des PA portables englobe la production et la mise sur le marché, l'utilisation, la collecte, le stockage, le traitement, et l'élimination des déchets.

ENCADRÉ 1 CADRE RÉGLEMENTAIRE

La directive n° 2006/66/CE fixe le cadre réglementaire européen pour l'organisation de la collecte et du traitement des déchets de PA, en définissant notamment des objectifs de taux de collecte et de rendement de recyclage. Elle a été modifiée par les directives n°s 2008/12/CE du 11 mars 2008, 2008/103/CE du 19 novembre 2008, 2013/56/CE du 20 novembre 2013 et 2018/849 du 30 mai 2018 (accessibles sur: www.eur-lex.europa.eu/).

Elle a été transposée en droit français dans le décret n° 2009-1139 du 22 septembre 2009, complété par les décrets n°s 2011-828 du 11 juillet 2011 et 2012-617 du 2 mai 2012 pour améliorer le suivi de la filière (accessibles sur: www.legifrance.gouv.fr/).

Mise sur le marché

En tout, 31 246 tonnes (1 405 millions d'unités) de PA portables ont été mises sur le marché français en 2018. Aucune usine de fabrication n'étant installée



← FIGURE 1
(À gauche)
Piles en mélange.

← FIGURE 2
(À droite)
Tri manuel
sur tapis roulant.

sur le sol français, ces volumes sont originaires du reste du monde.

Utilisation et stockage

Les PA portables sont utilisés par les particuliers et les professionnels. Ils sont abandonnés dans les équipements électroniques hors d'usage qu'ils alimentaient ou sont stockés dans des contenants dédiés, en attendant un acheminement vers un point de collecte.

Collecte

La collecte des PA se fait majoritairement par les éco-organismes agréés, aux points de collecte ou en déchetterie. En France, 14 400 t de PA portables, 166 295 t de PA automobiles et 12 346 t de PA industriels ont été collectées en 2018. Un pourcentage de 56% des PA portables récupérés proviennent des distributeurs et des collectivités. Une partie de la collecte provient du démantèlement des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) qui sont gérés par une filière spécifique. Ainsi, en 2018, les éco-organismes ont déclaré 1 340 t de PA extraits des DEEE [1].



← FIGURE 3
Broyats de PA
portables.

Recyclage des piles et accumulateurs

Étape préalable indispensable: le tri des PA

Le tri des PA constitue une étape clé (Cf. Figure 2), car il permet un traitement adapté aux métaux présents dans les flux. De la qualité de cette étape dépendra l'efficacité du recyclage. Il a lieu dans des centres de tri, des usines de prétraitement de déchets, ou en tant que prétraitement dans les usines de recyclage. Le tri s'effectue essentiellement manuellement, sur un tapis roulant. Les opérateurs de tri sélectionnent les PA spécifiques pour les distribuer dans des containers dédiés et la majorité du flux - jusqu'à 75% des volumes - est composée de piles alcalines et salines, regroupées en sortie de tapis.

Les catégories triées sont les suivantes:

- piles alcalines et salines,

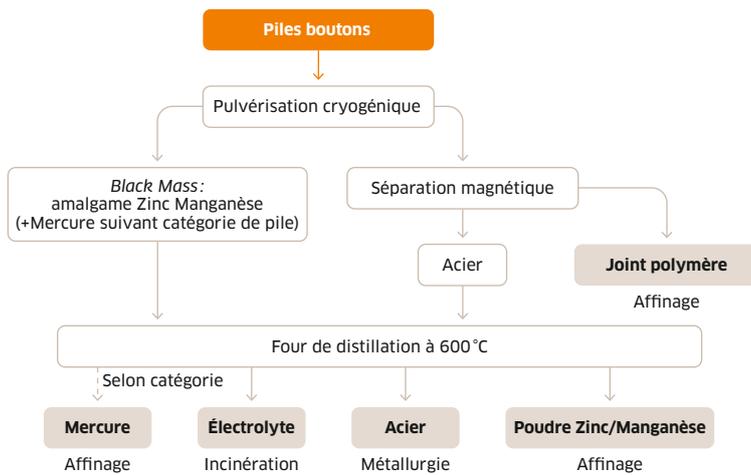
- accumulateurs Ni-MH,
- accumulateurs Ni-Cd,
- batteries Li-ion et Li-po,
- piles lithium,
- piles bouton,
- petites batteries au plomb.

D'autres déchets sont retrouvés dans les flux entrants: D3E, emballages, ampoules, eaux souillées et déchets divers « intriables ». Ils sont également triés et placés dans des containers dédiés en vue d'être réacheminés vers les centres de recyclage correspondants.

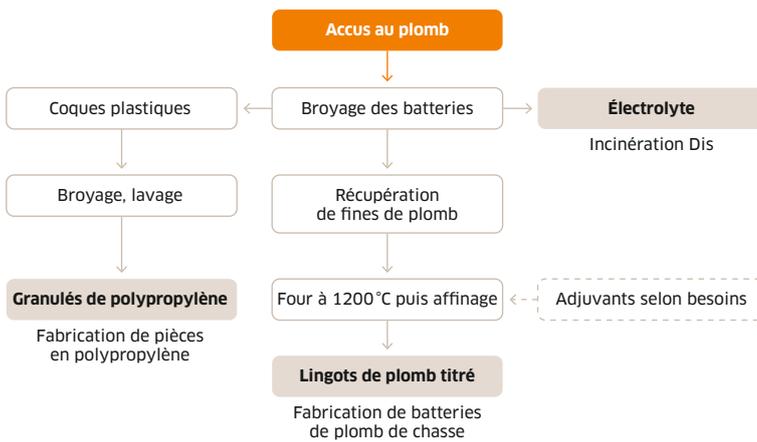
Prétraitements des PA: démontage et broyage

Le démontage des batteries permet d'isoler les accumulateurs en série ou contenus dans des emballages

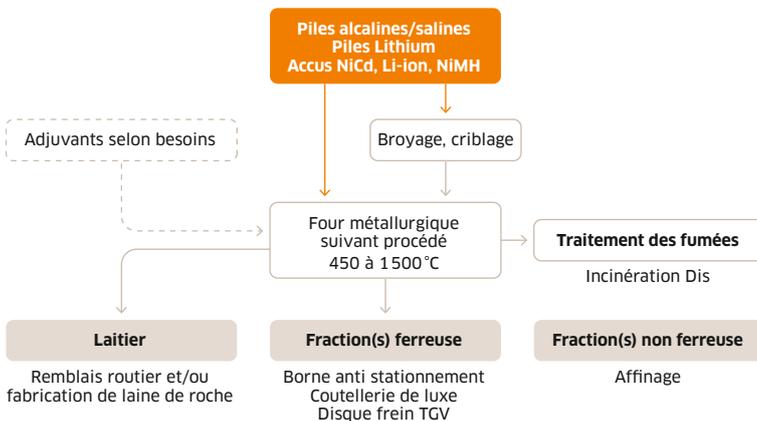




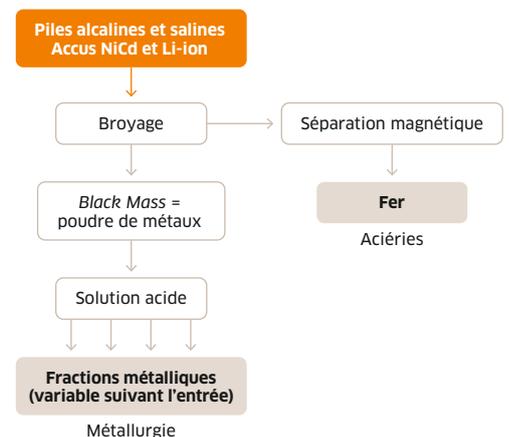
↑ FIGURE 4 Traitement des piles boutons (source: Corepile).



↑ FIGURE 5 Traitement des batteries au plomb (source: Corepile).



↑ FIGURE 6 Traitement des métaux par pyrométallurgie (source: Corepile).



↑ FIGURE 7 Traitement par hydrometallurgie (source: Corepile).

métalliques ou plastiques, par exemple les tubes de trottinettes électriques ou les coques de batteries. Les PA portables peuvent être broyés avant traitement (Cf. Figure 3). Cette étape permet de réduire les éléments volumineux, de séparer les aciers de la « black mass » (mélange de broyats contenant les métaux d'intérêt) et d'augmenter la surface de contact lors du traitement.

Ce prétraitement permet en outre d'éliminer les éléments plastiques facilement isolables, les joints polypropylène, etc. Cette étape n'est pas toujours réalisée et dépend de la nature des flux entrants et des procédés de traitement mis en œuvre.

Traitement: les quatre grandes familles de procédés

Il existe quatre grandes familles de procédés de traitement des PA portables, qui dépendent du type de flux de PA entrant [2]:

- **La distillation** est le traitement des piles boutons (Cf. Figure 4). Un broyage cryogénique sous azote liquide permet d'éviter la vaporisation du mercure. Les éléments métalliques sont séparés par voie magnétique. Le broyat est ensuite distillé.
- **La fusion des batteries au plomb** se fait par broyage, suivi de la pyrolyse et de l'affinage du plomb (Cf. Figure 5). Le plomb est fondu en lingots tirés, valorisés comme matière première pour la fabrication de nouvelles batteries ou d'autres objets en plomb.
- **La pyrometallurgie** permet la valorisation des métaux, purs ou sous forme d'alliages, présents dans les PA (Cf. Figure 6). Ces derniers sont introduits dans des fours métallurgiques pouvant atteindre 450°C à 1500°C. Les métaux sont séparés par oxydo-réduction, par condensation, et par différence de densité. Ce procédé a l'avantage de pouvoir être utilisé pour une majorité des PA portables.
- **L'hydrometallurgie** consiste à faire subir aux PA une séparation par des réactions chimiques acides (lixiviation, purification, précipitation sélective) de

TYPES DE P/B/A	COMPOSANTS MÉTALLIQUES PRINCIPAUX	EXEMPLES D'USAGE
Pile saline	Zinc Dioxyde de manganèse	Courant (radios, lampes, télécommandes...)
Pile alcaline	Manganèse Mercure < 0,10% Lithium Zinc	Courant (radios, lampes, télécommandes...)
Pile bouton	Zinc Argent Lithium Manganèse Oxyde de cuivre Mercure 0,5 - 1%	Montres, calculatrices, ordinateurs
Pile à oxyde de mercure	Mercure 30% Zinc	Pile haute tension, usage professionnel
Pile bouton au lithium	Lithium	Montres, calculatrices, ordinateurs
Accu Ni/Cd rechargeable	Nickel Cadmium	Applications industrielles et usage courant
Accu Ni/MH (métal hydrure)	Ni/MH	Voitures hybrides, batteries d'ordinateurs, accumulateurs professionnels
Lithium ion	Lithium Cobalt Manganèse	Batteries d'ordinateurs
Batteries au plomb	Plomb 60%	Véhicules automobiles, ferroviaires
Autres accumulateurs	Divers	Divers

MÉTAL	PRINCIPAUX TROUBLES POUR LA SANTÉ
Cadmium	Dysfonction des tubules rénaux, ostéoporose, œdème pulmonaire, obstruction chronique des voies respiratoires, cancer du poumon (groupe 1 dans la classification du Circ)
Nickel	Syndrome de détresse respiratoire, œdème dans les espaces alvéolaires, pneumopathie, dermatose de contact, arrêt cardiaque
Cobalt	Lésions cardiaques dégénératives, eczéma, dermatose, fibrose pulmonaire, asthme, pneumopathie, hypertension artérielle, cardiomyopathie, effets génotoxiques, cancérogène probable (groupe 2A du Circ)
Lithium	Irritant respiratoire, lésions pulmonaires, atteinte de l'épiderme, troubles cardiovasculaires
Manganèse	Irritation des voies respiratoires, atteinte pulmonaire, troubles neurologiques
Plomb	Troubles des fonctions neurocomportementales, neuropathie, atteinte tubulaire rénale, augmentation de la pression artérielle, atteinte auditive, anémie, effets endocriniens, probablement cancérogène (groupe 2B du Circ)
Mercure	Irritation respiratoire, troubles neurologiques graves, atteinte tubulaire rénale

↑ **TABLEAU 1**
Composition des PA portables (*)
(* Source: Hygiène et sécurité du travail n° 192, 2003, ND 2194-192-03.

← **TABLEAU 2**
Principaux troubles liés à la santé pour quelques métaux rencontrés dans la filière de recyclage des PA.

la black mass issue du broyage. Comme pour la pyroméallurgie, ce procédé peut être utilisé pour une majorité des PA portables (Cf. Figure 7).

En France, seize sites de traitement sont inscrits au Registre PA pour l'année 2018, dont sept sites sont dédiés à la préparation (tri, broyage, séparation) et à la fusion des batteries au plomb et un site au traitement des piles bouton. Parmi les autres sites, l'un est spécifiquement dédié au tri et broyage de PA, deux recyclent par fusion les PA comme matières premières dans le traitement d'autres déchets et les cinq derniers procèdent au traitement des PA, afin de valoriser les métaux.

Toxicité des métaux présents

De nombreux métaux entrent dans la composition des PA (Cf. Tableau 1). La réglementation qui encadre l'usage de métaux dans les PA évolue régulièrement [3]. Il en est de même pour leur composition, qui dépend des procédés de fabrication et des avancées technologiques.

Néanmoins, de nombreux métaux encore utilisés dans la fabrication des PA sont reconnus comme toxiques [4]. C'est le cas notamment du mercure utilisé dans les piles boutons (une seule catégorie de piles boutons contient encore du mercure dans sa composition selon l'Ademe), du cobalt et du manganèse



GES	ADMINISTRATIFS	TRI	DÉMONTAGE	TRAITEMENT	MAINTENANCE	POLYVALENT	TOTAL
Nombre de participants	26	5	13	15	10	18	87
Sexe (h/f)	11/15	5/0	13/0	15/0	10/0	10/8	64/23
Âge: moyenne (étendue)	42 (23-55)	39 (24-46)	44 (21-54)	43 (31-59)	38 (21-59)	34 (19-60)	40 (19-60)
Ancienneté au poste: moyenne (étendue)	7 (0-30)	4 (1-13)	5 (0-28)	5 (0-15)	6 (1-19)	3 (0-15)	5 (0-30)

↑ TABLEAU 3
Données démographiques des salariés des différents groupes d'expositions similaires (GES).

que l'on retrouve dans les accumulateurs Li-ion, du nickel et du cadmium, présents dans les accumulateurs Ni/MH et Ni/Cd, du plomb dans les batteries de véhicule, etc. Le tableau 2 donne quelques exemples de risques pour la santé humaine liés à une exposition aux métaux [4-5].

La littérature fait état d'expositions conséquentes lors du recyclage des batteries au plomb (batteries automobiles) et se focalise essentiellement sur ce métal et ce type de batteries. Ainsi, Wang *et al.* [6] ont montré une forte exposition atmosphérique au plomb au sein d'une usine taïwanaise de recyclage des batteries automobiles et dans son environnement proche. Une autre étude a permis de comparer le niveau d'exposition atmosphérique d'une usine de recyclage à celui mesuré dans une usine de fabrication de batteries automobiles [7]: dans les deux cas, les auteurs ont observé des valeurs supérieures aux recommandations américaines (Osha). Plus récemment, une étude a permis d'analyser l'impact sur la santé d'une polyexposition au cadmium et au plomb auprès d'une population de travailleurs pakistanais dans des ateliers de recyclage de batteries, montrant une relation entre des concentrations élevées de métaux dans le sang et l'apparition d'effets délétères sur les reins [8]. Dans certains pays, la recherche du rendement économique prend le pas sur les mesures de prévention, entraînant des risques sanitaires accrus parmi les populations de salariés et de personnes habitant près des usines de recyclage [9]. Cette diffusion de l'exposition parmi les populations avoisinantes est confirmée par d'autres études [10-12], grâce à une surveillance biologique (sang, cheveux) des populations de salariés, d'habitants proches, et d'une tierce population de contrôle (non exposée).

↓ TABLEAU 4
Concentrations mesurées par prélèvements atmosphériques auprès des opérateurs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	N	MÉDIANE	MOYENNE ARITHMÉTIQUE	MOYENNE GÉOMÉTRIQUE	ÉTENDUE	VLEP-8H
Cd	86	24,4	105	11,3	< LQ - 1011	4
Co	86	12,1	62	10,0	< LQ - 1218	2,5 (proposée)
Ni	86	40,0	150	18,6	< LQ - 1635	1 000
Mn	86	19,6	142	15,7	0,2 - 6002	200

Évaluation des expositions aux métaux

Mise en place d'une étude nationale

Au vu du grand nombre de métaux toxiques présents dans la filière du recyclage des PA, et puisque les données scientifiques disponibles sont peu nombreuses, une étude de l'INRS a été lancée pour mieux documenter ces expositions. Basée sur une approche biométriologique, elle avait pour objectif d'évaluer les expositions professionnelles aux métaux dans cette filière.

Trois entreprises ont participé à cette étude entre 2017 et 2019. Ces entreprises font du tri, du broyage, et/ou du traitement des PA usagés. L'évaluation de l'exposition a été réalisée chez des opérateurs volontaires de tri, traitement, maintenance, manutention, ainsi qu'auprès du personnel administratif.

Composition des groupes d'exposition similaire

Des groupes d'exposition similaire (GES¹) ont été définis en fonction des activités des salariés de façon à avoir des expositions voisines pour un même groupe d'individus:

- le GES « Tri » regroupant tous les salariés ayant eu des activités de tri des PA;
- le GES « Démontage » formé des salariés qui désassemblent les batteries pour isoler les cellules individuelles;
- le GES « Traitement » regroupant les salariés ayant réalisé de la fusion, de l'hydroméallurgie, de la distillation, de la pyroméallurgie;
- le GES « Maintenance » constitué des salariés dévolus aux tâches de maintenance des équipements;
- le GES « Polyvalents » qui englobe les salariés ayant des activités diverses: manutention, déchargement/chargement, etc.;

- le GES « Administratifs » composé des salariés de bureau recrutés dans les mêmes entreprises que les opérateurs.

Méthodologie

Chaque participant a rempli un questionnaire destiné à fournir des renseignements sur son activité professionnelle et son environnement personnel, afin d'y déceler toutes les sources d'exposition aux métaux. Sont demandés le déroulement de carrière, le contenu du poste actuel, les habitudes alimentaires, le statut tabagique ainsi que diverses informations démographiques et morphologiques (sexe, âge, taille, poids). Des prélèvements atmosphériques individuels ont été menés. Afin d'évaluer la dose interne, des recueils urinaires ont également été effectués en début et fin de poste chez l'ensemble des sujets participants durant cinq jours consécutifs. Les indicateurs biologiques d'exposition (métaux urinaires) ont été dosés.

Polyexpositions aux métaux

Données démographiques

Les informations démographiques des salariés volontaires sont données dans le *tableau 3*. Une cohorte de 87 opérateurs, dont 64 hommes et 23 femmes, d'une moyenne d'âge de 40 ans, a pu être recrutée. Les salariés des métiers du recyclage (tri, démontage, traitement, maintenance) étaient tous des hommes. L'ancienneté moyenne au poste actuel était de cinq ans. Les réponses des rubriques « Alimentation » et « Tabagisme » du questionnaire n'ont pas permis d'identifier de potentielles contaminations croisées environnementales chez les salariés suivis.

Évaluation de la dose externe

Des mesures de concentration en métaux au poste de travail ont été effectuées. Il a été observé des dépassements de la valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP-8h) pour quatre des métaux dosés : cadmium, cobalt, nickel et manganèse. Les médianes, moyennes géométriques, moyennes arithmétiques et étendues sont données dans le *Tableau 4*.

Les médianes et moyennes géométriques sont du même ordre de grandeur, pour les quatre métaux. Les moyennes arithmétiques sont sensiblement plus élevées que les deux valeurs précédentes, suggérant une distribution non normale. Cette constatation est cohérente avec le fait qu'on trouve des valeurs maximales très élevées qui dépassent les VLEP-8h.

Les concentrations en Ni et Mn atmosphériques sont globalement maîtrisées, mais des valeurs ponctuellement élevées ont été mesurées ; elles sont liées à des activités de maintenance, notamment d'un appareil de broyage. Les concentrations en Cd et Co atmosphériques sont toutes supérieures à leurs VLEP-8h respectives, avec des maxima mesurés 250 fois supérieurs à ces valeurs réglementaires (VLEP-8 h du Cd récemment établie par arrêté du 14 mai 2019).

Les concentrations en Cd et Co atmosphériques sont toutes supérieures à la VLEP-8h, avec un maximum mesuré 250 fois supérieur à ces valeurs, réglementaire (Cd, par l'arrêté du 14 mai 2019) ou proposée (Cd, depuis 2014).

Dose interne par biométrie

Des mesures des concentrations urinaires des différents métaux ont été réalisées. Le *Tableau 5* décrit les concentrations minimales, maximales et médianes mesurées auprès des six GES, pour sept métaux différents. Les autres métaux étudiés ont été quantifiés à des valeurs très faibles, voire non quantifiés, et ne sont pas présentés ici.

Parmi ces sept métaux, du Li et du Pb ont été retrouvés dans les urines des salariés participants. Ces deux métaux urinaires ne sont pas des indicateurs biologiques d'exposition pertinents en raison de la grande variabilité intra- et interindividuelle des mesures, mais ils témoignent d'éventuelles expositions professionnelles à ces métaux. Ainsi, les médianes des six GES pour le Li et le Pb sont globalement faibles, ne dépassant pas respectivement 24,69 µg/g et 0,95 µg/g de créatinine et, concernant le Pb, se situant en-dessous de la valeur biologique de référence (VBR²) en population générale française (2,79 µg/g). Toutefois, les valeurs maximales mesurées sont relativement importantes et elle peuvent atteindre, pour le Li, 784 µg/g de créatinine chez les volontaires du GES « Administratifs » et 13 µg/g de créatinine chez les polyvalents pour le Pb, valeur près de cinq fois supérieure à la valeur biologique de référence actuelle.

De même, les valeurs des médianes en Cr, Mn et Ni urinaires sont toutes en dessous des VBR (0,54, 1,33 et 3,8 µg/g, respectivement). Des dépassements ponctuels de ces valeurs ont pu être mis en évidence dans les GES Démontage, Maintenance, Polyvalent et Traitement.

Du Co urinaire a également été mesuré à des valeurs médianes supérieures à la VBR chez les hommes dans les GES « Maintenance » (0,72 µg/g), « Polyvalents » (0,77 µg/g) et « Traitement » (0,65 µg/g). Les expositions sont néanmoins maîtrisées pour tous les GES, avec des valeurs maximales en Co urinaire toutes inférieures à la valeur limite biologique (VLB³) de 5 µg/g proposée par l'Anses, ne dépassant pas 3,35 µg/g pour le GES Polyvalents le plus exposé.

Enfin, le Cd est l'élément pour lequel les expositions professionnelles sont les plus préoccupantes : les valeurs médianes des concentrations urinaires pour des GES Démontage (1,45 µg/g), Traitement (1,60 µg/g) et Maintenance (0,85 µg/g de créatinine) sont supérieures à la VBR chez les non-fumeurs, et les valeurs maximales sont élevées, de l'ordre de quatre à cinq fois la VLB dans quatre GES « Opérateurs » sur cinq - hors GES « Administratifs ». La valeur médiane du GES Tri est proche de la VBR chez les fumeurs. Les niveaux mesurés dans le GES



MÉTAL	GES	N	MIN. (µg/g créat.)	MÉDIANE (µg/g créat.)	MAX. (µg/g créat.)	VBR (µg/g créat.)	VLB (µg/g créat.)
Cd	Administratifs	181	0,10	0,45	8,15	0,8 - non-fumeur	5
	Démontage	115	< LQ	1,45	20,72	1 - fumeur	
	Maintenance	78	0,09	0,85	25,51		
	Polyvalents	143	< LQ	0,62	24,70		
	Traitement	118	0,15	1,60	27,61		
	Tri	46	< LQ	0,18	0,94		
Co	Administratifs	181	0,13	0,47	1,77	1,5 - femme	5
	Démontage	115	0,13	0,46	1,43	0,6 - homme	
	Maintenance	78	0,16	0,72	3,08		
	Polyvalents	143	0,17	0,77	3,35		
	Traitement	118	0,25	0,65	3,33		
	Tri	46	0,06	0,45	2,09		
Cr	Administratifs	181	< LQ	0,17	0,51	0,54	-
	Démontage	115	< LQ	0,20	0,96		
	Maintenance	78	< LQ	0,20	1,07		
	Polyvalents	143	< LQ	0,17	3,12		
	Traitement	118	< LQ	0,19	4,63		
	Tri	46	< LQ	0,13	0,37		
Li	Administratifs	181	4,40	17,63	784,33	-	-
	Démontage	115	7,17	16,79	418,78		
	Maintenance	78	2,68	15,05	125,01		
	Polyvalents	143	3,72	12,65	206,41		
	Traitement	118	5,38	14,96	336,09		
	Tri	46	7,71	24,69	173,58		
Mn	Administratifs	181	< LQ	0,38	2,04	1,33	-
	Démontage	115	< LQ	0,41	6,16		
	Maintenance	78	< LQ	0,39	5,66		
	Polyvalents	143	< LQ	0,36	2,84		
	Traitement	118	< LQ	0,46	4,31		
	Tri	46	0,12	0,31	1,28		
Ni	Administratifs	181	<LQ	0,89	8,35	3,8	-
	Démontage	115	0,32	1,56	12,51		
	Maintenance	78	< LQ	1,59	14,89		
	Polyvalents	143	< LQ	1,28	12,93		
	Traitement	118	< LQ	1,20	23,45		
	Tri	46	0,29	1,15	2,36		
Pb	Administratifs	181	< LQ	0,74	5,47	2,79	-
	Démontage	115	0,24	0,95	6,32		
	Maintenance	78	0,08	0,69	2,14		
	Polyvalents	143	< LQ	0,57	13,02		
	Traitement	118	0,32	0,85	4,48		
	Tri	46	0,15	0,89	2,40		

↑ TABLEAU 5 Concentrations urinaires mesurées en métaux dans les différents groupes d'exposition similaire (GES, en µg/g de créatinine).

Administratifs pourraient s'expliquer par le parcours professionnel de certains salariés, anciennement opérateurs reconvertis, et par des passages ponctuels dans les ateliers.

Ces grandes quantités de Cd urinaire, excrétées essentiellement en fin de poste, seraient liées à une charge trop importante pour les capacités de filtration des reins et traduiraient des expositions professionnelles récentes, liées à l'activité des derniers jours.

Comparaison des GES

Les Figures 8 et 9 représentent la distribution des valeurs mesurées en métal urinaire, par GES, pour les deux métaux où des dépassements de la VBR ont été mesurés.

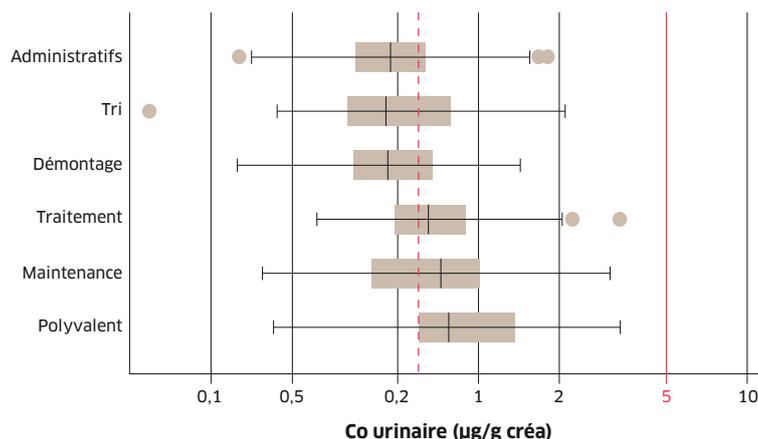
Les valeurs mesurées en Co urinaire (Cf. Figure 8) permettent de diviser les GES en trois sous-groupes distincts:

- les GES « Administratifs », « Tri » et « Démontage » qui ont des distributions semblables, avec des médianes inférieures à la VBR;
- les GES « Traitement » et « Maintenance », dont les médianes dépassent la VBR;
- le GES « Polyvalents », où plus de 75% des valeurs sont supérieures à la VBR.

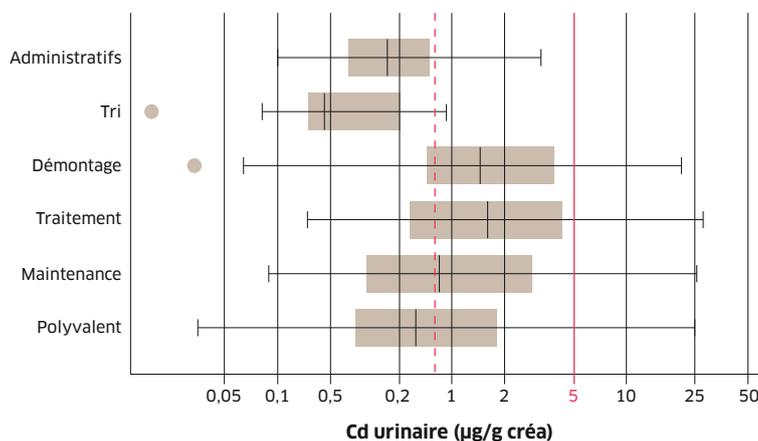
Ainsi, les GES des sous-groupes 2 et 3 semblent plus exposés au Co que les salariés des autres GES. Les salariés du sous-groupe 1 (Administratifs, Tri, Démontage) sont ceux qui ont les activités les moins exposantes, n'impliquant pas de traitement physique ou chimique, et donc aux postes générant le moins de fumées et vapeurs métalliques. En outre, de nombreux salariés du GES Polyvalents sont des femmes, dont la charge biologique en Co est plus importante, ce qui pourrait entraîner un léger biais d'interprétation pour ce GES en particulier.

Au sein des GES Administratifs et Tri, 75% des recueils ont des valeurs en Cd urinaire inférieures à celle de la VBR (Cf. Figure 9). De plus, aucun dépassement de la VLB n'est observé dans le GES Tri.

Les médianes en Cd urinaire des GES Démontage, Traitement et Maintenance sont toutes supérieures à la VBR, et des dépassements sporadiques de la VLB ont été mesurés (jusqu'à cinq fois la VLB). Ces concentrations urinaires résultent d'une exposition professionnelle à court et long termes: les valeurs comprises entre la VBR et la VLB reflètent une exposition chronique. En effet, l'accumulation du Cd dans l'organisme des salariés fait que leurs valeurs se situent au-dessus de celle de la population générale française (VBR). En revanche, les valeurs ponctuellement élevées reflètent davantage une exposition récente qui se traduit par une excrétion dont les valeurs trahissent le dépassement de la capacité filtrante des reins. Ceci rejoint les indications d'ancienneté au poste, les salariés de ces GES ayant en moyenne travaillé au même poste cinq à six ans, avec des anciennetés allant jusqu'à 28 ans.



↑ FIGURE 8 Distribution en cobalt urinaire dans les différents groupes d'exposition similaire (GES). La ligne en pointillés rouges indique la valeur biologique de référence (VBR), la ligne pleine rouge indique la valeur limite biologique (VLB).



↑ FIGURE 9 Distribution en cadmium urinaire dans les différents groupes d'exposition similaire (GES).

Le GES Polyvalents est plus hétérogène: bien que sa médiane soit en dessous de la VBR chez les non-fumeurs, 25% des niveaux de Cd urinaire sont supérieurs à 0,8 µg/g de créatinine, et des dépassements ponctuels de la VLB ont pu être observés. Cette disparité s'explique notamment par la grande diversité des missions des salariés de ce GES, mais également par la mixité des individus formant ce groupe: hommes et femmes, fumeurs et non fumeurs.

Les fortes doses internes sont en adéquation avec l'exposition atmosphérique mesurée. Elles résultent d'une exposition récente, lors de la semaine de travail.

Conclusion et perspectives

Les concentrations médianes mesurées en Cd et Ni urinaires dans cette étude sont du même ordre de grandeur que celles publiées dans des usines de fabrication ou recyclage de batteries Ni-Cd en Belgique et en Serbie [13-14]. Les valeurs maximales en Cd urinaire sont néanmoins nettement plus importantes, jusqu'à trois fois supérieures à celles



issues de la littérature [14], et ce malgré une ancienneté au poste et un âge globalement plus élevés pour la population de travailleurs serbes. Ce dernier point suggère que les mesures de prévention en place dans les entreprises françaises ne sont pas suffisantes, notamment lors de certaines opérations particulièrement exposantes, comme le traitement ou la maintenance. En effet, la comparaison entre les GES suggère une exposition variable au sein de la filière, dépendant de l'activité professionnelle exercée. Les trieurs sont globalement peu exposés aux métaux, tandis que les opérateurs de traitement et de maintenance subissent des expositions conséquentes. Il est nécessaire de mettre en place pour ces métiers des mesures de prévention spécifiques: réduction de la diffusion des fumées/poussières au moyen d'un captage efficace, confinement des ateliers de traitement, port d'équipements de protections individuelles adaptés. De plus, au vu de la diversité des métaux rencontrés dans les usines de recyclage, il s'avère nécessaire d'évaluer les expositions globales pour mieux comprendre les effets de cette polyexposition sur la santé des travailleurs. Un suivi biométriologique des opérateurs de la filière du traitement de recyclage des PA portables s'avère constituer un outil efficace pour le suivi des expositions aux métaux des travailleurs. En effet, il permet de mettre en évidence des expositions récentes et chroniques. Le suivi des métaux cadmium, cobalt, nickel et manganèse semble être particulièrement indiqué pour évaluer les expositions des opérateurs de traitement et de maintenance.

Il est également important de rappeler que le risque chimique n'est pas le seul risque dans cette filière. En effet, les PA portables, par leur nature même, peuvent par exemple induire des risques électriques ou encore, des troubles musculosquelettiques (liés au poids d'une batterie ou aux gestes répétitifs lors des opérations de tri). ●

1. Un groupe d'exposition similaire (GES) se définit comme un groupe de fonctions ou de tâches permettant de caractériser des situations d'exposition professionnelle comparables en relation avec une série de tâches bien identifiées et a priori reproductibles. Un GES peut concerner un ou plusieurs travailleurs.

2. La valeur biologique de référence (VBR) peut être définie sur la base de valeurs retrouvées dans une population générale d'adultes dont les caractéristiques sont proches de celles de la population française ou dans une population de témoins non professionnellement exposés à la substance étudiée. Elle correspond à la valeur en dessous de laquelle se situe la plupart de la population et permet de mettre en évidence une imprégnation hors de toute exposition professionnelle à l'agent chimique considéré. La valeur habituellement choisie est celle qui correspond à la valeur de l'IBE (indice biologique d'exposition) au niveau du 95^e percentile de la distribution (valeur arrondie de la borne supérieure de l'intervalle de confiance à 95 % du 95^e percentile). La VBR ne peut être considérée comme protectrice de l'apparition d'effets sanitaires; elle permet une comparaison avec les concentrations d'indicateurs biologiques d'exposition et/ou d'effet mesurés chez des professionnels exposés. À ce titre, cette valeur est particulièrement intéressante dans les cas où il n'est pas possible d'élaborer une VLB (valeur limite biologique).

3. La valeur limite biologique (VLB) est la valeur limite des indicateurs biologiques pertinents pour une exposition à un agent chimique donné. Tout comme la VLEP-8h (valeur limite d'exposition professionnelle moyennée sur 8 heures), elle vise à protéger des effets néfastes liés à l'exposition à moyen et long termes les travailleurs exposés à l'agent chimique considéré régulièrement et pendant la durée d'une vie de travail.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ADEME – Rapport annuel du Registre des piles et accumulateurs – Données 2018. 2019, p. 119.

[2] COREPILE – La filière. 2020.

[3] COREPILE – Les textes en vigueur (Internet). consulté le 28/06/2016; accessible sur: www.corepile.fr.

[4] HARBISON R.D., BOURGEOIS M.M., JOHNSON G.T. – *Hamilton and Hardy's Industrial toxicology, Sixth ed.* Hoboken, John Wiley and sons, 2015, 1 552 p.

[5] INRS – Fiches toxicologiques. Accessibles sur: www.inrs.fr.

[6] WANG J.D., SOONG W.T., CHAO K.Y. ET AL. – Occupational and environmental lead poisoning: case study of a battery recycling smelter in Taiwan. *The journal of toxicological sciences*, 1998, 23, Suppl 2, pp. 241-245.

[7] WERE F.H., KAMAU G.N., SHIUNDU P.M. ET AL. – Air and blood lead levels in lead acid battery recycling and manufacturing plants

in Kenya. *Journal of occupational and environmental hygiene*, 2012, 9 (5), pp. 340-344.

[8] BALOCH S., KAZI T.G., BAIG J.A. ET AL. – Occupational exposure of lead and cadmium on adolescent and adult workers of battery recycling and welding workshops: adverse impact on health. *Science of the Total Environment*, 2020, 720, p. 8.

[9] GOTTESFELD P., POKHREL A.K. – Review: lead exposure in battery manufacturing and recycling in developing countries and among children in nearby communities. *Journal of occupational and environmental hygiene*, 2011, 8 (9), pp. 520-532.

[10] KAZI T.G., SHAH F., AFRIDI H.I. ET AL. – Occupational and environmental lead exposure to adolescent workers in battery recycling workshops. *Toxicology and industrial health*, 2015, 31 (12), pp. 1288-1295.

[11] SUPLIDO M.L., ONG C.N. – Lead exposure among small-scale battery recyclers,

automobile radiator mechanics, and their children in Manila, Philippines. *Environmental Research*, 2000, 82 (3), pp. 231-238.

[12] POOLE C.J.M., BASU S. – Systematic review: occupational illness in the waste and recycling sector. *Occupational medicine - Oxford*, 2017, 67 (8), pp. 626-636.

[13] LISON D., VAN MAELE-FABRY G., VRAL A. ET AL. – Absence of genotoxic impact assessed by micronucleus frequency in circulating lymphocytes of workers exposed to cadmium. *Toxicology letters*, 2019, 303, pp. 72-77.

[14] BULAT Z., DUKIC-COSIC D., DOKIC M. ET AL. – Blood and urine cadmium and bioelements profile in nickel-cadmium battery workers in Serbia. *Toxicology and industrial health*, 2009, 25 (2), pp. 129-135.

COMPOSTAGE ET MÉTHANISATION DES DÉCHETS: UNE POLYEXPOSITION À PRENDRE EN COMPTE

Le secteur des biodéchets ne fait pas seulement courir un risque biologique aux salariés, il est également générateur de produits chimiques émis par la transformation de la matière première. Les techniques de valorisation biologique favorisant le retour au sol des déchets biodégradables sont le compostage et la méthanisation, ainsi que l'épandage. Les filières qui développent ces activités sont en pleine mutation, elles emploient plusieurs centaines de travailleurs. Dans cette revue, la question des polyexpositions chimiques inhérente à ce secteur est naturellement abordée pour identifier les niveaux d'exposition et proposer des solutions de prévention.

PHILIPPE
DUQUENNE,
PATRICIA
DIRRENBARGER
INRS,
département
Ingénierie
des procédés

Polyexposition lors du compostage

Le compostage est un procédé de dégradation de la matière organique contenue dans les déchets biodégradables sous l'action des micro-organismes aérobies. Il permet de réduire le volume des déchets et d'aboutir au compost, un matériau fertilisant qui peut être valorisé comme amendement organique destiné principalement à l'agriculture, aux particuliers et aux collectivités.

Types de déchets concernés et étapes du compostage

Les déchets traités incluent les déchets verts, les boues de stations d'épuration des eaux urbaines ou provenant des industries, les biodéchets et les ordures ménagères résiduelles. Ces dernières nécessitent un traitement mécano-biologique (TMB) avant compostage. D'autres déchets organiques issus de l'industrie (industrie pharmaceutique, etc.), de l'agriculture ou de l'élevage (effluents d'élevages) peuvent également être compostés. Le processus de compostage comprend six étapes successives :

- **la réception des déchets** permet de contrôler les matières entrantes et d'effectuer un éventuel tri ultime;
- **le prétraitement des déchets** comprend le broyage de ces derniers (notamment pour les déchets verts), le mélange de différents types de déchets ainsi que l'ajout d'un structurant solide visant à favoriser la circulation de l'oxygène dans le compost;
- **la phase de fermentation** correspond à la dégradation des matières organiques (cellulose, molécules simples), principalement sous l'action des communautés bac-

tériennes et en présence d'oxygène. La fermentation peut durer quelques semaines et se traduit par une augmentation de la température pouvant atteindre des valeurs supérieures à 55°C dans le compost;

- **la maturation et l'affinage** visent à finaliser la dégradation de la matière organique dans le compost sous la forme de composés humiques. Cette stabilisation s'effectue principalement sous l'action des champignons. La température dans le compost diminue progressivement au cours de la maturation. La durée de cette étape est de quelques mois;
- **le criblage** consiste à tamiser le compost dans le but d'homogénéiser sa granulométrie et d'aboutir à un produit adapté à sa valorisation agronomique. Cette étape permet également de récupérer les refus (ce qui ne se dégrade pas) et du structurant réutilisables dans le processus tout en éliminant les éventuels indésirables. L'étape de criblage est généralement effectuée en fin de maturation;
- enfin, **le stockage** permet de maintenir si possible le compost stabilisé à l'abri des intempéries afin que ce dernier conserve ses qualités, en attendant d'être mis à disposition des utilisateurs.

Typologie des plateformes et principales tâches concernées

Un audit réalisé par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (Ademe) en 2006 recensait 820 plateformes de compostage sur le territoire français. Ces plateformes permettaient de traiter un volume de déchets évalué à 6 Mt/an [1]. En 2014, les instal-



lations comptabilisées traitaient 7,1 Mt de déchets et produisaient 2,7 Mt de compost [2]. La typologie des plateformes est assez variable en fonction du procédé mis œuvre et des déchets traités avec, notamment, du compostage à ciel ouvert, en casier/couloir sous aération forcée ou en réacteur fermé [3]. Le nombre d'opérateurs travaillant sur une plateforme de compostage varie fortement en fonction de la typologie de cette dernière. Les installations peuvent employer de deux à plus de dix personnes, pour les plus importantes. L'effectif global des travailleurs du compostage reste difficile à établir avec précision, mais il est estimé à plusieurs centaines en France [4].

Émissions à l'origine de pollutions multiples de l'ambiance de travail

En général, les activités de compostage ne nécessitent pas l'emploi volontaire de produits chimiques ou de micro-organismes (*inoculum*s microbiens) pour la mise en œuvre du procédé. Les composés chimiques et les agents microbiens sont présents initialement dans les déchets et ils évoluent au cours du compostage. Aussi les activités de compostage sont-elles connues pour leur capacité à émettre des polluants chimiques dans l'air ambiant des plateformes, ainsi que des micro-organismes et les composés qui leur sont associés.

Opérateur en cours de nettoyage d'un casier utilisé pour la phase de fermentation du compostage.



© Gaël Kerbaud/INRS/2013

La principale tâche des opérateurs est la conduite des engins et des chargeuses qui sont omniprésents sur les sites et peuvent fonctionner à plusieurs en même temps. Elle intervient à tous les stades de compostage, de la réception des déchets jusqu'à la maturation du compost, et représente l'essentiel du temps de travail des opérateurs. Les chargeuses peuvent être équipées d'une cabine climatisée et parfois pressurisée, avec traitement d'air visant à protéger le conducteur vis-à-vis des polluants particulaires et gazeux. Les autres tâches incluent le relevé de température sur les andains (tas de compost), le prélèvement de déchets et de compost ainsi que la maintenance et le nettoyage des installations (tapis roulants, drains des casiers, etc.) et des engins mécanisés (chargeuses, broyeurs, cribleurs, mélangeurs, etc.).

Les émissions gazeuses

Les émissions correspondent principalement à des composés gazeux, tels que le dioxyde de carbone CO_2 , l'ammoniac NH_3 , l'oxyde NO et le dioxyde d'azote NO_2 , certains composés soufrés (sulfure d'hydrogène H_2S , mercaptans, sulfures et disulfures), le méthane CH_4 , et à des composés organiques volatils (COV), etc. Ils sont produits lors de la décomposition de la matière organique et sont générés progressivement dans l'air des plateformes en fonction du stade de compostage et des opérations mécaniques, comme le retournement des andains qui favorise leur émission en masse. Il faut aussi noter que le fonctionnement des engins motorisés (chargeuses, broyeurs, etc.) peut contribuer à la pollution ambiante (monoxyde de carbone CO , particules, hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, etc.).

Dans l'environnement des plateformes de compostage, la plupart de ces gaz ont tendance à se dissiper bien avant d'atteindre des concentrations élevées. Toutefois, de fortes émissions peuvent se produire dans certaines situations, comme à l'intérieur des bâtiments de compostage, des cellules de stockage fermées, ou lorsqu'un andain en phase de fermentation active est retourné ou déplacé. D'une manière générale, les concentrations en polluants gazeux sont assez mal documentées. Plus de 70 COV, incluant les composés terpéniques, ont été identifiés dans les ambiances des plateformes de compostage (Cf. *Tableau 1*). Les concentrations mesurées peuvent atteindre 64 mg/m^3 , et les molécules prépondérantes sont le trichlorofluorométhane, les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) et la méthyléthylcétone MEK [5]. L'ammoniac compte parmi les polluants gazeux les plus problématiques dans ce secteur d'activité. Il peut être produit au cours du compostage, notamment lors de la phase de fermentation et lorsque les déchets entrants comprennent des boues, des effluents d'élevages ou des digestats issus de la méthanisation. Les concentrations ambiantes recensées dans la littérature sont comprises entre 3 ppm et 65 ppm_v [5]. Pour l'hydrogène sulfuré, les concentrations recensées sont comprises entre 0,1 et 11 mg/m^3 , les plus élevées étant observées dans des halls clos. Si l'oxyde et le dioxyde d'azote (NO et NO_2) sont présents en faible quantité dans l'air des plateformes, le protoxyde d'azote (N_2O) peut être émis en quantité plus importante [5].

Les émissions particulières

Les émissions particulières correspondent aux polluants qualifiés de poussières, aux polluants chimiques particuliers (métaux et métalloïdes, etc.) et aux bioaérosols (micro-organismes et composés associés, tels que les endotoxines, les [1->3]- β -D-glucanes et les mycotoxines). Elles interviennent principalement lors des opérations mécaniques impliquées dans le procédé (retournement des andains, broyage et mélange des déchets entrants, criblage du compost), du déplacement de matières avec les chargeuses lors des opérations de chargement/déchargement, et du nettoyage. Des pics de concentration pouvant atteindre $10^8 \text{ particules/m}^3$ d'air ont ainsi pu être observés lors des opérations de broyage ou de criblage [6]. Les projections et les aérosols générés peuvent alors se disperser dans l'air de la plateforme ou se déposer sur les surfaces des équipements de production et des infrastructures. Des émissions secondaires ont d'ailleurs été identifiées à partir de ces dépôts, par exemple lors du passage des engins sur les quais empoussiérés. En tout état de cause, l'essentiel des concentrations ambiantes en polluants a été mesuré dans l'air des plateformes et les connaissances relatives à la contamination des surfaces et aux poussières déposées font actuellement défaut.

En revanche, les concentrations ambiantes en poussières dans l'air de travail des sites de compostage sont plutôt bien documentées. Ces concentrations sont très variables en fonction des opérations effectuées, du type de déchets traités, des conditions climatiques et de l'intensité de l'activité sur site. Les plateformes sont des lieux où les environnements peuvent présenter des concentrations supérieures à la VLEP-8h de 10 mg/m^3 , dans une fraction de taille favorable au dépôt de ces particules dans les voies respiratoires [7-8]. Les données publiées concernant les composés chimiques particuliers sont assez peu nombreuses. Pour les métaux et métalloïdes, par exemple, une étude indique des concentrations ambiantes faibles, voire négligeables, pour certains métaux, l'aluminium ($28\text{-}392 \text{ }\mu\text{g/m}^3$) et le fer ($2\text{-}167 \text{ }\mu\text{g/m}^3$) étant les éléments prépondérants [7]. Les concentrations ambiantes en micro-organismes et composés microbiens associés sont bien documentées; elles ont été synthétisées dans une revue bibliographique publiée récemment [5]. Les méthodes associées et l'interprétation des résultats de mesure ont déjà été présentées par ailleurs [9]. Par exemple, pour les moisissures thermophiles, les concentrations mesurées sur différents sites à travers le monde sont situées entre la limite de détection (LD), variable d'une étude à l'autre, et $3,4 \cdot 10^7 \text{ unités formant colonie (UFC)/m}^3$, l'espèce la plus souvent évoquée étant *Aspergillus fumigatus*. Pour les bactéries thermophiles, elles varient entre la LD de la méthode et $2,0 \cdot 10^8 \text{ UFC/m}^3$. Ces micro-organismes ne sont généralement pas présents dans l'air des environnements peu contaminés. Plusieurs études relatives à la biodiversité microbienne dans les bioaérosols du compostage révèlent des communautés complexes, dont la composition en espèces évolue au cours du compostage [10-11]. Les études publiées révèlent également des concentrations en endotoxines dans l'air comprises entre la LD et $10^6 \text{ unités endotoxines (UE)/m}^3$, niveaux très élevés si l'on considère que les endotoxines ont été mesurées à des niveaux inférieurs à 10 UE/m^3 dans l'air d'un environnement peu contaminé, comme à l'extérieur [12]. D'autres composés comme les [1->3]- β -D-glucanes, les allergènes d'origine biologique et les mycotoxines sont également présents dans l'air des plateformes de compostage. Les particules microbiennes concernées comprennent des cellules végétatives, des spores, des fragments de mycélium uni ou pluricellulaires, des débris de ces entités, des métabolites, l'ensemble pouvant former des assemblages complexes.

La typologie de la plateforme et le procédé employé influencent aussi fortement les concentrations ambiantes. Par exemple, la mise en œuvre des procédés de compostage dans un espace clos de type hangar contribue à la persistance des bioaérosols en concentrations élevées, en l'absence de mesures préventives individuelles ou collectives adaptées [6].



FAMILLES/COMPOSÉS		NADAL ET AL., 2009				TOLVANEN ET AL., 2005			
		MIN.	MAX.	MED.	MEAN	MIN.	MAX.	MED.	MEAN
COMPOSÉS AROMATIQUES (µg/m³)	Benzène	◇	◇	13,5	◇	▪	▪	▪	▪
	Toluène	◇	◇	4774	◇	▪	▪	▪	▪
	Ethylbenzène	◇	◇	780	◇	▪	▪	▪	▪
	<i>m-, p-</i> Xylènes	◇	◇	2497	◇	▪	▪	▪	▪
	<i>o</i> -Xylène	◇	◇	350	◇	▪	▪	▪	▪
	Naphtalène	◇	◇	1,8	◇	▪	▪	▪	▪
	1,3-Butadiène	◇	◇	<40	◇	▪	▪	▪	▪
	1,3,5-Triméthylbenzène	◇	◇	152,5	◇	▪	▪	▪	▪
	1,2,4-Triméthylbenzène	◇	◇	440	◇	▪	▪	▪	▪
	<i>p</i> -Isopropyltoluène	◇	◇	1435	◇	▪	▪	▪	▪
	<i>n</i> -Propylbenzène	◇	◇	56,5	◇	▪	▪	▪	▪
	Isopropylbenzène	◇	◇	20,5	◇	▪	▪	▪	▪
ALCANES (µg/m³)	Butane	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
	Pentane	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
	Cyclopentane	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
	Heptane	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
	Octane	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
	Décane	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
	Alcanes totaux	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
TERPENES (µg/m³)	Propylène	▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇
	α-Pinène	▪	▪	▪	▪	◇	120	◇	◇
	Limonène	▪	▪	▪	▪	◇	1400	◇	◇
	Terpènes totaux	▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇
COMPOSÉS HALOGÉNÉS (µg/m³)	Chlorométhane	▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇
	Dichloroéthane	◇	◇	9,5	◇	▪	▪	▪	▪
	Chlorure de méthylène	◇	◇	27,5	◇	◇	◇	◇	◇
	Chloroforme	◇	◇	21	◇	◇	◇	◇	◇
	Tétrachlorure de carbone	▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇
	Trichloroéthylène	◇	◇	66	◇	▪	▪	▪	▪
	Tétrachloroéthylène	◇	◇	1335	◇	▪	▪	▪	▪
	Chlorure d'éthyle	▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇
	Styrène	◇	◇	64,5	◇	◇	◇	◇	◇
	Chlorobenzène	▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇
Composés halogénés totaux	▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇	
ALCOOLS (µg/m³)	Éthanol	▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇
	2-Butanol	▪	▪	▪	▪	◇	690	◇	◇
	3-Méthyl-1-butanol	▪	▪	▪	▪	◇	130	◇	◇
	Alcools totaux	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
CÉTONES (µg/m³)	Acétone	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
	2,3-Butanedione	▪	▪	▪	▪	◇	1150	◇	◇
	2-Butanone	▪	▪	▪	▪	◇	560	◇	◇
	3-Hydroxy-2-butanone	▪	▪	▪	▪	◇	8200	◇	◇
	2-Hexanone	▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇
Cétones totales	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	
ESTERS (µg/m³)	Acétate d'éthyle	▪	▪	▪	▪	◇	490	◇	◇
	Acétate de méthyle	▪	▪	▪	▪	◇	110	◇	◇
	Hexanate d'éthyle	▪	▪	▪	▪	◇	70	◇	◇
	Esters totaux	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
ALDÉHYDES (µg/m³)	3-Méthyl-butanal	▪	▪	▪	▪	◇	20	◇	◇
	Formaldéhyde	◇	◇	10,3	◇	▪	20	▪	▪
	Aldéhydes totaux	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
COMPOSÉS OXYGÉNÉS TOTAUX (µg/m³)		▪	▪	▪	▪	◇	◇	◇	◇
COMPOSÉS SOUFRÉS (µg/m³)	Disulfure de carbone	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
	Méthanethiol	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
	Diméthyl-sulfure	▪	▪	▪	▪	▪	3	▪	▪
	Diméthyl-disulfure	▪	▪	▪	▪	▪	4	▪	▪
	Composés soufrés totaux	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
COV TOTAUX (µg/m³)		◇	◇	14,4	◇	◇	10,1	◇	◇

PERSOONS ET AL., 2010				NIE ET AL., 2018			
MIN.	MAX.	MED.	MEAN	MIN.	MAX.	MED.	MEAN
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	◇	174,1	◇	◇
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	307,4	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇
◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇
◇	◇	◇	154	◇	4647	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	898,9	◇	◇
■	■	■	■	◇	26807	◇	◇
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
◇	◇	◇	9,6	■	■	■	■
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
◇	◇	◇	3,9	■	■	■	■
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
◇	◇	◇	2,2	■	■	■	■
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	■	■	■	■
■	■	■	■	21 382	25 349	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	◇	◇	◇
◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇
■	■	■	■	◇	240	◇	◇
◇	27	◇	◇				

← **TABLEAU 1** Les principaux composés organiques volatils (COV) retrouvés dans l'air ambiant des plateformes de compostage.

- ◇ Composé identifié dans l'air ambiant mais valeur non indiquée par les auteurs dans l'étude;
- Composé non identifié dans l'air ambiant au cours de l'étude.

Exemples tirés des travaux suivants : Nadal et al., (2009). International Journal of Hygiene and Environmental Health, 212:661-669; Tolvanen et al., (2005). Waste Management, 25:427-433; Nie et al., (2018). Waste Management, 79:188-195; Persoons et al., (2010). Journal of Hygiene and Environmental Health, 213:338-347.



ÉTUDE	DÉCHETS ENTRANTS	NBRE DE SITES	NBRE D'ÉCHANTILLONS	PAYS	COV (mg/m ³)	NH ₃ (ppm _v)	POUSSIÈRES INHALABLES (mg/m ³)	BACTÉRIES MÉSOPHILES (UFC/m ³)
Persoons <i>et al.</i> , 2010	DV, BIO	1	7	France	~ 700	-	-	-
Poirot <i>et al.</i> , 2010	B, BIO, DMF, DV, MET	10	14	France	-	? - 48,6	? - 8,0	-
Schlosser <i>et al.</i> , 2009	B, DV, DMF	6	105	France, Espagne, Angleterre	-	-	0,1 - 100,8	< 20 - 4,8 . 10 ⁹
Schlosser <i>et al.</i> , 2012	?	4	72	?	-	-	-	7,5 . 10 ² - 7,1 . 10 ⁶
Sykes <i>et al.</i> , 2011	BIO, DMF, DV	4	117	Angleterre	-	-	0,07 - 17,7	-
Wouters <i>et al.</i> , 2005	BIO, DMF, DV	14	228	Pays-Bas	-	-	< 0,02 - 33,4	-
Douwes <i>et al.</i> , 1997	DMF	?	76	Pays-Bas	-	-	? - > 10	-
Douwes <i>et al.</i> , 2000	DMF, DV	1	124	Pays-Bas	-	-	0,3 - 12,2	-
Van Tongeren <i>et al.</i> , 1997	DMF	1	20	Pays-Bas	-	-	0,7 - 55,1	-
Bünger <i>et al.</i> , 2007	BIO, DMF	6	?	Allemagne	-	-	? - 1	4,0 . 10 ³ - 1,2 . 10 ⁶
Müller <i>et al.</i> , 2006	BIO	1	17	Allemagne	-	-	-	-
Nadal <i>et al.</i> , 2009	DMF	1	?	Espagne	*	-	-	-
Nie <i>et al.</i> , 2018	DMF	1	?	Espagne	*	-	-	-
Viegas <i>et al.</i> , 2015	Portugal	9	?	Portugal	-	-	-	-
Heldal <i>et al.</i> , 2015	BIO, DV	1	~100	Norvège	-	-	0,1 - 50	-
Heldal, <i>et al.</i> , 2003	BIO	1	93	Norvège	-	-	0,1 - 6,6	-
Mustafa <i>et al.</i> , 2010	BIO, DMF	1	?	Chine	*	-	-	-
Epstein, 2001	Copeaux de bois	1		États-Unis	-	-	0,4 - 1,5	-
Lavoie <i>et al.</i> , 2006	BIO, DMF, DV	5	30	Québec	-	-		3,8 . 10 ³ - 8,9 . 10 ⁴

↑ **TABLEAU 2**
Exemples des niveaux d'exposition individuelle des travailleurs du compostage recensés dans les études publiées.
DV: déchets verts; BIO: biodéchets; DMF: déchets ménagers fermentescibles; B: boues; MET: compostage de déchets de méthanisation; * Exposition calculée à partir des mesures en ambiance; valeurs non reportées ici.

Bünger *et al.*, (2007). *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 80:306-312; Douwes *et al.*, (1997). *Annals of agricultural and environmental medicine* 4:149-151; Douwes *et al.*, (2000). *American Journal of Industrial Medicine*, 37:459-468; Epstein *et al.*, (2001). *Compost science & utilization* 9:250-255; Heldal *et al.*, (2003). *Occupational and Environmental Medicine*, 60:444-50; Lavoie *et al.*, (2006). *Science of the Total Environment*, 370:23-28; Müller *et al.*, (2006). *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 79:477-482; Mustafa *et al.*, (2017). *Journal of Hazardous Materials*, 327:35-43; Nadal *et al.*, (2009). *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212:661-669; Nie *et al.*, (2018). *Waste Management*, 79:188-195. Persoons *et al.*, (2010). *Journal of Hygiene and Environmental Health*, 213:338-347; Poirot *et al.*, (2010). *Hygiène et sécurité du travail*, 221:3-16; Schlosser *et al.*, (2009). *Water Environment Research*, 81:866-877; Schlosser O. *et al.*, (2012). *Waste Management*, 32:1106-1115; Sykes *et al.*, (2011). *Waste Management*, 31:423-430; Van Tongeren *et al.*, (1997). *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 3:30-36; Viegas S *et al.*, (2015). *The Annals of Occupational Hygiene*, 59:173-181; Wouters *et al.*, (2005). *The Annals of Occupational Hygiene*, 50:39-53.

Une polyexposition avérée mais encore insuffisamment étudiée

L'exposition individuelle des travailleurs évoluant sur les plateformes de compostage a fait l'objet d'études depuis les années 1990. Dans ces études, les stratégies de mesure déployées n'avaient pas pour objectif d'investiguer la polyexposition aux agents chimiques et biologiques. La majorité d'entre elles concerne les agents biologiques, les poussières, mais assez peu les polluants chimiques (Cf. *Tableau 2*).

Les niveaux d'exposition individuelle mesurés pour chaque polluant ou groupe de polluants varient dans une gamme très étendue [5-13]. Pour les poussières, les niveaux d'exposition ont été mesurés entre 0,02 mg/m³, et 55 mg/m³, avec des expositions extrêmes (supérieures à 90 mg/m³) recensées dans

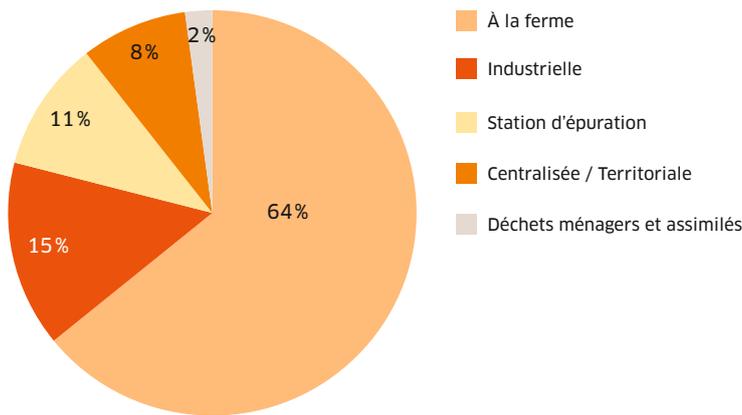
BACTÉRIES THERMOPHILES (UFC/m ³)	BACTÉRIES GRAM – (UFC/m ³)	MOISSURES MÉSOPHILES (UFC/m ³)	MOISSURES THERMOPHILES (UFC/m ³)	ENDOTOXINES (UE/m ³)	(1,3)-β-D-GLUCANES (ng/m ³)	MYCOTOXINES (ng/m ³)
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
350 - 5,3 . 10 ⁷	< 12 - 4,3 . 10 ⁹	44 - 5,0 . 10 ⁸	< 12 - 3,2 . 10 ⁶	< 20 - 1,3 . 10 ⁷	-	-
-	-	< LQ - 2,0 . 10 ⁴	-	< 16 - 3 900	-	-
-	-	-	-	0,7 - 22 656	< 0,01 - 274,51	< 0,01 - 274,51
-	-	-	-	< 0,3 - 37 043	< 0,15 - 206,23	< 0,15 - 206,23
-	-	-	-	? - 3 500	-	-
-	-	-	-	< 6,0 - 5 965	< 0,15 - 53,23	< 0,15 - 53,23
-	-	-	-	2,0 - 1862	-	-
-	-	2,0 . 10 ³ - 1,1 . 10 ⁷	-	8,0 - 3 040	-	-
-	-	-	-	11,2 - 119,6	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	■
-	-	-	-	0 - 730	-	-
-	-	-	-	7,0 - 180	7,0 - 220	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	3,8 . 10 ³ - 1,0 . 10 ⁵	-	-	-	-

quelques études. Dans les études publiées, si la majorité des expositions mesurées est inférieure à la VLEP-8h de 10 mg/m³ actuellement en vigueur en France, 2,6% à plus de 10% des mesures effectuées dépassent cette valeur. L'exposition des travailleurs du compostage aux polluants chimiques atmosphériques est très peu documentée. Une étude rapporte des expositions individuelles à l'ammoniac pouvant atteindre 48 ppm, lors du compostage de boues de stations d'épuration (STEP) [7]. Pour les COV, les études publiées ont toutes exploité les concentrations ambiantes mesurées dans les différentes zones de travail des plateformes pour calculer les expositions individuelles et les risques associés par le biais de modèles mathématiques [14-15]. Les résultats indiquent que les émissions de chaque COV, considéré indépendamment, ne présentent pas de risques

pour la santé des travailleurs, mais ils alertent sur les risques cumulés engendrés par le mélange de nombreux COV non cancérigènes et cancérigènes, notamment lors de la phase de fermentation. Les expositions aux agents microbiens sont davantage documentées. En fonction des études, elles peuvent atteindre des concentrations très élevées en endotoxines, bactéries, moisissures et actinomycètes, tant pour les travailleurs conduisant un véhicule que pour ceux évoluant à l'extérieur des véhicules pour nettoyer, surveiller et effectuer des tâches d'entretien. Ainsi, les expositions individuelles aux micro-organismes cultivables ont été mesurées à des niveaux compris entre la LD de la méthode et 5,0 . 10⁷ UFC/m³ pour les bactéries thermophiles, 5,0 . 10⁹ UFC/m³ pour les bactéries mésophiles, et 1,0 . 10⁷ UFC/m³ pour les moisissures thermophiles

■ Exposition par dosage des dérivés des mycotoxines dans le sang; valeurs non reportées ici.





↑ FIGURE 1 Répartition des unités de méthanisation en fonction du secteur d'activité en France (janvier 2020, sur 700 installations) (Extraction réalisée sur: <https://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/>; accès le 06/08/2020).

et mésophiles [5-13]. À ce jour, il n'existe pas de valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) pour situer les expositions recensées, ni en France ni ailleurs dans le monde. Quelques valeurs guides, comprises entre 10^3 UFC/m³ et $5,0 \cdot 10^4$ UFC/m³, ont été proposées dans différents pays (Cf. Encadré dans [9]). Si la majorité des micro-organismes présents dans l'air ne présentent pas de risques pour la santé, l'exposition aux bioaérosols aux postes de travail peut être préjudiciable pour la santé des travailleurs et présenter des risques de nature infectieuse, toxinique et immuno-allergène [16]. Les expositions individuelles aux endotoxines ont été mesurées entre $0,75$ UE/m³ et 10^7 UE/m³. À titre de comparaison, les valeurs guides proposées par l'INRS sont de 200 UE/m³ et 1000 UE/m³ [17]. Les [1->3]-β-D-glucanes ont également fait l'objet de mesures d'exposition individuelle à des niveaux compris entre $< 0,15$ ng/m³ et 274 ng/m³; il n'y a pas de valeur guide pour l'interprétation de ces résultats. À noter qu'un rapport récent de l'Anses signale que le « potentiel » des risques chimiques et biologiques est estimé à un niveau élevé pour les activités de compostage [4].

Les déterminants de l'exposition des travailleurs du compostage sont bien identifiés. En premier lieu, la tâche des opérateurs constitue l'un des facteurs essentiels. En particulier, les tâches de maintenance, de nettoyage et celles impliquant la manipulation du compost comptent parmi les plus exposantes.

Des expositions ont également été constatées chez les conducteurs d'engins, même si ceux-ci évoluent dans une cabine possédant un système de traitement d'air. Les déterminants les plus souvent évoqués sont la nature des déchets, les conditions météorologiques, le procédé de compostage mis en œuvre, la configuration du site ainsi que l'intensité de l'activité.

En tout état de cause, les connaissances actuelles permettent de conclure que les travailleurs du compostage peuvent être exposés simultanément à un spectre large de polluants chimiques et microbiologiques. D'une manière générale, la polyvalence des opérateurs est souvent nécessaire dans ces installations avec peu de personnels et crée des situations de travail favorables à la polyexposition. L'étendue de cette polyexposition et les conséquences sur la santé des travailleurs restent à préciser.

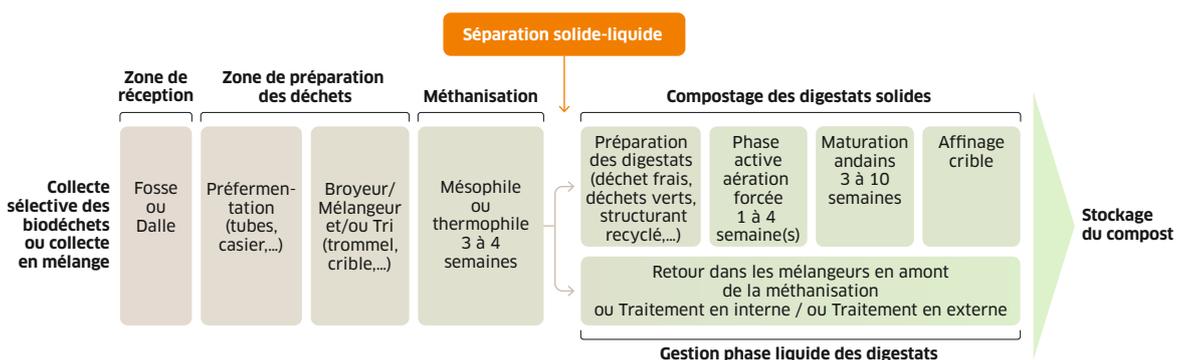
Polyexposition lors de la méthanisation

La méthanisation est un processus naturel de dégradation de la matière organique par les micro-organismes en absence d'oxygène (ou en anaérobie). Elle se produit naturellement dans certains environnements naturels (sédiments, marécages, rizières, etc.), anthropisés (décharges, etc.) et dans le tractus digestif de certains animaux (ruminants, insectes, etc.). Le principe de la méthanisation est exploité depuis quelques années en vue de traiter les déchets contenant des matières organiques biodégradables dans des unités de méthanisation plus ou moins industrielles [18]. C'est d'ailleurs une filière en pleine expansion.

La méthanisation est un procédé qui se déroule en quatre étapes [19, 20]:

- **Étape 1: gestion des substrats entrants.** Ces déchets vont être triés en fonction de leur nature et de leur provenance, éventuellement prétraités, puis stockés avant leur entrée dans le méthaniseur.
- **Étape 2: processus de méthanisation.** Il se déroule dans une enceinte fermée (le méthaniseur ou le digesteur), en l'absence d'oxygène. La matière organique y sera traitée pendant trois à quatre semaines pour former le digestat. Un post-digesteur peut compléter ce procédé.
- **Étape 3: valorisation du biogaz.** Le biogaz produit est traité et peut être utilisé pour alimenter un moteur de

FIGURE 2 → Chronologie des différentes étapes du processus de méthanisation dans les usines de méthanisation et de compostage des ordures ménagères.



cogénération afin de produire de l'électricité et de la chaleur. Il peut également être épuré pour produire du biométhane directement injecté dans le réseau de gaz ou utilisé pour alimenter des véhicules.

- **Étape 4: valorisation du digestat.** Le digestat produit peut être utilisé directement par épandage ou subir une étape de compostage. Dans le second cas, une déshydratation est souvent nécessaire après méthanisation.

La méthanisation aboutit à deux produits valorisables. D'une part, le digestat qui correspond à un produit humide riche en matière organique et partiellement stabilisée. Il peut être utilisé comme amendement organique des sols après une éventuelle phase de maturation par compostage. D'autre part, le biogaz qui correspond à un mélange gazeux saturé en eau à la sortie du digesteur et composé de méthane CH₄, de gaz carbonique CO₂ et de quelques gaz sous forme de traces (NH₃, N₂, H₂S). Ce biogaz peut être utilisé pour la production d'électricité et de chaleur par combustion, la production de carburant, ou encore après épuration, être injecté dans le réseau de gaz naturel. Il existe différents type d'unités, en fonction notamment de la provenance des déchets traités [19]:

- **les unités dites « à la ferme »** qui traitent les déchets provenant des productions agricoles (déjections animales, résidus de récolte, eaux « de process »);
- **les unités industrielles** (industries agroalimentaires, chimiques et pharmaceutiques en général dont les laiteries, les fromageries, les abattoirs, etc.);
- **les stations d'épuration** ou STEP traitant généralement les boues produites sur place par méthanisation;
- **les unités centralisées ou territoriales** basées sur un processus de codigestion consistant à compléter les alimentations du digesteur par d'autres substrats organiques à plus fort potentiel énergétique et déjà présents sur le territoire (déchets issus des municipalités, tels que résidus végétaux issus de l'entretien des jardins privés et des espaces verts, boues produites par les STEP, déchets de restauration collective, etc.);
- **les unités traitant les déchets ménagers** et assimilés triés à la source (biodéchets) ou non (utilisation du tri mécanobiologique ou TMB).

Le site Sinoe.org, géré par l'Ademe et régulièrement mis à jour, permet de disposer en temps réel de la répartition des unités de méthanisation en fonction du secteur d'activité considéré en France. La *Figure 1* montre les chiffres obtenus pour cette répartition par secteur en janvier 2020.

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre la méthanisation [21]. Le choix du dispositif utilisé dépend essentiellement de la nature des substrats à traiter et de leur quantité. Ces technologies peuvent être classées en deux grandes familles suivant la quantité de matière sèche (MS) présente dans le digesteur :

- **les technologies en voie humide.** On considère que la méthanisation est réalisée par voie humide ou liquide lorsque la quantité de matière sèche n'excède pas 15%. On distingue par exemple les réacteurs à cellules libres dits « infiniment mélangés » (réacteurs les plus courants dans les cas des unités centralisées), les réacteurs à « lit fixe », à « lit fluidisé », à « lit de boues granulaires » dits UASB (en anglais: *Upflow anaerobic sludge bed*);

- **les technologies en voie sèche.** Lorsque la quantité de matière sèche est supérieure à 15%, la méthanisation a lieu par voie sèche. On distingue par exemple les réacteurs verticaux à recirculation de digestat ou de biogaz, horizontaux, batch à percolation. Ces technologies sont le plus souvent utilisées dans le cas du traitement des déchets ménagers.

La *Figure 2* montre les différentes étapes du processus de méthanisation, incluant les étapes de pré-traitement et post-traitement, dans les usines de méthanisation-compostage des ordures ménagères. L'exposition des travailleurs lors des opérations de méthanisation est assez peu documentée en comparaison de celle des travailleurs du compost. Le potentiel des risques chimiques et biologiques est d'ailleurs estimé à un niveau encore indéterminé à ce jour pour les activités de méthanisation et l'acquisition des connaissances sur le danger, et l'exposition des travailleurs est considéré comme prioritaire dans ce secteur [4].

L'INRS vient de finaliser une étude sur ce sujet. Elle a permis d'investiguer plusieurs sites de méthanisation et d'effectuer de nombreux mesurages en ambiance ou en individuel sur opérateur. Les résultats montrent des expositions à l'ammoniac [22] et aux bioaérosols, notamment aux endotoxines et aux micro-organismes cultivables (résultats en cours de valorisation). Dans le cas de l'ammoniac, des concentrations élevées, pouvant atteindre 55 ppm_v dans les locaux et 18 ppm_v en prélèvement individuel, ont été mesurées. Les zones les plus polluées sont généralement celles situées juste après méthanisation, notamment les zones de déshydratation et de compostage en tunnel. En zone de déshydratation, où la valeur la plus élevée de 55 ppm_v a été mesurée, la médiane des concentrations (10,6 ppm_v) dépassait la Valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP-8h: 10 ppm_v). Dans le cas des mesures individuelles, les postes les plus exposants sont les postes d'agent de maintenance et de conducteur de chargeuses (avec des valeurs maximales de 17,3 ppm_v et 14,2 ppm_v, respectivement). Cependant, l'exposition dépend des zones que les opérateurs sont amenés à fréquenter, et les opérateurs polyvalents ainsi que les chefs d'équipe peuvent également être exposés de façon non négligeable. Dans la plupart des cas, les tâches les plus exposantes sont celles pratiquées en cas de dysfonctionnement (débouillage des presses, débouchage des grilles d'aération des tunnels de compostage, etc.). Dans le cas des bioaérosols,



BIBLIOGRAPHIE

- [1] ADEME – Audit des plates-formes de compostage de déchets organiques en France avec analyses de composts, d'eaux de ruissellement et bilan des aides Ademe au compostage des déchets verts. 2007.
- [2] ADEME – Les installations de traitement des ordures ménagères en France: données 2014. Mars 2017.
- [3] ADEME – Le compostage: fiche technique, nov. 2015, 20 p.
- [4] ANSES – Risques sanitaires pour les professionnels de la gestion des déchets en France. Novembre 2019.
- [5] CHOLLOT A., DEMANGE V., DIRRENBERGER P., DUQUENNE P., POIROT P., SILVENTE E., SIMON X. – Exposition aux polluants chimiques et microbiologiques en unité de compostage et risques pour la santé des travailleurs. In: *Compostage et Composts: Avancées scientifiques et techniques*. Paris, Lavoisier, 2018, pp. 359-391.
- [6] DUQUENNE P., SIMON X., KOEHLER V. ET AL. – Documentation of bioaerosol concentrations in an indoor composting facility in France. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14, pp. 409-419.
- [7] POIROT P., DUQUENNE P., GROSJEAN J., MONTA N., NICOT T., ZIMMERMAN F., GREFF G., KOEHLER V., PIERNOT C. – Approche des risques chimiques et microbiologiques dans le secteur du compostage. *Hygiène et sécurité du travail*, 2010, 221, pp. 3-16.
- [8] SCHLOSSER O, HUYARD A. – Les bioaérosols en plate-forme de compostage: exposition et risque professionnel. *Environnement, risques et santé*, 2008, 7, pp. 37-45.
- [9] DUQUENNE P., BURZONI S., SIMON X. – Les méthodes disponibles pour mesurer les bioaérosols au poste de travail. *Hygiène et sécurité du travail*, 2018, 252, pp. 38-42. Accessible sur: www.hst.fr
- [10] MBARECHE H., VEILLETTE M., BONIFAIT L. ET AL. – A next generation sequencing approach with a suitable bioinformatics workflow to study fungal diversity in bioaerosols released from two different types of composting plants. *Science of the total environment*, 2017, 601, pp. 1306-1314.
- [11] WERY N. – Bioaerosols from composting facilities. A review. *Frontiers in cellular and infection microbiology*, 2014, 4.
- [12] DUQUENNE P, MARCHAND G, DUCHAINE C. – Measurement of endotoxins in bioaerosols at workplace: a critical review of literature and a standardization issue. *The annals of occupational hygiene*, 2013, 57, pp. 137-172.
- [13] OPPLIGER A, DUQUENNE P. – Highly contaminated workplaces. In: Viegas C., Pinheiro A.C. et al. (ed) – *Environmental mycology in public health: fungi and mycotoxins risk assessment and management*. Amsterdam, Academic Press, 2016, pp. 79-105.
- [14] NIE E., ZHENG G., SHAO Z. ET AL. – Emission characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds produced during municipal solid waste composting. *Waste management*, 2018, 79, pp. 188-195.
- [15] NADAL M., INZA I., SCHUHMACHER M. ET AL. – Health risks of the occupational exposure to microbiological and chemical pollutants in a municipal waste organic fraction treatment plant. *International journal of hygiene and environmental health*, 2009, 212, pp. 661-669.
- [16] INRS – Les risques biologiques en milieu professionnel. ED 6034, 2018, 48 p.
- [17] BALTU I., BERTRAND N., DAVID C., BURZONI S., CLERC F., DUQUENNE P., SIMON X., CARON V., FACON B., REVENOT V. – Valeurs guides endotoxines: interprétation des résultats de métrologie des bioaérosols. *Hygiène et sécurité du travail*, 2015, 239, NT 25, pp. 46-50.
- [18] ADEME (2015) – La méthanisation: fiche technique, févr. 2015.
- [19] DIRRENBERGER P. – Méthanisation (partie 1): principe, paramètres et polluants émis: état de l'art. *Techniques Sciences Méthodes*, 2020 (a), 9, pp. 15-30.
- [20] BIOGAZ AC (2011) – État des lieux de la filière méthanisation en France.
- [21] DIRRENBERGER P. – Méthanisation (partie 2): technologies de digestion et procédés utilisés: état de l'art. *Techniques Sciences Méthodes*, 2020 (b), 9, pp. 33-56.
- [22] DIRRENBERGER P., NICOT T., KUNZ J., MONTA N., GROSJEAN J., GALLAND B. – Évaluation de l'exposition à l'ammoniac: apport de la détection en temps réel. *Hygiène et sécurité du travail*, 2018, 252, NT 65, pp. 66-72.

les endotoxines ont été exclusivement mesurées en ambiance et ont pu atteindre des valeurs d'environ 8000 UE/m³, soit huit fois la seconde valeur guide proposée par l'INRS [17], les valeurs les plus élevées ayant été mesurées en zone de compostage. Dans le cas des micro-organismes cultivables, la majorité des mesures a été réalisée en ambiance mais quelques concentrations individuelles ont pu également être mesurées. Il apparaît que les valeurs les plus élevées ont été trouvées en zone de compostage également, pour tous les microorganismes (bactéries et moisissures, mésophiles et thermophiles), le plus souvent de l'ordre de grandeur de 10⁶ UFC/m³. Des valeurs élevées du même ordre de grandeur ont également pu être relevées en zone réception-tri, notamment lorsqu'une activité de balayage y est déployée, ainsi que dans les chargeuses, ponctuellement. Enfin, les mesures individuelles ont confirmé ces constatations avec des valeurs proches de 10⁶ UFC/m³, pour des opérateurs de réception et des conducteurs de chargeuses. La biodégradation de la matière organique peut également générer d'autres émissions gazeuses (COV, N₂O, CO, CO₂, CH₄, H₂S). Les résultats sont en cours de valorisation mais ils suggèrent une polyexposition des travailleurs évoluant sur les sites de méthanisation aux agents chimiques et microbiologiques.

Conclusion et perspectives

Les unités de méthanisation et le compostage des déchets biodégradables sont autant de situations favorables à l'exposition des travailleurs aux polluants chimiques et microbiologiques. Très peu d'études ont abordé l'exposition des travailleurs concernés sous l'angle de la polyexposition mais des données récentes indiquent qu'ils peuvent être exposés à un spectre large de polluants chimiques et microbiologiques. L'essentiel des données existantes concerne l'exposition par inhalation, mais les autres voies ont été très peu étudiées. De plus, les effets de ces expositions multiples sur la santé ne sont pas complètement élucidés. Dans tous les cas, ces polyexpositions doivent être prises en considération dans les démarches de prévention entreprises dans ces secteurs. Un groupe de travail « Filière des biodéchets – Risques et prévention », regroupant des experts du réseau Assurance maladie – Risques professionnels¹ et des professionnels, est d'ores et déjà à l'œuvre, dans le but d'analyser les risques sous l'angle des polyexpositions dans le secteur des biodéchets. Un autre groupe de travail, regroupant des spécialistes de ces mêmes champs d'activité, est en cours de constitution pour les secteurs du compostage et de la méthanisation. Il devrait inclure la problématique des polyexpositions dans ses réflexions. ●

1. Le réseau Assurance maladie – Risques professionnels rassemble l'INRS, la Cnam (DRP), les Carsat/Cramif/CGSS et Eurogip.

LES SITES ET SOLS POLLUÉS : DES TERRAINS PROPICES À LA POLYEXPOSITION CHIMIQUE

Outre dans les déchets, les polyexpositions se cachent là où on ne les attend pas. La gestion des sites et sols pollués (SSP) est un exemple qui illustre bien ce constat. L'analyse exposée dans cet article concerne essentiellement la polyexposition aux produits chimiques multiples, émis à des faibles doses. La mesure de ces niveaux faibles représente à elle seule un défi.

KARINE
GÉRARDIN,
PHILIPPE
DUQUENNE
INRS,
département
Ingénierie
des procédés

Contexte de gestion des sites et sols pollués

Le cumul des nombreuses activités industrielles jusqu'au début du XX^e siècle (exploitations minières, cokeries, métallurgie, sidérurgie...), les pratiques inadéquates en matière de gestion de déchets (décharges non contrôlées, remblais de déchets miniers ou industriels...) et les déversements accidentels de produits dangereux ont laissé de nombreux sites dont les sols restent pollués par diverses substances chimiques [4]. Les sites pollués, ou susceptibles de l'être, sont recensés à travers différentes bases de données nationales [1] et leur nombre augmente chaque année (Cf. Figure 1).

Entre la relance des programmes immobiliers, la lutte contre l'étalement urbain, la reconversion de friches en installations pour la production d'énergies renouvelables, le nouveau statut réglementaire du tiers demandeur (loi « Alur », 2014¹), ou encore le soutien d'organismes publics comme l'Ademe, la dynamique actuelle des quelque 280 entreprises de la filière en charge de la gestion des sites pollués va persister. De fait, les salariés évoluant sur ces terrains, répartis entre le collège ingénierie et le collège travaux, se spécialisent dans la gestion de ces sites et leur nombre progresse chaque année. Pour l'ensemble des entreprises en charge de la gestion de ces sites, les métiers sont variés et les salariés sur le terrain peuvent être missionnés pour réaliser de courtes visites de diagnostic, incluant des prélèvements ou forages, comme de longues opérations de travaux liées aux multiples procédés de remédiation ou valorisation des terres excavées, pouvant s'étendre sur des mois voire des années.

En lien avec la nature de ces missions, les modes, fréquences et durées d'exposition sont variables (deux à six heures pendant un à quatre jours par semaine). Par exemple, dans le cadre de la gestion d'un site, de 10 à 50 travailleurs peuvent se succéder ou se

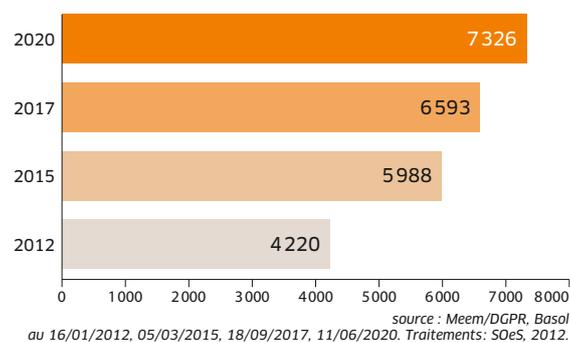
côtoyer. Ces travailleurs itinérants visitent alors de un à cinq sites par semaine. Les opérations sur ces sites se déroulent en coactivité et, compte tenu de la variabilité des sites, les entreprises spécialisées font régulièrement appel à des sous-traitants, ainsi qu'à des travailleurs temporaires intérimaires.

Des sources et pollutions multiples

De nombreux polluants présents dans le sol

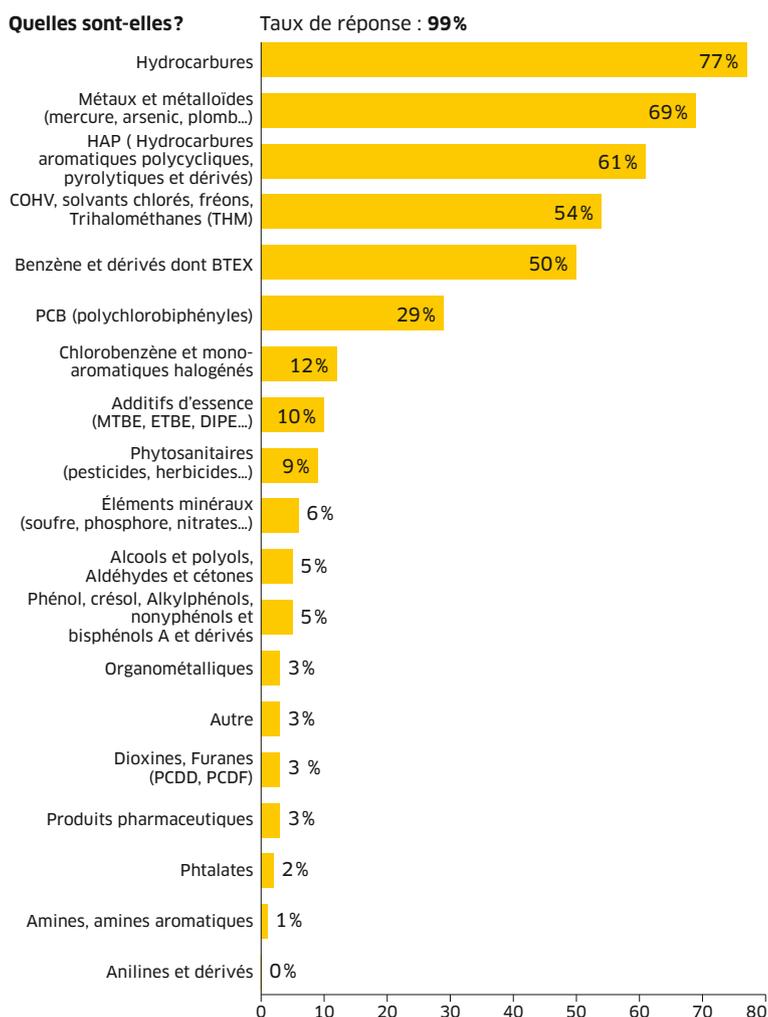
Les principaux polluants rencontrés dans les sols pollués représentent une grande diversité de molécules. Les dix principaux polluants identifiés (seuls ou en mélange) sont les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le plomb, le zinc, les solvants halogénés, le chrome, le cuivre, l'arsenic, le nickel et le cadmium [2] (Cf. Figure 2).

La nature et la diversité des polluants présents dépendent généralement de l'historique du site et des activités qui s'y sont déroulées. Dans le cadre des phases de diagnostic, ces derniers ne sont pas tous recherchés et connus.



↑ FIGURE 1 Évolution du nombre de sites pollués recensés en France entre 2012 et 2020.





Le *Tableau 1* démontre que les pollutions des sols sont multiples pour la majorité des sites pollués. Pour chaque typologie d'activité industrielle, des polluants organiques et inorganiques de familles chimiques différentes peuvent être présents simultanément sur un terrain donné.

Les chiffres fournis par l'Ademe confirment que plus de 50% des terrains sont contaminés par plus de quatre familles de substances différentes [3].

Des matrices multiples

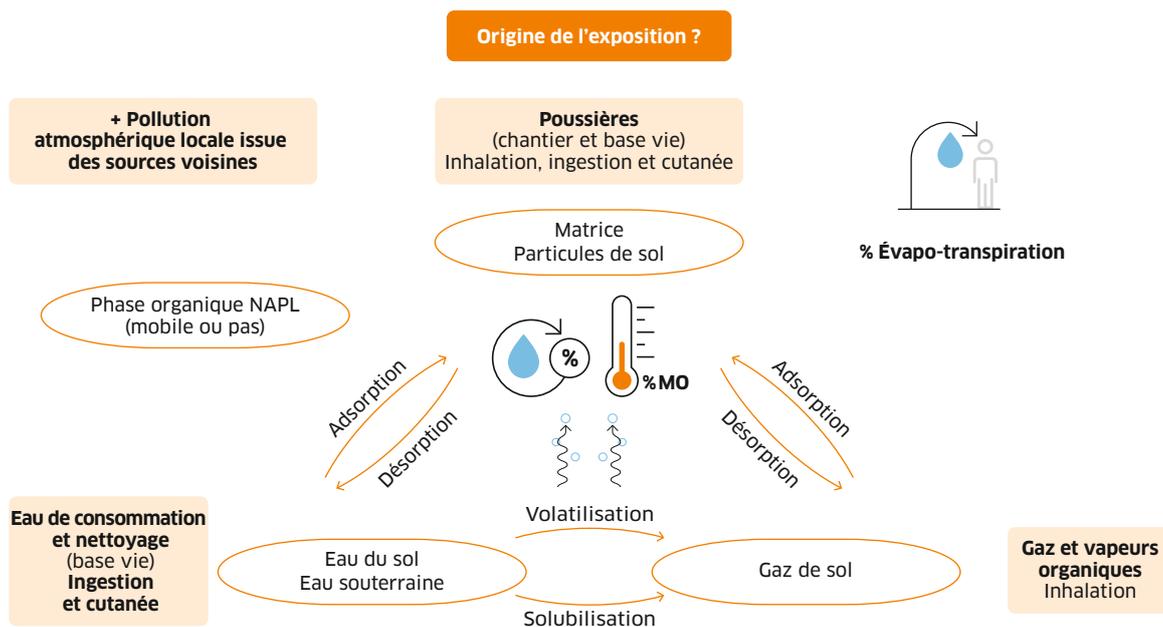
Les substances polluantes sont présentes sous différentes formes physiques (solides, liquides, gazeuses) qui peuvent coexister dans plusieurs compartiments géographiques du sous-sol (Cf. *Figure 3*). Elles sont susceptibles de migrer dans le sol et sont soumises à des processus physiques, ou des réactions géochimiques et biologiques au cours de leur transport, qui peuvent modifier leur état (atténuation, concentration, immobilisation, libération...).

L'importance relative des paramètres qui régissent ces processus (sorption/désorption, fixation, dispersion, solubilisation, diffusion, complexation, précipitation/dissolution, évaporation, transformation chimique et/ou biologique, photodégradation, assimilation par les végétaux et autres organismes...) est encore à l'étude. Par exemple, des mécanismes de sorption et de fixation² peuvent lier les substances à la matrice du sol; ceci peut affecter leur disponibilité et donc la nature des voies d'exposition par lesquelles l'homme serait impacté. De plus, la fixation de ces substances peut évoluer en raison des

↑ **FIGURE 2**
Occurrence des substances polluantes présentes dans les sols (Déclaratif [2]).

TYPE D'INDUSTRIE	CONTAMINANTS TYPIQUES
Industries du pétrole	Hydrocarbures aromatiques volatils: benzène, toluène, xylènes et éthylbenzène; alcanes: C ₅ à C ₂₀ , lubrifiants à base de benzine, méthyléthylcétone, méthyl <i>tert</i> -butyl éther (MTBE), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), goudrons acides, Pb, As, B, Cr, Cu, Mo, Ni.
Usines à gaz	Phénols et phénols alicycliques, hydrocarbures aromatiques polycycliques, hydrocarbures aromatiques volatils, cyanures, thiocyanates, ammoniac, composés de soufre.
Industries du bois, des fibres de bois et des contre-plaqués	Toluène, xylènes, trichloréthylène, méthacrylate de méthyle, autres solvants.
Imprégnation du bois	Phénols, As, B, Cr, Cu, Hg, Sn, Zn, fluorures, hydrocarbures aromatiques polycycliques, crésote, chlorophénols, pesticides, dinitrophénol, dioxines.
Fonderies, travail du métal, etc.	Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Sb, phénols, formaldéhyde, acides, cyanures, carbamides, amines, B, Ba, Hg, Se, Sn.
Industries des métaux	Al, B, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn, fluorures, PCB, PCT, hydrocarbures, hydrocarbures chlorés, solvants, glycols, essence de térébenthine, paraffines, cyanures, phosphore, acides, éthers, silicates, hydrocarbures aromatiques polycycliques, Sb, As, Co.
Fabrication de peintures, laques et émaux	Solvants: essence, essence de térébenthine, hydrocarbures aromatiques volatils, alcools, cétones, esters, éthers et esters de glycol, hydrocarbures chlorés, acrylamides; As, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn, Sb, B, Ba, Co, Mn, Hg, Mo, Ni, Se.
Industries du textile et tanneries	Sulfures et sulfates, chlorophénols, solvants, cyanures, acides, Al, As, B, Cd, Co, Cr, Pb, alcools, esters, cétones, xylènes.
Laveries chimiques et teintureries	Trichloréthylène, tétrachlorure de vinyle, essence de térébenthine, tétrachlorure de carbone.
Réparation automobile	Hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques volatils, hydrocarbures aromatiques polycycliques, styrène, hydrocarbures chlorés, autres solvants, amines, isocyanates, méthyl <i>tert</i> -butyl éther (MTBE), glycols, diisocyanate de toluène (TDI), Al, Cu, Pb.

TABLEAU 1 → Polluants potentiellement présents dans les sols classés par activité industrielle [2].



← **FIGURE 3**
Mobilité des polluants présents dans les différents compartiments du sol en rapport avec l'exposition des travailleurs.
(% MO = pourcentage de matière organique dans le sol).

modifications du sol et du mécanisme de fixation ; elles deviennent de ce fait plus ou moins disponibles voire dangereuses pour l'homme. Enfin, les différents processus de dégradation conduisent à la formation de nouvelles molécules (dites substances « filles ») dont la structure chimique est généralement moins complexe que la molécule parente. Ces substances peuvent ainsi présenter des propriétés physicochimiques et toxicologiques différentes de celles de la substance « mère ». Par exemple, le chlorure de vinyle issu de la dégradation du trichloréthylène (TCE) et perchloroéthylène (PCE) est plus volatil et toxique que les substances mères [4-5].

Des substances rapportées sur les sites

Certaines opérations de nettoyage, certains procédés de dépollution des terres nécessitent de rapporter et d'utiliser des produits actifs du commerce. Ces substances ou mélanges de substances de natures chimiques variées (Cf. Figure 4) possèdent des fonctions d'usage différentes et interviennent à différentes phases du chantier. Parmi ces substances, on trouve principalement des carburants, huiles et lubrifiants utilisés pour les engins de chantier, des agents oxydants ou réducteurs dans le cadre de procédés de traitement chimiques, des agents de nettoyage pour le matériel et les bases de vie, des solvants pour les prélèvements, des destructeurs d'odeur pulvérisés pour neutraliser les nuisances olfactives. La présence de ces substances chimiques sur les sites accentue le risque de polyexposition des travailleurs sur ces chantiers.

Connaissances sur la polyexposition

Des voies d'exposition multiples

Pour les travailleurs présents sur ces sites et en fonc-

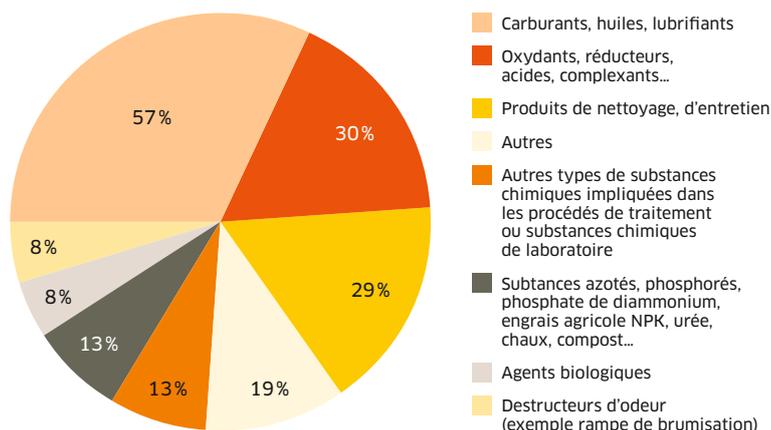
tion des activités considérées, trois voies d'exposition *via* trois matrices d'exposition différentes (air, eau, sol), résumées dans la Figure 5, sont possibles et viennent s'ajouter à la multipollution des sites. Ainsi, l'exposition des travailleurs à des substances polluantes peut se produire soit par contact cutané, soit par inhalation de poussières, de gaz et/ou vapeurs provenant des sols, soit par ingestion d'eau ou de poussières de sols pollués.

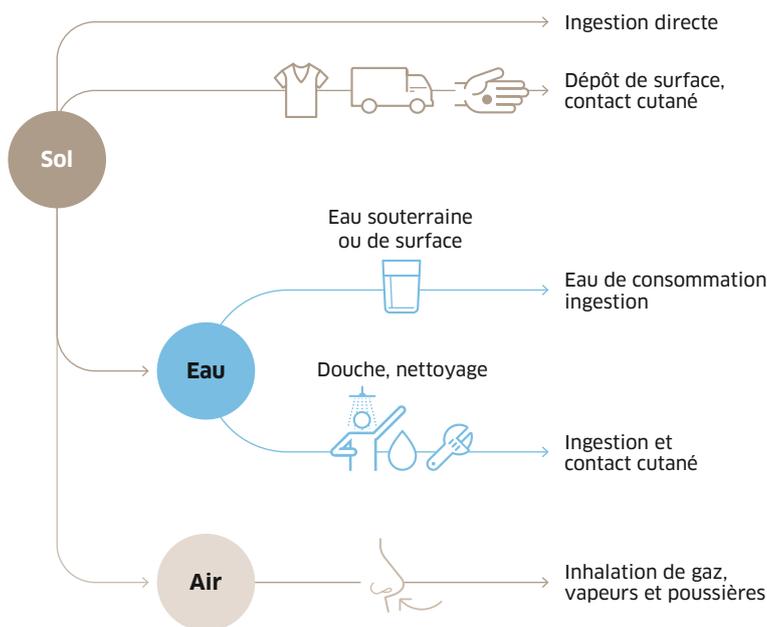
→ Inhalation

Parmi les 209 substances prioritaires identifiées (Cf. Encadré et Tableau 2) :

- 87 sont susceptibles d'être présentes dans les gaz de sol et 112 sont des composés organiques volatils ou semi-volatils présents sous forme de vapeurs susceptibles de se retrouver dans l'atmosphère de travail ;
- 13 sont des métaux principalement associés et concentrés dans les fractions granulométriques les plus faibles de la matrice sol et 10 sont des fibres

↓ **FIGURE 4**
Substances rapportées sur le site (enquête INRS/ Erdyn 2019).





↑ FIGURE 5 Voies possibles d'exposition à des agents toxiques sur les sites et sols pollués (source : [6]).

susceptibles de se retrouver dans l'atmosphère sous forme de poussières inhalées.

La majorité des substances répertoriées est susceptible d'induire des effets sur la santé des travailleurs les ayant inhalées. Une quarantaine d'entre elles peut provoquer des effets de somnolence ou d'irritation des voies respiratoires.

→ Voie cutanée

La sensibilisation de la peau conduisant à une dermatite de contact allergique causée par une exposition répétée à un produit chimique de concentration relativement faible doit être considérée dans le cadre de l'activité (activités de BTP, procédés chimiques, manutention en extérieur) sur les chantiers des sites et sols pollués.

Parmi les 209 substances dites prioritaires, une grande variété de produits chimiques organiques et inorganiques non volatils ou co-adsorbés à la matrice solide peut provoquer une dermatite de contact. Parmi les produits chimiques les moins volatils susceptibles de se retrouver simultanément dans les poussières, on peut citer ces exemples : cuivre, béryllium, phosphate de tributyle, biphényle, nickel, benzo(a)pyrène, atrazine.

Enfin, les composés aromatiques polynucléaires (benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène...) des anciens fours à coke et les goudrons à base de pétrole sont des produits chimiques qui peuvent être photoactivés et de fait, provoquer des réactions allergiques sur la peau, après une exposition au soleil ou à la lumière ultraviolette (UV). Par ailleurs, certaines situations observées lors de visites de sites dans les activités sur des SSP (perçage d'un gant ; atteinte physique de la peau, tels une coupure, une irritation chimique, une sensibilisation ou un coup de soleil ; le retrait d'un équipement de protection individuel qui favorise le passage percutané avant de pénétrer dans le corps...) confirment la nécessité d'intégrer cette voie d'exposition comme voie d'intoxication possible pour cette typologie de travailleurs.

L'exposition par ingestion est peu probable, mais elle pourrait être envisagée à travers le non-respect des règles d'hygiène.

Des modes et niveaux d'exposition multiples

Les produits chimiques qui entrent en contact avec le corps humain (par les voies respiratoires, la peau ou la bouche) peuvent perturber le fonctionnement de l'organisme. Sur un site donné, les polluants des sols peuvent provoquer des intoxications aiguës lors du perçage d'une poche de gaz ou lors de déversements accidentels par exemple, avec des effets plus ou moins graves. Ils peuvent également être à l'origine d'intoxications chroniques dans le cas de pollutions plus anciennes. Sur ces chantiers tempo-

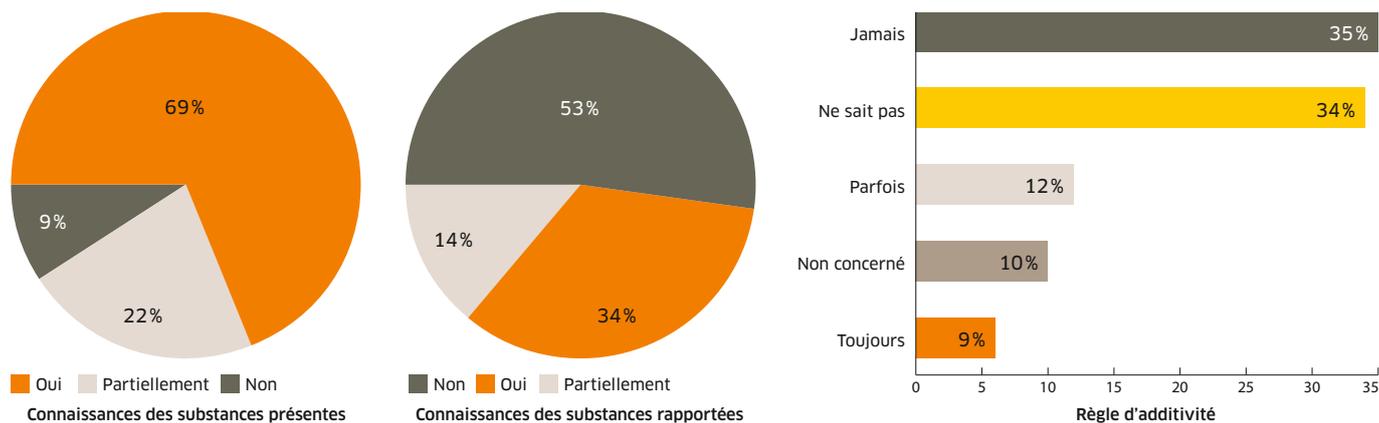
ENCADRÉ 1
DES SUBSTANCES PRIORITAIRES

Un travail de hiérarchisation et d'analyse des 2 600 substances répertoriées dans la base de données Activipoll du BRGM (base qui répertorie et qualifie les corrélations entre les activités industrielles et les polluants qui peuvent leur être associés) a permis de mettre en évidence 209 substances dont l'étude sur sites pollués est prioritaire. Les critères de sélection retenus lors de cette classification sont l'impact sur la santé, leur occurrence dans les activités industrielles et leur rémanence dans le sol et/ou dans l'air. Ces 209 substances peuvent toutes individuellement avoir un impact plus ou moins important sur la santé des travailleurs et, pour 50% d'entre elles, être évaluées en référence à une valeur limite d'exposition. Ces substances chimiques à risque sont présentes simultanément dans les sols, parfois à faible dose, voire à l'état de traces. Les données toxicologiques en polyexposition professionnelle sont souvent limitées ou inexistantes, et les effets peu connus, compte tenu des niveaux d'exposition faibles.

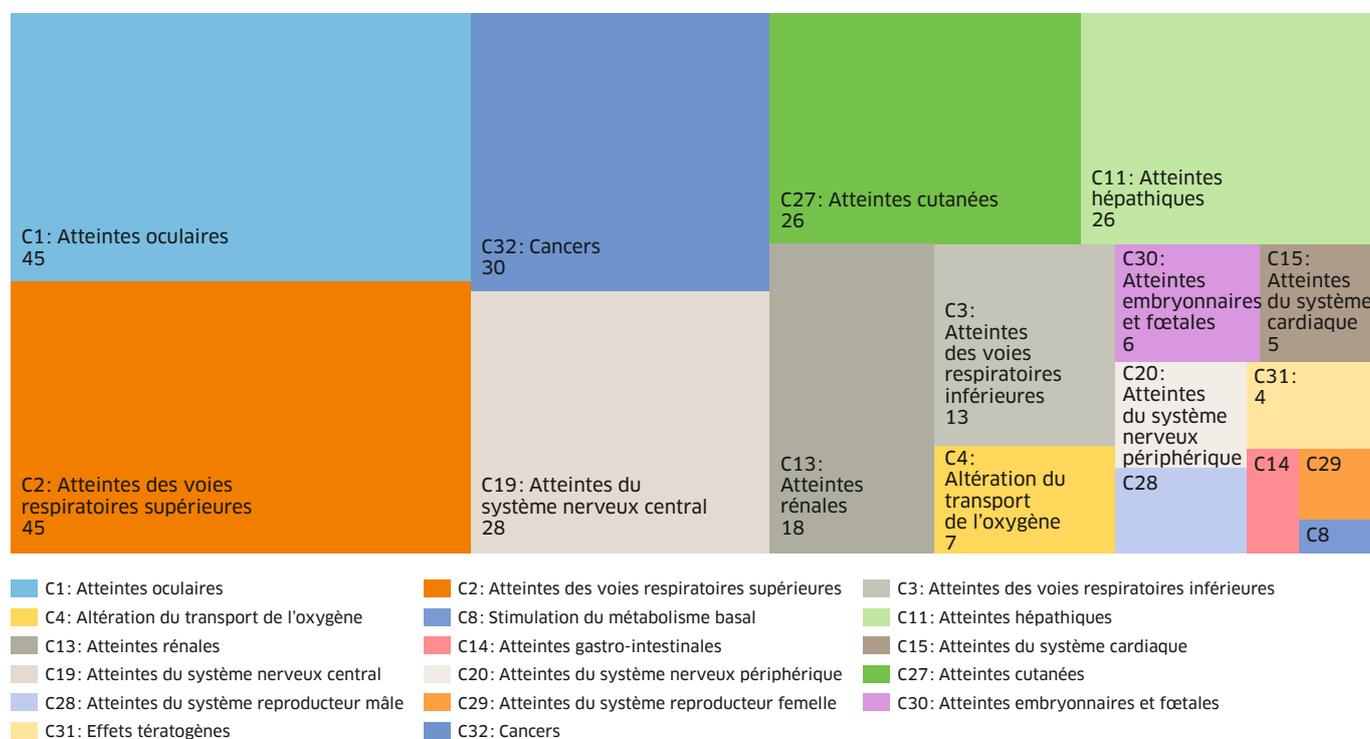
COMPOSÉS	NOMBRE/209
Avec VLEP-8h	107
Avec VLEP-CT (court terme)	52
Cancérogène	60
Reprotoxique	20
Mutagène	12
Perturbateurs endocriniens	28*

↑ TABLEAU 2 Impact santé des 209 substances dont l'étude est prioritaire parmi celles que l'on trouve dans le sol.

* Note: substances choisies parmi celles ayant un potentiel perturbateur endocrinien proposées par les listes de l'ECHA, de l'Edlist (Endocrin Disruptor List) et de TEDX (The Endocrin Disruptor Exchange).



↑ FIGURE 6 Résultats de l'enquête filière INRS conduite par le cabinet Erdyn en 2019.



↑ FIGURE 7 Analyse avec l'outil Mixie pour un mélange de 73 substances présentes sur les sites et sols pollués.

raires, le contact répété avec un ou plusieurs agents chimiques, même à de faibles doses, peut porter atteinte à la santé des travailleurs, le contact se produisant soit sur un site unique multipollué, soit lors des déplacements des salariés de site en site. Enfin, parce que les mécanismes d'émission des polluants du sol vers l'atmosphère (transfert) sont complexes, la part des polluants présents dans les sols, à laquelle ces travailleurs sont susceptibles d'être exposés, n'est pas réellement connue.

Besoins et perspectives

Plusieurs études antérieures ont permis d'apporter des connaissances sur les expositions individuelles des opérateurs réalisant des travaux de dépollution des sols, mais aucune n'a conduit cette évaluation selon une « approche polyexpositions » sur un même site.

Une enquête conduite par l'INRS en 2019 auprès de 121 travailleurs (Cf. Figure 6) a montré que leur connaissance des substances présentes sur ces terrains, et leurs risques associés, était incomplète. Ceci est particulièrement vrai pour les substances rapportées sur les sites au cours des opérations de traitement. Par ailleurs, l'évaluation des risques chimiques est réalisée en considérant chaque substance isolément. Or, nous savons aujourd'hui qu'il existe des interactions possibles entre les effets des substances, qui peuvent aggraver l'impact sanitaire des travailleurs de ce secteur. La prise en compte de l'additivité des effets pour la prévention est nécessaire, et elle prend toute sa valeur dans le contexte des sols pollués. Parce que dans le cadre de ses activités, l'évaluation des risques liés aux mélanges lui apparaît nécessaire, la profession exprime le besoin de mieux





© Gael Kerbaud/INRS/2013

connaître les effets sanitaires des « cocktails » de produits chimiques spécifiques aux sites et sols pollués.

Simulation de l'impact santé par Mixie

Dans le contexte de multi-pollution, malgré l'absence de niveaux de concentration connus, l'outil Mixie (Cf. Article p. 72) a permis d'identifier les risques sanitaires potentiels associés à la présence de substances affectant un même organe cible, dont les effets peuvent s'additionner. Cet outil a permis d'étudier un exemple d'exposition à un mélange fictif de 73 substances issues de la liste des 209 substances prioritaires (Cf. Encadré) et de simuler le potentiel additif ou non des substances chimiques présentes dans ces sols (Cf. Figure 7). Ainsi, 45 de ces substances peuvent, par le jeu des effets cumulés, provoquer une atteinte oculaire (atteinte de la cornée, cataracte, irritation des yeux) et/ou des voies respiratoires. Parmi ces substances, 30 sont classées cancérigènes et peuvent avoir des effets CMR, et 26 peuvent induire des atteintes cutanées.

Les risques pour la santé des travailleurs des SSP liés à des polyexpositions aiguës ou chroniques, susceptibles d'être générés par la présence simultanée de substances polluantes dans les sols ou les eaux et leurs effets de synergie, sont encore méconnus. Aussi, pour des niveaux d'exposition faibles sou-

vent inférieurs aux VLEP mais pour de nombreuses molécules, il est important de mieux appréhender l'impact sur la santé de ces co-expositions chimiques et leurs effets de synergie pour les travailleurs en charge de la gestion de ces sites.

Des perspectives en matière d'étude

Sur la base de ces constats, et afin de mieux orienter les actions de prévention et de proposer des mesures de gestion harmonisées et proportionnées aux situations de polyexpositions, l'INRS construit actuellement une étude de terrain pour les travailleurs des SSP, adaptée à ce contexte. Cette étude, organisée autour de campagnes de mesures, a pour but d'apporter des éléments objectifs sur la réalité de la polyexposition des travailleurs des SSP et de mieux en comprendre leurs origines. Elle implique des mesures approfondies sur les trois matrices : sol, gaz de sol et atmosphère sur un terrain expérimental ainsi que des mesures d'exposition atmosphérique et de surface sur deux groupes de travailleurs se déplaçant de site en site. ●

1. La loi Alur (ou Accès au logement et urbanisme rénové) vise l'amélioration de l'accès au droit au logement. Elle est connue sous le nom de loi Duflot II, et porte l'appellation officielle de loi n° 2014-336 du 24 mars 2014. Voir : www.legifrance.gouv.fr.

2. Fixation (absorption, adsorption) ou libération (désorption) de molécules d'un gaz au contact de la surface d'un solide.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BASIAS, BASOL, SIS – www.georisques.gouv.fr/risques/pollutions-sols-sis-anciens-sites-industriels

[2] ENQUÊTE DE FILIÈRE INRS/ERDYN, 2019 – <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/>.

[3] ACTIVIPOLL – <http://ssp-infoterre.brgm.fr/bd-activipoll/>. Recherche; liste non exhaustive.

[4] MAES E. – *Les sols et l'environnement terrestre - SOLS 5 - La contamination locale des sols*. Région wallonne, 2007.

[5] MEGE S, ANDRIEUX A. – *Enquête sur les pratiques des travailleurs présents sur les sites et sols pollués*. INRS/Erdyn, 2019.

[6] CHATEAU L. – *Ademe, Feedback of +110 brownfield redevelopment cases*. In: Paris, Intersol, mars 2018.

[7] PERRONNET K. – *Transfert et impacts vers le vivant - Approches sanitaires et environnementales* Projet TROPHÉ. In: Ademe, ed. - *Sites et sols pollués: quelles innovations pour les outils et méthodes de diagnostic?* Ineris, 2017, 200 p.

[8] DABIN C, GUIGNONNET-SERGENT A, ALGROS E, CHARISSOU A-M. – *Biodisponibilité et bioaccessibilité des polluants dans le cas des sols pollués - État des connaissances et pistes de recherche*. ICF Environnement IPL SEDE, janvier 2012, Étude n° 10-0671/1A.

[9] ADEME/ARS/DREAL – *Sites & sols pollués: comment agir?* Octobre 2019.

COMMERCES ET ENTREPÔTS DE STOCKAGE: UNE POLLUTION VARIABLE SELON LES PRODUITS

Les entrepôts de commerce et de stockage sont des endroits où la polyexposition aux produits chimiques est parfois surprenante. À ce jour, il existe peu de connaissance sur la qualité de l'air intérieur (QAI) dans les bâtiments où les salariés travaillent au contact de produits manufacturés neufs stockés, comme les commerces, la grande distribution, les entrepôts de stockage. Pourtant, les produits neufs destinés à la vente émettent des composés organiques volatils (COV). Ils sont renouvelés régulièrement et peuvent désorber des substances préalablement absorbées lors du transport, comme par exemple lors d'opérations de fumigation. Bien que les concentrations soient faibles, la présente étude, menée par l'INRS, met en évidence le nombre élevé de substances et la dangerosité de certaines d'entre elles, comme le toluène.

LAURENCE
ROBERT
INRS,
département
Ingénierie
des procédés

Quels types de commerces et quelles mesures concernés?

Dix commerces de détail ou entrepôts, proposant à la vente des produits différents: livres, vêtements, meubles, appareils électroménagers, équipements automobiles, produits de bricolage, chaussures et maroquinerie, articles de sport, articles divers et marchandises stockées pour un magasin de vente en ligne, ont été investigués. Bien que partielle, cette sélection a permis de fournir une première évaluation de la qualité de l'air intérieur (QAI) dans les magasins et d'identifier les composés émis par type de produit.

Le panel de bâtiments comprend huit magasins ouverts au public et deux entrepôts de stockage (vente en ligne et entrepôt de livres), tous situés en France. Sept magasins ont été équipés d'instruments de mesure en été et trois en hiver. Pour ces derniers, le chauffage était en fonctionnement dans tout le magasin, sauf dans le bazar¹, où seul l'espace de vente était chauffé contrairement à l'espace de stockage.

Six des dix bâtiments étaient équipés d'un système mécanique d'alimentation en air frais. Néanmoins, dans trois d'entre eux (les magasins de meubles, d'articles de sport et de vêtements), seules les surfaces de vente étaient ventilées mécaniquement, tandis que les espaces de stockage ne l'étaient pas. Dans les quatre autres environnements, il n'y avait pas de ventilation mécanique du bâtiment.

Les surfaces au sol de ces bâtiments variaient de 300 m² à 76000 m². La plupart des magasins sont des bâtiments indépendants, situés dans des zones industrielles. Les magasins de chaussures et cuir et d'électroménager se trouvaient dans un centre

commercial, seul le magasin de vêtements était situé en centre-ville. La zone réservée au stockage de chaque magasin est spécifiée en *Figure 1*, ainsi que quelques caractéristiques supplémentaires de chaque bâtiment. Dans un même bâtiment, entre cinq et sept emplacements de mesure ont été instrumentés, ce qui a permis de documenter la variabilité de la nature et des concentrations de polluants d'une part, et de la QAI entre les zones de stockage et les zones de vente d'autre part. Au total, plus de soixante points de mesures intérieures ont été réalisés. Les espaces de vente et de stockage ont été privilégiés, mais des bureaux ont parfois été équipés lorsqu'ils étaient communicants avec les zones de vente ou de stockage. Dans le cas spécifique du magasin d'équipement automobile, des mesures ont également été effectuées dans l'atelier car il était ouvert sur la zone de vente. Une mesure extérieure a également été systématiquement effectuée sur chaque site, à titre de comparaison. Les campagnes de mesures ont été réalisées en un seul jour ouvrable, pendant les heures d'ouverture du magasin, généralement entre 10 heures et 18 heures.

Positionnés sur des portoirs grillagés placés à 1,4 m au-dessus du sol, au niveau des voies respiratoires, les systèmes de mesures rassemblaient plusieurs techniques (Cf. *Figure 2*). Des enregistreurs en temps réel ont été utilisés pour mesurer la température de l'air, l'humidité relative et les concentrations de dioxyde de carbone, avec un pas d'enregistrement de 30 secondes. Les concentrations en COV ont été mesurées suite à un échantillonnage actif, à l'aide de tubes adsorbants Tenax TA puis à une désorption thermique et à une analyse par chromatographie en phase gazeuse,





PRODUITS	SPORT	CUIR	MEUBLES	AUTOS	BAZAR	INTERNET	VÊTEMENTS	LIVRES	BRICOLAGE	ÉLECTRO MÉNAGER
Saison (été/hiver)	☀️	☀️	☀️	☀️	❄️	❄️	☀️	❄️	☀️	☀️
Localisation	Zone industrielle	Centre commercial	Zone industrielle	Zone industrielle	Zone industrielle	Zone industrielle	Centre ville	Zone industrielle	Zone industrielle	Centre commercial
Surface totale (m ²)	900	300	15 300	380	4000	76 000	1200	19000	13 130	1300
Hauteur sous plafond (m)	5	3	11	5,6	7,6	11	8	8	6,5	5,3
Surface stockage (m ²)	182	113	285	158	660	75 500	145	18 500	3 450	300
Ventilation	OUI sauf stockage	NON	OUI sauf stockage	NON	NON	OUI	OUI sauf stockage	OUI	NON	OUI

FIGURE 1 → Caractéristiques des principaux commerces investigués.

conformément à la norme Iso 16000-6². Un screening réalisé en chaque point a permis de balayer de nombreux composés présents et de révéler les composés d'intérêt, les seize COV les plus fréquemment rencontrés dans l'air intérieur ont été quantifiés: benzène, toluène, tétrachloroéthylène, *o*-xylène, *m/p*-xylène, éthylbenzène, styrène, α -pinène, limonène, décane, heptane, acétate de butyle, acétate d'éthyle, dodécane, nonane, isopropanol (IPA) et méthyléthylcétone (MEK). Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air. Les aldéhydes ont été échantillonnés sur une cartouche DNPH en mode actif. Les cartouches ont ensuite été analysées par chromatographie liquide haute performance (HPLC) conformément à la norme Iso 16000-3³. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air.

Quels polluants dans quel commerce ?

La Figure 3 regroupe pour chaque commerce ou entrepôt instrumenté un ensemble de composés présents par famille chimique (aldéhydes, hydrocarbures

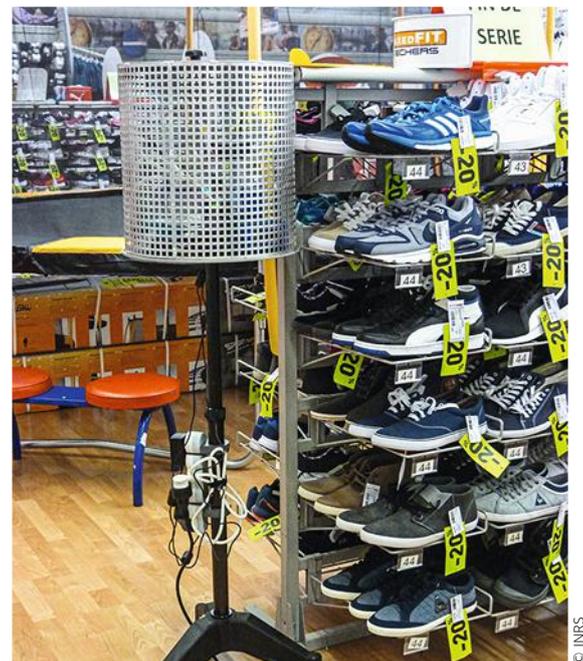
aromatiques, terpènes...). Il s'agit des concentrations maximales obtenues. Il apparaît clairement qu'en fonction du type de produit commercialisé, une signature chimique spécifique se dessine. Ainsi, le magasin d'équipement automobile présente une pollution intérieure marquée par la présence significative d'hydrocarbures. Le magasin de meubles et celui de bricolage sont marqués par la présence de terpènes (α -pinène, limonène, 3-carène). En plus de la mise en relief d'une pollution spécifique propre à chaque environnement commercial, la Figure 3 permet de visualiser la fréquence de présence de chaque composé. Ainsi on note que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'hexanal sont trois aldéhydes que l'on retrouve systématiquement dans chaque commerce étudié avec une occurrence de dix, c'est-à-dire qu'ils sont présents dans chacun des dix environnements. En complément de la Figure 3, la Figure 4 détaille les gammes de concentrations mesurées et les principaux commerces contributeurs, pour quelques polluants ou familles de polluants choisis et

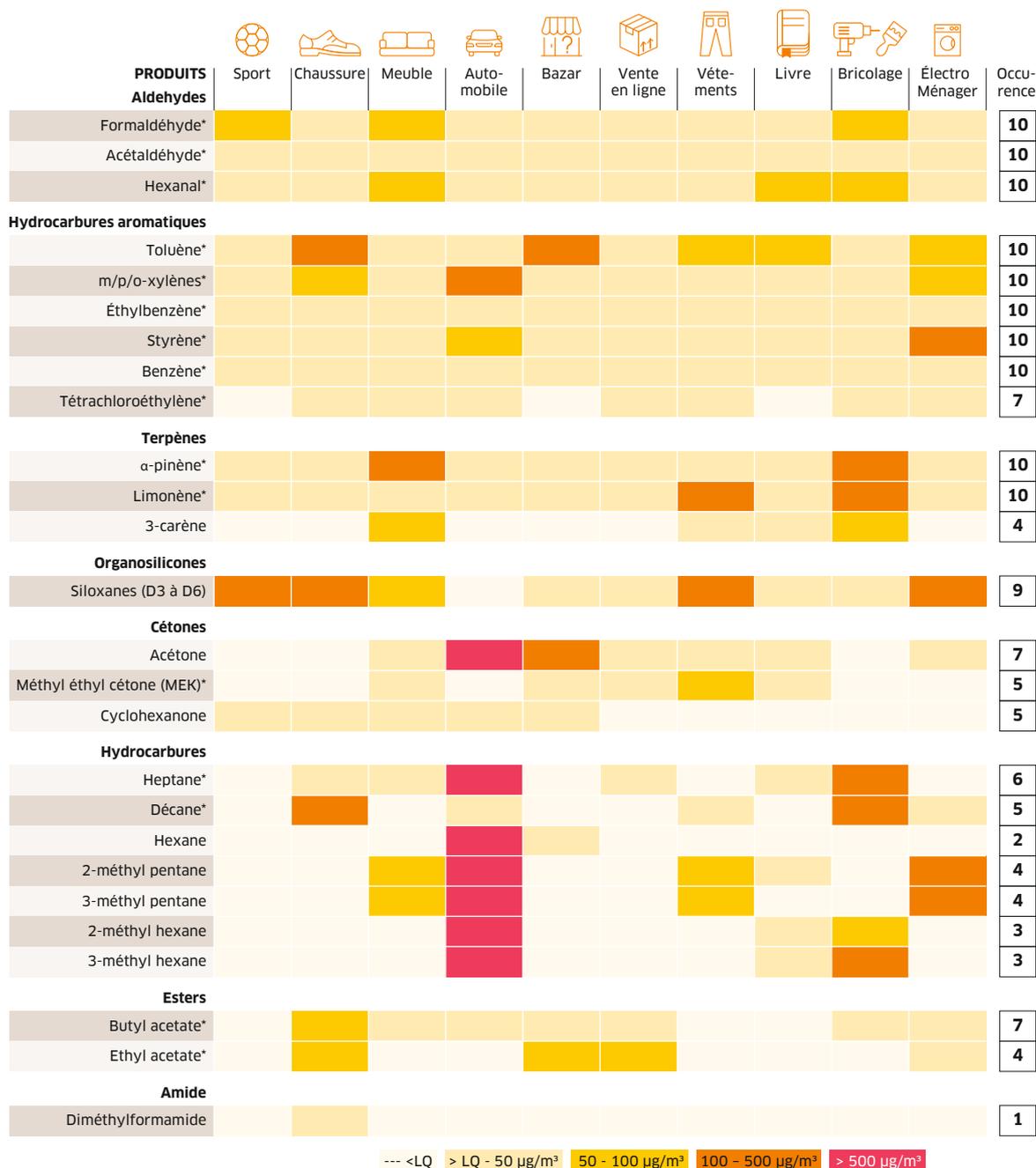


FIGURE 2 → Mise en œuvre des appareils permettant de caractériser la QAI.

À gauche: équipement type d'un portoir de mesure.

À droite: exemple de positionnement d'un portoir de mesure dans le commerce d'articles de sport.





← FIGURE 3
Familles et gammes de concentrations maximales des principaux composés mesurés par type de commerce ou entrepôt.

Les concentrations des composés suivis du symbole * sont exprimées en µg/m³, les autres en µg/m³ équivalent toluène.

quantifiés. Par exemple, en ce qui concerne le formaldéhyde, la gamme de concentration mesurée sur l'ensemble du panel de commerces de l'étude varie entre 5 µg/m³ et 83 µg/m³; le commerce d'articles de sport est l'environnement où ont été mesurées les concentrations les plus importantes, suivi de l'enseigne de bricolage et de celle de vêtements. À noter que les concentrations de formaldéhyde mesurées sont inférieures à la valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) de 625 µg/m³ pour une exposition de 8 heures et que, de plus, aucune des concentrations ne dépasse la valeur guide de l'air intérieur (VGAi⁴) de 100 µg/m³ fournie par l'Anses. En ce qui concerne l'hexanal, autre aldéhyde toujours présent, les concentrations intérieures mesurées semblent être liées au type de produit vendu. Les plus élevées ont été mesurées dans les magasins de meubles, de bricolage et la zone de stockage des livres.

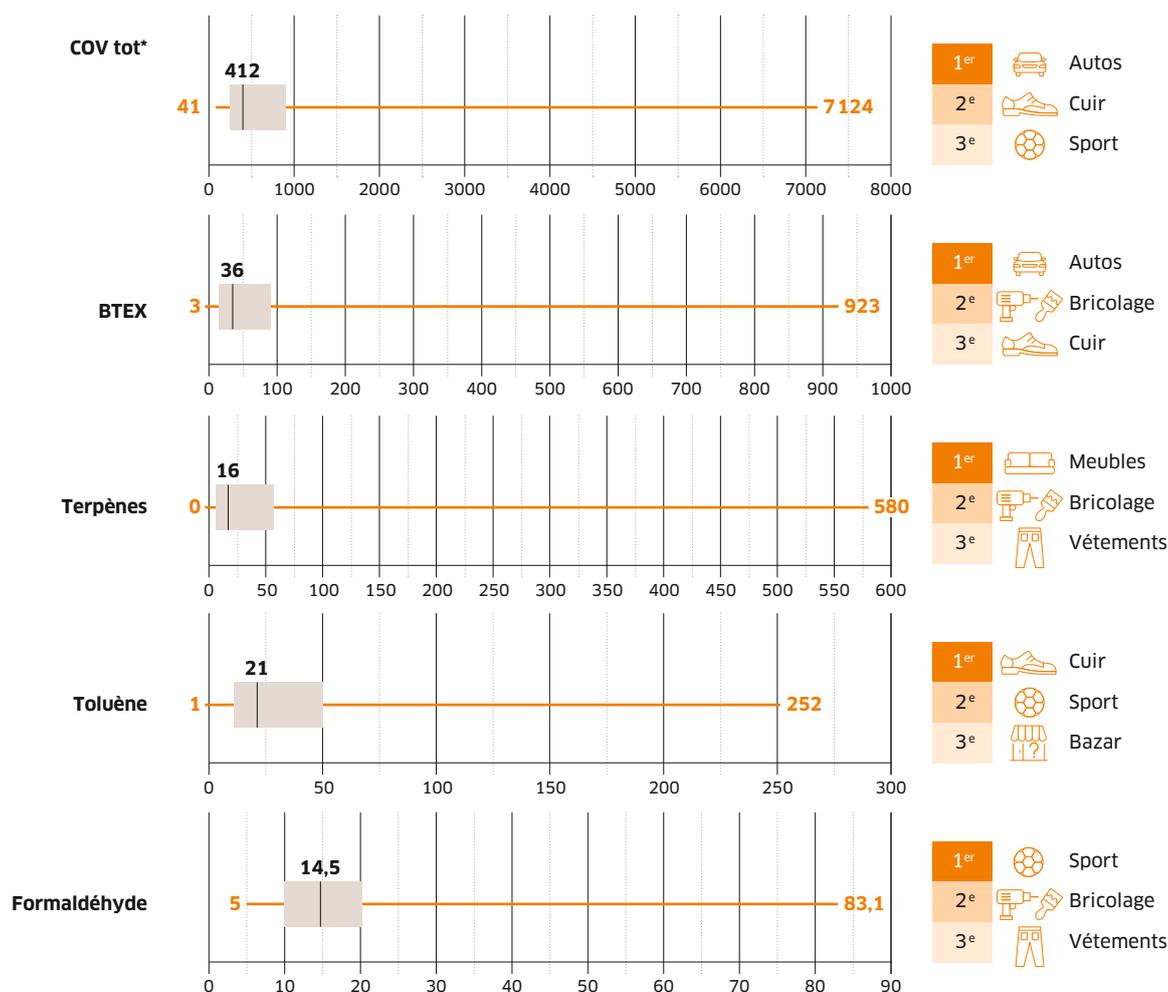
L'hexanal est émis lors de la dégradation naturelle des produits à base de papier; il est également connu pour être utilisé dans les processus de traitement du bois et en particulier celui d'ameublement.

De la même façon, les hydrocarbures aromatiques se retrouvent dans l'ensemble des dix environnements. Le toluène, en plus d'être omniprésent, représente la concentration la plus élevée: elle atteint 252 µg/m³ dans le magasin de chaussures et de cuir (Cf. figure 4). Des concentrations élevées ont également été mesurées dans le commerce d'articles de sport et dans le bazar et ce, plus particulièrement dans le rayon des chaussures. L'utilisation du toluène dans la fabrication de colles, d'adhésifs, mais aussi dans certaines opérations de préparation des cuirs, peut expliquer ces concentrations. Même si le toluène est le composé dont la concentration est la plus élevée, la VLEP de



FIGURE 4 → Exemple de quelques concentrations de composés ou de familles chimiques, exprimés en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tous commerces confondus, avec l'indication des trois principaux commerces « contributeurs ».

Les COV totaux sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ équivalent toluène. Les autres (BTEX, terpènes, toluène et formaldéhyde) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



76800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition de 8 heures et la VGAI de 20000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ n'ont jamais été dépassées. Les siloxanes (hexaméthylcyclotrisiloxane (D3), octaméthylcyclotétrasiloxane (D4), décaméthylcyclopentasiloxane (D5) et dodécaméthylcyclohexasiloxane (D6)) ont été détectés dans neuf magasins sur dix. Les concentrations maximales de siloxanes, en équivalent HMDSO⁵, sont plus élevées dans les magasins de vêtements (184 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), de chaussures (180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), d'électroménager (177 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), de sport (161 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ainsi que dans le magasin de meubles (84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). L'utilisation d'agents imperméabilisants, largement présents dans les textiles, les chaussures et les tissus techniques et d'ameublement, peut expliquer l'origine de ces concentrations élevées. Enfin, cette première exploration de la QAI dans les commerces a permis de révéler l'émergence de certains composés comme le diméthylformamide, substance classée cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR), particulièrement détectés dans le rayon de chaussures de sport.

Une variabilité marquée au sein d'un même commerce

En plus d'avoir révélé une variété très importante de composés et de concentrations dans les commerces investigués, souvent en fonction des produits commercialisés, l'étude a permis de faire une distinc-

tion entre la QAI dans les espaces de vente et celle des espaces de stockage. Les zones de stockage de tous les magasins ont invariablement montré des concentrations intérieures plus élevées que celles des autres zones, surtout dans les magasins de vêtements, de meubles, d'appareils électroménagers et d'équipements automobiles.

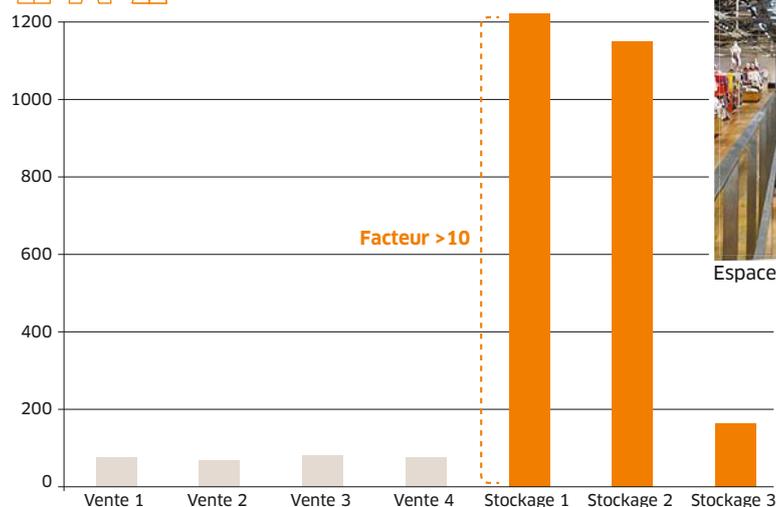
Dans l'exemple de la figure 5, qui montre les concentrations de COV totaux en fonction des différentes zones instrumentées du commerce de vêtements, on relève de façon très significative la différence de QAI qui existe entre les espaces de vente et ceux de stockage. Les espaces de stockage, tels que celui de cette enseigne de vêtements, sont des espaces souvent surchargés, dans lesquels sont souvent réceptionnées et déballées les livraisons de produits. En outre, ce sont des zones qui, dans la plupart des cas, sont non ou mal ventilées. Le manque de renouvellement d'air neuf, combiné au stockage de beaucoup de marchandises neuves à fort potentiel d'émission de COV, favorise les disparités observées à l'intérieur de ces environnements de travail.

L'observation des conditions de travail dans ces espaces de stockage a révélé un fonctionnement spécifique à chaque magasin. Dans certains commerces, les travailleurs sont amenés à se rendre régulièrement, mais de façon ponctuelle, dans les zones de stockage, soit pour recevoir une palette de marchandises, soit

Commerce de vêtements



Concentrations en COV totaux
(en µg/m³ eq. toluène)



Espace de vente



Espace de stockage

← FIGURE 5
Exemple de la disparité des concentrations en COV totaux entre zones de stockage et zones de vente de l'enseigne de vêtements.

pour récupérer un produit manquant dans la zone de vente. Dans d'autres, comme dans les magasins de textile ou de chaussures investigués dans cette étude, les travailleurs peuvent, en plus de recevoir des livraisons, travailler en continu pendant plusieurs heures pour déballer et placer les marchandises à vendre sur des cintres ou des présentoirs, avant de les transporter dans la zone de vente. Enfin, dans d'autres structures, certains travailleurs peuvent être amenés à travailler en continu dans la zone de stockage pour assurer l'approvisionnement de points de collecte, où les clients viennent chercher les produits qu'ils ont sélectionnés plus tôt dans la salle d'exposition. Le type d'utilisation de ces zones de stockage par les travailleurs, combiné à la mauvaise QAI de ces espaces de travail, soulève la question de l'exposition professionnelle des salariés du commerce de détail.

Conclusion

Cette campagne de mesures a fourni un ensemble de données sur la nature et les concentrations d'une multitude de composés chimiques, présents dans l'air de dix bâtiments de vente de détail. Très dépendants du type de produits vendus, ces environnements professionnels que sont les commerces et entrepôts révèlent une pollution très large à de grandes familles de polluants, comme les aldéhydes, les hydrocarbures aromatiques, ou encore les organosilicones. Il existe aussi des composés très spécifiques comme les terpènes dans les commerces proposant des produits à base de bois (meubles, bricolage) ou encore des hydrocarbures dans le commerce d'équipements automobiles. Même si les mesures effectuées au cours de cette étude ne correspondent pas à des prélèvements individuels, et ne peuvent donc pas être directement comparées à des valeurs limites d'exposition professionnelle, elles rendent compte de la polyexposition chimique à laquelle les employés des commerces de détail sont soumis. La présence de composés dangereux (toxiques, CMR) tels que le toluène et le formaldéhyde, tous deux

omniprésents dans les commerces étudiés, ainsi que celle de diméthylformamide dans le magasin de sport par exemple, montrent l'intérêt pour la prévention du risque chimique d'approfondir les connaissances sur ces environnements professionnels. En outre, cette étude a mis en évidence la variabilité des concentrations de COV en fonction des zones de chaque magasin. Les zones de stockage, espaces exiguës surchargés de produits neufs, souvent non ou mal ventilés, sont des zones de travail où la QAI est plus mauvaise que celle des espaces de vente. Cette enquête de surveillance de la QAI dans dix magasins est la première réalisée en France. ●

1. Commerce où sont vendues toutes sortes d'objets et d'ustensiles.
2. NF Iso 16000-6 – Air intérieur. Partie 6 – Dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et chambres d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA(R), désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS/FID. Afnor, mars 2012. Accessible sur: www.boutique-afnor.org (site payant).
3. NF Iso 16000-3 – Air intérieur. Partie 3 – Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonyles dans l'air intérieur et dans l'air des chambres d'essai – Méthode par échantillonnage actif. Afnor, décembre 2011. Accessible sur: www.boutique-afnor.org (site payant).
4. Contrairement aux VLEP qui sont des valeurs limites d'exposition professionnelle pour protéger les salariés, les VGAI ont été définies comme des concentrations dans l'air intérieur d'une substance chimique en dessous desquelles aucun effet sanitaire ou aucune nuisance ayant un retentissement sur la santé n'est attendu pour la population générale. Accessible sur: www.anses.fr/fr/system/files/Tableau_VGAI_Juillet2020.pdf.
5. HMDSO: hexaméthyldisiloxane.

Remerciements

L'INRS et l'auteur tiennent à remercier l'ensemble des structures commerciales qui ont rendu possible cette étude en permettant de réaliser des campagnes de mesures dans leur établissement.

DES OUTILS POUR ÉVALUER LES POLYEXPOSITIONS

L'évaluation des polyexpositions nécessite son arsenal d'outils spécifiques pour d'une part, mesurer des mélanges dont les quantités peuvent être faibles et d'autre part, donner des indications sur la combinaison des dangers encourus par les salariés. L'INRS a rapidement répondu présent à cette demande en proposant Mixie, un logiciel d'aide au diagnostic des risques sanitaires encourus par des salariés coexposés, et Altrex, une application d'aide à la gestion des mesures d'expositions.

FRÉDÉRIC
CLERC
INRS,
département
Métrologie
des polluants

BÉNÉDICTE
LA ROCCA
INRS,
département
Toxicologie et
biométrie

Mixie France

Contexte

En cas d'exposition à plusieurs substances chimiques, il est difficile de prévoir les interactions toxicologiques susceptibles de survenir entre les substances. Des études expérimentales ou épidémiologiques sont nécessaires pour identifier et évaluer les interactions en jeu (additivité, infra-additivité ou supra-additivité), mais ces études complexes ne sont pas toujours disponibles ou réalisables. Il est alors nécessaire de se tourner vers d'autres outils pour évaluer les risques potentiels des polyexpositions sur la santé des travailleurs. Mixie aide le préventeur à évaluer les effets additifs potentiels de mélanges et propose un diagnostic à lecture facile pour évaluer les risques encourus par des salariés coexposés.

Principes de fonctionnement

Pour chaque substance présente dans Mixie France, les effets toxiques sont identifiés et répartis ensuite

dans différentes classes toxicologiques. Le niveau d'exposition à partir duquel l'effet toxique apparaît est pris en compte. Au-delà d'un certain seuil d'exposition fixé arbitrairement à cinq fois la valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) sur 8 heures pour les études épidémiologiques, et à cent fois la VLEP 8 heures pour les études expérimentales, l'effet n'est pas retenu, car l'exposition professionnelle est jugée *a priori* peu probable. Mixie France identifie les classes toxicologiques activées par chacune des substances et celles communes, selon deux modes d'utilisation :

- **un mode qualitatif**, sans mesure de concentration atmosphérique;
- **un mode quantitatif**, si l'utilisateur dispose de mesures de concentrations atmosphériques (mesure individuelle, valeur maximale si plusieurs disponibles). Pour chacune des classes communes identifiées, l'Indice d'exposition à effets additionnels (IAE) est calculé (somme des rapports entre la concentration mesurée et la VLEP 8h pour chaque substance) :



© Fabrice Dimier pour l'INRS/2017

$$\text{IAE} = 100 * \sum_S \frac{\text{concentration de la substance } S}{\text{VLEP de la substance } S}$$

Si l'IAE est supérieur à 100%, l'utilisateur est alerté d'une situation potentiellement à risque pour certains organes, ou certains effets.

L'hypothèse d'additivité est prise par défaut pour toutes les classes toxicologiques sauf pour celles dites d'alerte, du fait de la nature des effets engendrés (CMR, perturbateur endocrinien, sensibilisant). Si une substance du mélange est associée à l'une de ces classes, Mixie France alerte le préventeur, quelle que soit la concentration atmosphérique renseignée [3].

Limites

Mixie France est un outil d'aide au diagnostic; il donne un premier niveau d'information à l'utilisateur pour l'orienter vers une prévention adaptée. Il ne permet pas de prédire exactement les effets toxiques susceptibles de survenir lors d'une polyexposition, car il propose une hypothèse de l'additivité des effets. Or, l'exposition à un mélange de substances peut donner lieu à d'autres phénomènes pouvant modifier la toxicité. De plus, il faut garder à l'esprit que le calcul de l'IAE est réalisé à partir de la VLEP-8h, établie pour un effet critique bien précis.

ENCADRÉ 1

DEUX OUTILS COMPLÉMENTAIRES

- **Mixie France [3]** est un outil d'aide à l'évaluation du risque chimique en cas de polyexposition. Il s'adresse à tous les préventeurs; il est accessible librement et consultable depuis le site de l'INRS (www.inrs-mixie.fr/). Le concept Mixie est né au Québec en 1997 à l'initiative de l'Université de Montréal et de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). Lancé en 2014, Mixie France fait aujourd'hui l'objet d'une nouvelle collaboration entre les trois institutions (INRS, IRSST, Université de Montréal), afin de doter Mixie France et Mixie Québec d'un corpus commun de substances (plus de 700 substances à terme).
- **Altrex Chimie [1]** est une application destinée à assister le préventeur lors du contrôle des expositions: il permet de définir les groupes d'exposition similaire, de saisir les mesures réalisées sur le terrain et d'en faire le traitement statistique (www.altrex.inrs.fr).

Altrex Chimie

Contexte

Lorsqu'il est nécessaire d'établir une évaluation précise des risques chimiques encourus par les salariés, des échantillons d'air des lieux de travail peuvent être collectés puis analysés. En Europe, la norme EN 689 décrit d'une part, la manière de concevoir une stratégie de prélèvement, c'est-à-dire l'organisation à mettre en place pour réaliser des prélèvements d'air représentatifs; et d'autre part, les traitements statistiques devant être appliqués aux résultats de mesure, en vue d'obtenir un diagnostic d'exposition. Souvent, le but des mesures d'exposition est de s'assurer du respect des VLEP. Les statistiques sont utilisées pour calculer des indicateurs qui permettent au préventeur de décider si la situation de travail est acceptable ou non. Il y a un consensus général pour affirmer que, si la proportion d'expositions dépassant la VLEP est supérieure à 5%, alors la situation n'est pas acceptable. En France, le décret n° 2009-1570 relatif au contrôle des expositions aux substances chimiques sur les lieux de travail est en accord avec ces principes méthodologiques, et Altrex Chimie permet de déployer facilement la démarche statistique. Depuis début 2020, une nouvelle version d'Altrex Chimie en ligne propose une adaptation de cette démarche dans un contexte de polyexposition.

Gestion des polyexpositions dans Altrex Chimie

Les mesures des différentes substances auxquelles sont exposés les opérateurs peuvent être combinées pour formuler un diagnostic de polyexposition. Les mesures réalisées le même jour sont utilisées pour calculer l'IAE du jour en question. Plusieurs valeurs d'IAE peuvent donc être calculées: une pour chaque jour où les mesures sont réalisées. Ces IAE sont utilisés comme s'il s'agissait de mesures, une probabilité de dépasser la valeur de 100% est alors calculée. Son interprétation constitue le diagnostic de polyexposition. Des aides à la saisie des mesures et à la visualisation des résultats sont offertes par Altrex Chimie (liste des VLEP, tableaux de bord de synthèse, rapport détaillé).

Limites

Comme pour Mixie, l'évaluation de la polyexposition à plusieurs substances chimiques n'est réalisable que sur des effets chroniques, c'est-à-dire en relation avec une VLEP-8h. Les effets aigus ne sont pas pris en compte. Par ailleurs, Altrex Chimie n'intègre pas de notions de toxicologie: il appartient à l'utilisateur de choisir quelles substances devraient être considérées concomitamment pour leurs effets potentiels similaires sur un organe cible. Pour ce faire, il peut se référer à Mixie. Enfin, le principe d'analyse employé pour le calcul de la probabilité de dépassement de 100% en situation de polyexposition ne repose pas





© Gael Kerbaol/INRS/2017

sur des bases validées. Il s'agit d'une indication dont l'interprétation doit être réalisée par un expert.

Conclusion

Une analyse des situations de travail recensées dans deux bases de données de mesures françaises: Solvex et Colchic (Cf. Encadré 2), sous l'angle des polyexpositions aux substances chimiques, a montré que plus de 15% des situations potentiellement à risque ne sont pas identifiées comme telles, en appliquant une approche monosubstance. La prise en compte des polyexpositions dès les premières étapes de l'évaluation des risques pourrait permettre de diminuer de possibles effets néfastes sur la santé des travailleurs. La démarche d'évaluation des risques chimiques, dont la première étape est l'identification

des dangers, devrait inclure l'analyse des substances contenues dans les produits et les substances émises par les procédés. Une fois toutes les substances identifiées, l'analyse de leurs effets potentiels sur la santé, en l'absence de mesures de concentration, devrait être réalisée en utilisant une démarche comme celle mise en œuvre dans Mixie France, afin de pointer les situations à risques pour la santé des travailleurs. Les résultats de cette analyse devraient conduire à la mise en œuvre de solutions de prévention et/ou à la planification de prélèvements d'atmosphère selon une stratégie appropriée, en appliquant les principes d'Altrex Chimie. Pour finir, un diagnostic de polyexposition peut être formulé par type d'effet sur les organes cibles, fournissant ainsi une évaluation fine et détaillée de la polyexposition. ●

ENCADRÉ 2 BASE DE DONNÉES

La base de données Solvex [4], disponible sur le site de l'INRS, comptabilise à ce jour plus de 703 000 résultats d'exposition professionnelle à 343 agents chimiques, tous issus de la base Colchic.

À partir d'un secteur d'activité défini, d'un métier, d'une tâche ou encore de la combinaison de ces trois descripteurs, Solvex fournit la liste des agents chimiques mesurés pour ces situations décrites et permet ainsi de qualifier des situations de polyexposition.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] COMMENT UTILISER ALTREX CHIMIE POUR CONTRÔLER LES EXPOSITIONS AUX SUBSTANCES CHIMIQUES? *Hygiène et sécurité du travail*, 2020, Fiche HST n° 25. Accessible sur : www.inrs.fr/publications/hst/fiches-hst.html.
- [2] COMMENT ESTIMER LES RISQUES DE MULTI-EXPOSITIONS AUX AGENTS CHIMIQUES? *Hygiène et sécurité du travail*, mise à jour février 2018, Fiche HST n° 6. Accessible sur : www.inrs.fr/publications/hst/fiches-hst.html.
- [3] GUIDE D'UTILISATION DE MIXIE FRANCE. Note scientifique et technique de l'INRS, septembre 2020, NS 358, 17 p. Accessible sur : www.inrs.fr.
- [4] COMMENT UTILISER LA BASE DE DONNÉES SOLVEX? *Hygiène et sécurité du travail*, 2018, fiche HST n° 21. Accessible sur : www.inrs.fr/publications/hst/fiches-hst.html.

LA TOXICOLOGIE EXPÉRIMENTALE À L'ÉPREUVE DES POLYEXPOSITIONS

La mesure de l'exposition atmosphérique à des mélanges de produits chimiques ne représente qu'une partie des solutions de prévention. Que se passe-t-il quand des cocktails chimiques persistent dans l'organisme ? Pour répondre à cette question, l'INRS utilise des modèles *in vitro* et *in vivo* pour obtenir des informations sur la réaction des organismes soumis à des mélanges de produits chimiques. Cette approche expérimentale est un complément indispensable aux mesures atmosphériques des substances CMR et des PE présents sous forme de mélanges.

CHRISTIAN
DARNE,
YVES
GUICHARD,
DIEYNABA
NDIAYE,
CAROLE SEIDEL,
LAURENT GATE
INRS,
département
Toxicologie et
biométrie

La toxicologie est l'étude des effets des substances toxiques et des poisons sur l'organisme. En milieu professionnel, elle s'attache à démontrer et caractériser la toxicité des substances chimiques et/ou agents physiques (rayonnements ionisants ou non) rencontrés. Par ailleurs, les études de toxicologie fournissent des données au législateur, qui lui permettent d'arbitrer les autorisations de mise sur le marché, les mentions à apposer sur l'étiquetage des produits et de déterminer des valeurs limites d'exposition réglementaires. Dans le cadre de la démarche de prévention de l'INRS, la toxicologie consiste à évaluer la dangerosité des agents chimiques ou physiques, ce qui permet d'évaluer le risque en fonction des situations/conditions de travail et *in fine* de déterminer les mesures de prévention à mettre en place au travers des équipements de protection, qu'ils soient collectifs ou individuels. Caractériser le danger que représente une substance ou un agent, déterminer leurs effets sur des modèles biologiques pour anticiper des effets potentiels chez l'homme, décrire les mécanismes biologiques mis en jeu pour en déduire des indicateurs précoces d'effets, toutes ces actions s'appréhendent en étudiant le devenir des substances ou de l'agent pur dans l'organisme. Pour garantir la pertinence et la validité des effets observés, les études de toxicologie s'attachent à démontrer la reproductibilité des effets, les relations entre les concentrations/quantités mises en œuvre et, le cas échéant, l'intensité des effets.

Lorsque l'on prend en compte la réalité du terrain, les situations professionnelles où les travailleurs sont exposés à une seule substance pure, ou un seul agent, sont rares. Et, s'il est important de connaître le danger que peut représenter individuellement un

agent chimique ou physique, il est légitime de s'interroger sur les effets combinés que peut engendrer la présence simultanée de plusieurs de ces agents et, par là même, sur la pertinence des valeurs limites d'exposition établies à partir d'études menées sur des substances pures. Aujourd'hui, la question des polyexpositions et de leurs effets sur la santé est un sujet incontournable si l'on veut améliorer la protection des travailleurs.

Si les études sont peu nombreuses (s'approprié de tels sujets reste complexe), il n'en demeure pas moins que la toxicologie expérimentale dispose d'outils et de techniques très utiles pour déterminer les effets de mélanges de substances chimiques sur l'organisme. Cet article vise à présenter les méthodes et les outils dont la recherche dispose aujourd'hui pour évaluer les polyexpositions, en se centrant sur le cas des substances cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR)¹ et des perturbateurs endocriniens (PE)².

Conduite des études de toxicologie expérimentale

Schématiquement, la conduite des études de toxicologie portant sur les effets des agents chimiques et physiques doit répondre à certaines règles pour asseoir leur validité. Globalement, il s'agit de :

- reproduire les résultats des expériences plusieurs fois, en général trois à cinq fois ;
- déterminer la relation entre l'amplitude des effets et la quantité/concentration de la substance administrée (classiquement trois à cinq concentrations par produit testé, mais plus de 5 dans le cas des PE) ;
- s'assurer qu'en l'absence de substance ou d'agent, il n'y ait pas d'effet ;
- s'assurer de même qu'en présence de substances de référence, les résultats sont ceux attendus.



ENCADRÉ

ÉTUDES *IN VIVO* ET *IN VITRO*

Deux types d'approche sont possibles pour les études de toxicologie: les approches *in vivo* dans lesquelles des animaux sont exposés aux substances à étudier, et les approches *in vitro* dans lesquelles les cultures de cellules sont exposées. Les expérimentations *in vitro* permettent de s'affranchir de l'animal, et par là-même des susceptibilités individuelles qui sont source de variabilité. Elles confèrent donc un cadre plus maîtrisé assurant une meilleure reproductibilité des résultats obtenus. Elles permettent aussi d'étudier un nombre élevé de produits et de concentrations pour un coût réduit et sur une courte période. Il s'agit le plus souvent de systèmes simples (type cellulaire unique en provenance d'un tissu ou organe...) qui permettent de rechercher les mécanismes cellulaires induits. En revanche, travailler avec des cultures de cellules ne permet pas forcément d'appréhender la réalité des effets chez un organisme entier, comme on peut le faire dans les expérimentations *in vivo*.
Même si la suppression de l'expérimentation animale est recherchée, ces deux approches restent aujourd'hui nécessaires pour caractériser les effets toxiques des substances de façon robuste.

Une fois ces résultats à disposition, les conclusions sont établies sur la base, d'une part, de critères définis qui sont variables en fonction de tests utilisés (il peut s'agir de seuil de réponse, de nombre de concentrations positives, de nombre d'évènements observés...) et d'autre part, de traitements statistiques des données.

Polyexpositions: cas des CMR et des PE

La plupart des essais de toxicologie expérimentale *in vivo* et *in vitro*, permettant la mise en évidence de substances potentiellement cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques ou perturbant le système hormonal, peuvent être utilisés pour déterminer les effets de mélanges. En effet, ces tests ne mettent en évidence que des évènements moléculaires, cellulaires ou phénotypiques externes (caractéristiques observables visuellement) qui sont le reflet d'un dysfonctionnement des cellules ou de l'organisme. En ce sens, ils ne sont pas spécifiques d'une substance ou d'un agent. Dans certains cas, il est possible, grâce à l'amélioration des outils et techniques, de déterminer des signatures de telle ou telle substance (exemple des adduits à l'ADN, non évoqués ici).

La limitation essentielle dans l'évaluation des effets toxiques des mélanges est la complexité de mise en œuvre des tests. À titre d'illustration, si un essai « classique » *in vitro* comporte l'analyse d'un mélange de deux produits, que ces produits sont testés à cinq concentrations différentes et pendant deux temps d'exposition, le nombre de combinaisons possibles à réaliser sera de 25 (5x5), et deux fois (2 temps);

pour un mélange de trois produits, ce sera 125 combinaisons, etc. Avec 3, 5 ou 10 animaux exposés pour chaque point de traitement, des animaux témoins, des animaux contrôles et éventuellement une étude des effets en fonction du sexe, les expérimentations *in vivo* deviennent vite irréalisables lorsque l'on considère l'étude des effets des mélanges. Pour les tests *in vitro*, cela reste encore possible avec deux produits par mélange. Même dans ce dernier cas, il est préférable de déterminer préalablement les concentrations à utiliser afin d'être proche d'une situation réelle de travail, et ainsi limiter la gamme de mélanges à étudier. En résumé, pour les mélanges, c'est l'approche *in vitro* qui s'impose dans la grande majorité des cas. Quoi qu'il en soit, il faut avoir une idée de la composition des atmosphères de travail, mieux encore d'une quantification et des proportions de chaque substance présente dans le mélange, avant de réaliser les tests.

Les tests permettant de déterminer les caractères CMR ou PE des substances répondent pour la plupart à des lignes directrices de l'Organisation de coopération et de développement économiques; ils doivent être reconnus et validés [1]. Ces tests servent à asseoir les prises de décisions pour l'étiquetage et la mise sur le marché des substances. Il existe également des tests qui ne répondent pas à ces lignes directrices, soit parce qu'ils sont nouveaux et peu utilisés, soit parce qu'ils sont utilisés sous de multiples variantes et ne font pas l'objet d'une méthodologie commune; certains sont toutefois disponibles et pertinents et sont utilisés en recherche. Seuls les tests, qu'ils soient OCDE et non, réalisables à l'INRS et permettant d'étudier les effets CMR et PE de mélanges, sont évoqués ci-dessous. Les tests décrits dans cet article ne sont pas spécifiques du traitement appliqué et sont donc parfaitement adaptés pour détecter les effets de mélanges de substances.

Tests de détection de cancérigènes

→ **Les tests de génotoxicité**

Ces tests mettent en évidence des altérations du matériel génétique, porteur de l'information génétique, qui pourraient provoquer mutations et cancers. Il s'agit donc d'évaluer les atteintes de l'ADN (acide désoxyribonucléique).

- **Le test des comètes** (ou *Single Cell Gel Electrophoresis*, SCGE) est basé sur l'électrophorèse de cellules nucléées, isolées dans un gel d'agarose. Il permet de détecter les cassures simple- et double- brin de l'ADN, et on peut y ajouter une étape de digestion enzymatique afin de mettre en évidence des cassures issues de modifications des bases de l'ADN. Dans son principe, après application d'un stimulus (exemple: substance à tester) aux cellules cultivées *in vitro* ou aux animaux, des cellules sont collectées, incluses dans un gel, puis traitées pour en libérer l'ADN, qui est ensuite soumis à un champ électrique. Si l'ADN n'est pas ou est peu impacté par le traitement, qu'il n'a donc pas subi de cassures, il reste

sous forme compacte et migre sous l'effet du champ électrique de façon uniforme. En revanche, si des cassures sont apparues, la migration se fera de façon hétérogène, les morceaux d'ADN issus des cassures se déplaceront dans le gel à une vitesse différente qui sera fonction de leur taille. On verra ainsi apparaître une «traînée» derrière la forme compacte correspondant aux migrations différentielles des fragments d'ADN. Cette technique est rapide, facile à mettre en œuvre, peu coûteuse et nécessite peu de cellules.

- **Le test des aberrations chromosomiques** est un test ancien en toxicologie (il était déjà utilisé dans les années 1980) qui consiste à mettre en évidence des anomalies structurales du caryotype (ensemble des chromosomes d'une cellule) après application d'un stimulus sur des cellules ou un animal.

Ce test consiste à prélever des cellules, à les cultiver puis à s'assurer qu'elles ont effectué une division avant de les bloquer. *In vivo*, ce test est généralement réalisé sur les lymphocytes du sang. Ensuite les cellules qui sont en métaphase (étape de la division cellulaire où les chromosomes sont formés et rassemblés à l'équateur de la cellule) sont observées pour rechercher les modifications du nombre de chromosomes (aneuploidie) et les anomalies de structure des chromosomes (délétions, translocation, inversion...). Cette technique peut être complétée avantageusement avec de l'hybridation *in situ* par fluorescence (FISH) qui permet de déterminer plus précisément les régions et les séquences chromosomiques impactées. Même si ce test est long et fastidieux, car il faut dénombrer de nombreux événements, il ne présente pas de spécificité vis-à-vis du stimulus. En conséquence, cette technique peut être utilisée pour l'étude de mélanges et donc adaptée dans le cadre des polyexpositions. Cependant, aujourd'hui, le test du micronoyau, beaucoup plus simple, lui est préféré.

- **Le test du micronoyau** consiste à mettre en évidence des «micronoyaux» qui sont en fait des fragments de chromosomes ou des chromosomes entiers, résultant d'un dysfonctionnement au moment de la division cellulaire, que l'on retrouve ensuite dans le cytoplasme cellulaire. Avec ce test, il est possible de distinguer des effets de substances dites clastogènes (cassure d'un chromosome et expulsion du fragment), ou dites aneugènes (ici, c'est la ségrégation des chromosomes qui est affectée et un chromosome entier est expulsé du noyau au moment de la division). Comme précédemment, les cellules doivent avoir effectué une division. Les cellules possédant des micronoyaux sont alors dénombrées par observation microscopique. L'augmentation du nombre de ces cellules anormales par rapport à une population témoin est le signe d'une exposition à un génotoxique. Facile à mettre en œuvre et à interpréter, même si plus de 2000 cellules sont à observer pour

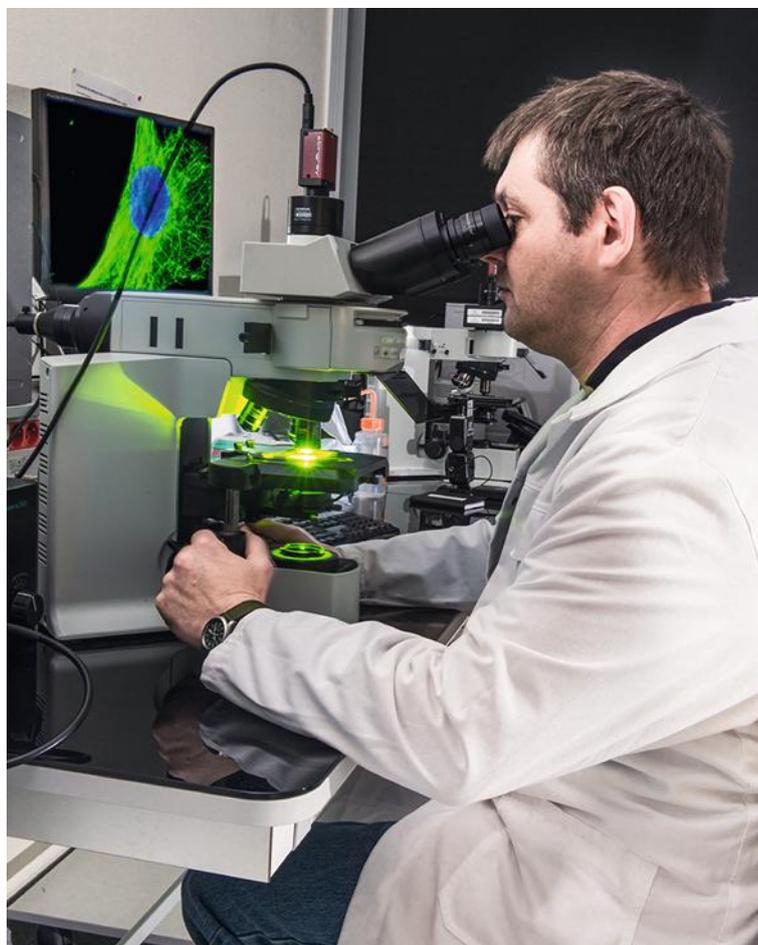
chaque point, le test du micronoyau est largement utilisé en toxicologie expérimentale mais aussi en biométrie.

→ Le test de transformation cellulaire *in vitro*

Bhas-42

Si ces tests mettent en évidence des altérations de l'ADN, ils ne sont pas totalement prédictifs du pouvoir cancérogène des agents testés, car ils objectivent des événements précoces. Or, les cellules et les organismes sont dotés, fort heureusement, de mécanismes de contrôle pouvant corriger ces dommages précoces. Par ailleurs, certains cancérogènes ne sont pas génotoxiques et, par conséquent, les tests de génotoxicité ne sont pas adaptés. Il est donc important de pouvoir disposer de méthodes abordant la problématique des cancérogènes sous un autre angle. Si l'expérimentation animale reste la méthode de choix, car elle permet la recherche de l'apparition de cancers tout au long de la vie de l'animal ayant été exposé, elle pose des problèmes d'éthique et reste très onéreuses, car de longue durée (deux ans chez le rat). C'est la raison pour laquelle des alternatives *in vitro* ont été développées. Parmi celles-ci, le test de transformation cellulaire Bhas-42 doit retenir toute notre attention. En effet, il est en mesure de

Test des aberrations chromosomiques en laboratoire de l'INRS.



© Serge Morillon/INRS/2015





© Gael Kerbaoui/NRS/2008

Test de transformation cellulaire (boîte de Petri).

mettre en évidence deux grandes étapes du processus de la cancérogenèse: l'initiation (généralement induite par les génotoxiques) et la promotion (étape de fixation des mutations et de multiplication cellulaire, pendant laquelle interviennent les non-génotoxiques). Ce test consiste à exposer des cellules Bhas-42 (cellules transgéniques de souris) avec la ou les substance(s) étudiée(s) suivant deux protocoles permettant de mettre en évidence l'une ou l'autre des deux étapes. L'analyse se fait en observant les modifications phénotypiques (apparence) des cellules traitées. En effet, certaines caractéristiques visuelles des cellules sont la signature de cellules néoplasiques (précancéreuses). Et il a été démontré que ces cellules malignes ont la capacité à induire des tumeurs chez l'animal.

Ce test est simple dans sa mise en œuvre mais il reste long, car l'expérimentation s'étend sur trois semaines et nécessite la multiplication des essais pour asseoir la reproductibilité des effets observés. Il est en revanche parfaitement adapté à l'étude des mélanges. En effet, il présente l'avantage de s'affranchir des modes d'action des substances étudiées (substances cancérogènes génotoxiques et non génotoxiques peuvent être mises en évidence).

→ **Le test de mutation génique HPRT**

Rappelons que le processus de cancérogenèse passe par la création de mutations dans un certain nombre de gènes. L'accumulation de ces mutations et leurs localisations conduisent, dans certains cas, au dysfonctionnement cellulaire qui engendre la transformation de cellules saines en cellules cancéreuses. Plusieurs tests permettant la mise en évidence de l'apparition de mutations de l'ADN ou de l'augmentation de leur nombre sont disponibles, avec:

- des tests *in vivo*, mais les contraintes de coût, de temps et de mise en œuvre les rendent peu accessibles;
 - des tests *in vitro* sur des systèmes procaryotes (micro-organismes unicellulaires sans noyau) utiles pour passer en revue un grand nombre de molécules;
 - des tests sur cellules eucaryotes (cellules avec noyau) de mammifères ou cellules humaines plus « réalistes » qui seront préférées.
- Parmi ces derniers, le test HPRT consiste à mettre en évidence des mutations au sein du gène endogène de l'hypoxanthine-guanine-phosphoribosyl-transférase présent dans les cellules. Le principe du test est de mettre les cellules traitées en présence d'un analogue de la guanine: la 6-thioguanine. Les cellules non mutées ne sont pas en capacité de proliférer en présence de cette molécule, seules les cellules mutées au gène HPRT le peuvent. Il est donc facile de dénombrer les cellules mutées et d'établir une fréquence de mutation en fonction du traitement.

Tests de détection des perturbateurs endocriniens

Par définition, les perturbateurs endocriniens sont des substances, ou mélanges de substances, qui altèrent les fonctions du système endocrinien et causent des effets néfastes sur la santé d'un organisme ou de sa descendance. Le système endocrinien regroupe tous les organes ou cellules sécrétant et excréant des hormones. Ces hormones interviennent dans de nombreux processus (métabolisme, croissance, défense de l'organisme, fonction sexuelle...). Si de nombreux tests sont aujourd'hui utilisés [2], nous nous intéressons plus spécifiquement aux perturbations du système stéroïdien, en utilisant des tests *in vitro*, et plus précisément encore aux modifications induites sur la production et l'action des androgènes et des œstrogènes qui sont des hormones sexuelles.

→ **Le test de stéroïdogénèse H295R**

La lignée cellulaire humaine de carcinome surrénalien H295R possède l'ensemble des enzymes nécessaires à la production de 17β-œstradiol (E2, œstrogène) et de testostérone (T) à partir du cholestérol. Le principe de ce test est de déterminer l'impact d'un traitement des cellules par une substance, ou un mélange de substances, sur la voie de synthèse et la production d'E2 ou de T. L'utilisation de la chromatographie en phase liquide associée à la spectrométrie de masse permet de déterminer les éléments de la chaîne de synthèse impactés. Ainsi, une variation dans la production, un blocage de la voie de synthèse, sera le signe d'un effet perturbateur de la substance ou du mélange.

→ **Le test de transactivation des récepteurs des œstrogènes**

L'action des hormones dépend de leurs liaisons avec des récepteurs spécifiques. Une fois le com-

ENCADRÉ

L'ANALYSE NON CIBLÉE AU SERVICE DES POLYEXPOSITIONS

La biométrie a pour objectif d'évaluer le risque chimique après avoir objectivé l'imprégnation des salariés (dose interne) ayant été exposés à des agents chimiques dangereux pour anticiper leurs effets délétères sur la santé. Elle permet d'évaluer la contamination d'un salarié en prenant en compte toutes les voies d'exposition : l'inhalation, les voies digestive et transcutanée. L'évaluation se fait en mesurant les concentrations de substances préalablement choisies (analyse ciblée) dans des matrices biologiques (urine, sang...). Cependant, la réalité du milieu industriel montre que le

salarié est co-exposé à de multiples substances, dont les interactions peuvent s'avérer dangereuses pour sa santé. Le besoin d'évaluer les polyexpositions s'impose aux préventeurs. Aujourd'hui, avec des avancées technologiques comme le couplage de la chromatographie liquide ultra-haute performance (UHPLC) avec la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS), il est possible de disposer de profils métaboliques urinaires ou sanguins (analyse non-ciblée sur une substance donnée), permettant de cartographier en une seule analyse toutes les substances auxquelles les

salariés sont exposés, mais aussi de rechercher d'éventuels indicateurs d'effets précoces associés à ces polyexpositions. De plus, les informations contenues dans un profil métabolomique étant ré-interrogeables à tout moment, l'étude *a posteriori* ouvre des perspectives innovantes pour rechercher, sans analyser de nouveau l'échantillon biologique, des substances et/ou des indicateurs d'effets précoces nouveaux.

Pour en savoir plus : « La mesure en biométrie : évaluer les polyexpositions et leurs effets sur la santé, un nouveau défi ». Hygiène et sécurité du travail, 2020, 260, pp. 46-49.

plexe hormone/récepteur formé, celui-ci va réguler l'expression de certains gènes en se fixant sur des séquences ADN particulières. Le test de transactivation des récepteurs des œstrogènes met en jeu une lignée cellulaire exprimant deux sous-types de ces récepteurs nucléaires.

Cette lignée est génétiquement modifiée pour permettre l'expression, régulée par la fixation du complexe œstrogène/récepteur, d'un gène codant pour une enzyme : la luciférase. Cette protéine va interagir avec son substrat, la luciférine qui émettra alors de la lumière. Après traitement des cellules avec une substance ou un mélange de substances, la mesure de la production de lumière permet de déterminer l'effet œstrogénique, qui mime l'effet hormonal en se fixant sur le récepteur. De même, la mesure d'extinction de lumière permet de caractériser l'effet anti-œstrogénique, qui empêche la fixation de l'hormone sur son récepteur par un phénomène de compétition entre la substance et l'hormone pour la fixation au récepteur.

→ Le test de transactivation du récepteur des androgènes

Le test de transactivation du récepteur des androgènes est basé sur le même principe que celui qui prévaut pour les œstrogènes : une lignée cellulaire a été génétiquement modifiée pour exprimer le récepteur humain des androgènes et un gène permettant l'expression d'une molécule luminescente sous le contrôle du complexe androgène/récepteur.

Ainsi, pour les substances ou mélanges testés, on détermine leur capacité à mimer (androgénique) ou inhiber (anti-androgénique) l'activation de gènes par les androgènes.

Conclusions

Au regard des tests *in vitro* évoqués ci-dessus, l'évaluation du potentiel CMR ou PE des mélanges, et donc des polyexpositions, dispose de solutions en toxicologie expérimentale. Tous les tests cités s'affranchissent de la nature du stimulus étudié. Mais le frein qui persiste aujourd'hui est la multiplicité des combinaisons à tester, multiplicité qui dépend directement du nombre de produits qui composent le mélange. Il est nécessaire de limiter le nombre de mélanges à tester, en ne traitant que ceux qui relèvent d'un intérêt pour la prévention. En conséquence, la nature et les proportions des substances, qui composent le mélange auquel le salarié est exposé, doivent être connues. Les études de toxicologie expérimentale doivent alors s'associer à des mesures d'émissions et d'expositions sur les lieux de travail. L'étude des polyexpositions se solde donc par des approches multidisciplinaires. ●

1. Une substance CMR est une substance pouvant provoquer l'apparition de cancers, de mutations (modifications) dans le génome (ADN) porteur de l'information ou avoir des effets néfastes sur la fertilité humaine et/ou la descendance.

2. Un perturbateur endocrinien est une substance pouvant interférer avec notre système hormonal et conduire à des effets néfastes sur la santé.

BIBLIOGRAPHIE

[1] OCDE – Lignes directrices OCDE pour les essais de produits chimiques. Accessible sur : www.oecd-ilibrary.org.

[1] OCDE – Revised Guidance Document 150 on standardised test guidelines for evaluating chemicals for endocrine disruption. OECD Series on testing and assessment, OECD Publishing, Paris.

Voir : <https://doi.org/10.1787/9789264304741-en>.

LA MÉTHODE «*SCREENING*» : UNE AIDE AU DIAGNOSTIC INITIAL ET À L'ÉVALUATION DE LA POLYEXPOSITION AUX COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

Une solution développée par l'INRS, et particulièrement adaptée à la caractérisation des polyexpositions aux COV, est la méthode dite de *screening*. Elle permet de mesurer, après seulement 40 minutes de prélèvement, la concentration atmosphérique de la majorité des composants organiques. Sa sensibilité est telle que la méthode permet d'estimer de faibles quantités de polluants. Elle a été utilisée avec succès sur des chantiers de construction de bateaux en polyester stratifié, des ateliers de peintures et dans des ongleries. Son déploiement a permis d'effectuer nombre de recommandations dans le cadre des politiques de prévention.

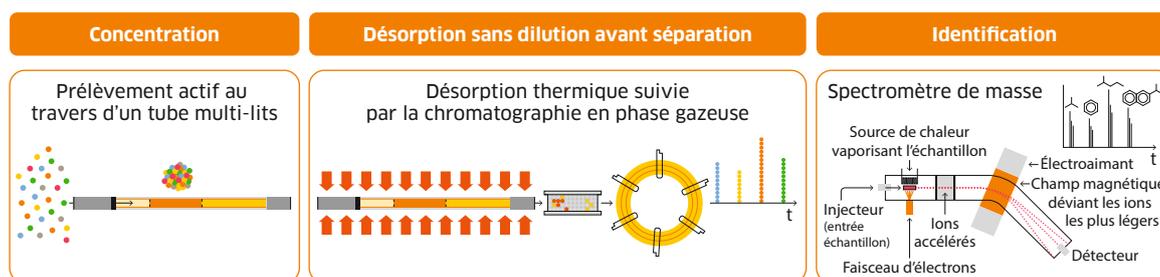
EDDY
LANGLOIS,
BENOÎT OURY
INRS,
département
Métrologie
des polluants

Présentation de la méthode *screening*

La stratégie de prélèvement pour la métrologie des expositions atmosphériques est souvent guidée par les conclusions de l'évaluation des risques chimiques présents dans l'entreprise. L'inventaire des produits et la connaissance des activités permettent d'identifier les produits chimiques utilisés et ceux générés sur les postes de travail. Cependant, il est difficile d'anticiper la présence d'autres agents présents : les produits de dégradation, les impuretés, les produits provenant d'activités annexes ou extérieures à l'entreprise ou encore les produits d'origine non contrôlée. L'évaluation des expositions peut souffrir, dans ces situations, d'un biais d'autant plus important que le nombre de composés mis en jeu est élevé. La méthode de *screening* a été développée pour identifier le maximum de substances présentes conjointement dans une atmosphère donnée. S'appuyant sur l'association de plusieurs supports de prélèvement et sur une technique d'identification des produits extrêmement sensible, elle permet un diagnostic rapide et assez complet de la pollution atmosphérique [1]. Pour mettre au point une méthode de prélèvement des substances organiques dans l'air, il est important de trouver un support d'adsorption sélectif vis-à-vis de la ou des substances recherchée-s. Le principe de la méthode de *screening* est diamétralement opposé :

il s'agit de retenir le maximum de polluants lors du prélèvement. En pratique, aucun support n'est universel pour toutes les substances. Il faut donc associer deux ou trois supports pour combiner leurs propriétés de rétention et élargir le spectre de collecte. La capacité de piégeage de ce dispositif, appelé multi-lits ou *multi-bed*, est généralement faible, le temps de prélèvement doit donc rester court et le débit de prélèvement limité, afin d'éviter la saturation des supports.

Après le prélèvement de quelques litres d'air, le tube multi-lits est désorbé thermiquement au laboratoire. L'utilisation de la température pour décrocher les polluants piégés, plutôt que l'extraction dans un solvant classiquement utilisée pour ce type d'analyse, confère une grande sensibilité à la méthode, en s'affranchissant de la dilution générée par la mise en solution. Les polluants désorbés sont ensuite séparés par chromatographie en phase gazeuse puis identifiés par spectrométrie de masse. L'ajout d'étalons internes sur le tube, préalablement au prélèvement, permet, par comparaison de l'intensité des réponses chromatographiques, de calculer un ordre de grandeur de la concentration des polluants dans l'atmosphère prélevée; la *Figure 1* illustre l'ensemble du processus de prélèvement et d'analyse de la méthode de *screening*.



← FIGURE 1
Schéma de principe du prélèvement et de l'analyse des polluants organiques de la méthode de screening.

Le traitement de ces déterminations semi-quantitatives dans le logiciel Mixie permet dans un second temps d'établir rapidement un diagnostic prédictif des effets de la polyexposition sur la santé des personnes exposées, de hiérarchiser les risques et de définir les priorités d'action en termes de mesurage et de prévention.

Intérêts de la méthode screening

Pour illustrer l'intérêt de la méthode dans le cadre de l'évaluation des polyexpositions, trois exemples d'utilisation ont été choisis.

- Le premier exemple concerne la construction de bateaux de plaisance en polyester stratifié. Dans l'atelier de fabrication, un prélèvement sur charbon actif révèle la présence des deux polluants majeurs classiquement présents dans ce type d'industrie: le styrène, réactif et solvant du monomère de la résine, et l'acétone, solvant utilisé pour le lissage et le nettoyage de la résine. La méthode *screening* appliquée avec un prélèvement sur un tube multi-lits de deux litres d'air sur 40 minutes révèle également la présence de la méthyléthylcétone, d'hydrocarbures aromatiques, dont le toluène et de benzaldéhyde,

mais surtout de dibutylphtalate, classé entre autres reprotoxique de catégorie 2, et de diméthylphtalate, phtalates dotés d'une valeur limite d'exposition professionnelle sur 8 heures basse de 5 mg/m³. Ces composés n'entrent pas directement dans la composition des réactifs de fabrication de la résine. Cependant, leur identification à l'aide de la méthode *screening* permet de s'interroger sur leur origine; l'hypothèse la plus probable étant le solvant d'un durcisseur utilisé pour les phtalates et des impuretés du styrène pour les hydrocarbures aromatiques. L'introduction de ces données dans Mixie met en évidence plusieurs combinaisons de substances objectivant des risques pour la santé des salariés exposés: risque de cancer dû au styrène, reprotoxique, d'atteintes oculaires, des voies aériennes supérieures, des systèmes nerveux central et périphérique, et également d'atteintes cutanées et du système auditif. L'outil Mixie renseigne le préventeur sur les quatre substances qui contribuent le plus à ces risques et qui doivent être ciblées dans une campagne de mesurage: le styrène, l'acétone et deux phtalates. Après recherche sur la base MétroPol des dispositifs de prélèvement les plus adaptés à ces substances, tube ou badge char-

ENCADRÉ TÉMOIGNAGE

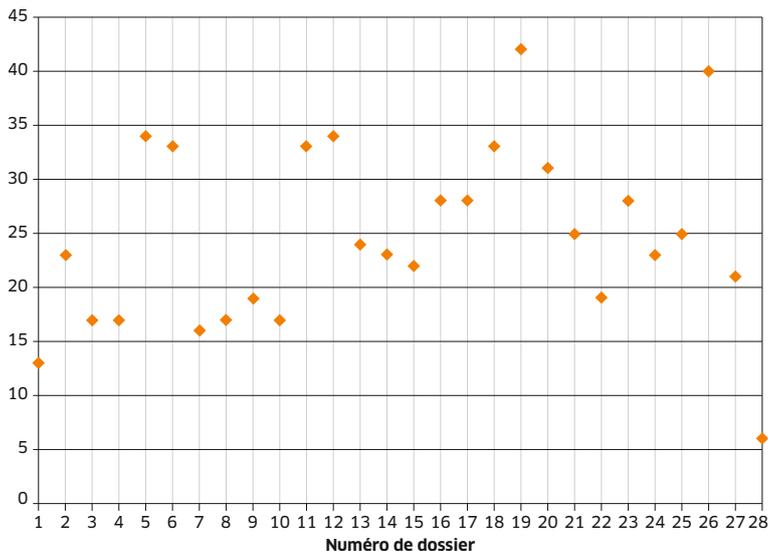
Le laboratoire de la Carsat Sud-Est s'est équipé de la technique de thermo-désorption couplée à un chromatographie gazeuse avec une détection en spectrométrie de masse en 2013. Patricia Mardelle, responsable des analyses, témoigne de son utilisation dans de nombreuses situations de travail. Près de 200 investigations ont été conduites à ce jour grâce à cet outil: « Nous avons l'habitude de dire que si nous ne savions pas ce que nous cherchions, c'était le

meilleur moyen de ne pas le trouver. Depuis l'utilisation de la "méthode Screening des composés organiques volatils (COV)" mise au point par l'INRS, nous pouvons davantage investiguer des secteurs ou des activités. Et ce, même si les COV ne sont présents que sous forme de traces. Par exemple, les substances CMR qui n'ont pas d'effet seuil et pour lesquelles le principe de prévention est d'abaisser le niveau d'exposition aussi bas que techniquement possible. La méthode a permis de

résoudre des problèmes que les méthodes conventionnelles ciblées n'auraient pas permis de mettre en évidence, dans des situations très différentes, comme par exemple un problème d'odeurs gênantes dans des locaux du tertiaire, l'évaluation de risque CMR dans des ateliers de sérigraphie, de plasturgie ou encore de menuiserie métallique. C'est une méthode que nous préconisons souvent auprès des préleveurs de terrain pour établir ou affiner un diagnostic de polyexposition dans les entreprises. »



Nombre de substances identifiées



↑ FIGURE 2 Nombre de substances différentes identifiées pour chaque intervention.

bon actif et tube mousse polyuréthane, l'intervenant peut envisager de mesurer l'exposition des salariés, conforté par l'identification des substances effectivement présentes dans l'atmosphère étudiée et la hiérarchisation des risques qui leur sont rattachés.

- Le deuxième exemple se situe dans un atelier de fabrication de peintures. Lors d'une première visite, un tube multi-lits a été prélevé pendant 30 minutes. Après analyse, la présence de 44 polluants a été relevée, dont les plus importants étaient des hydrocarbures aromatiques, le toluène et les xylènes, des cétones, de la méthyléthylcétone et de la méthylisobutylcétone, un alcool, l'isopropanol, et des acétates d'éthyle et de butyle. L'analyse du risque d'exposition à partir des résultats du *screening* et de Mixie a conduit à évaluer en priorité des xylènes, du toluène, de la méthylisobutylcétone et surtout de l'éthylamine, irritant puissant, dont la présence n'aurait pas été soupçonnée sans le prélèvement de *screening*. Sur cette base, la campagne de mesures peut être construite à partir des supports de prélèvements recommandés par Métropol, le tube ou le badge charbon actif pour les hydrocarbures et la cétone, le tube silice pour l'amine.

- Enfin, le troisième exemple d'utilisation s'inscrit dans le cadre d'une étude, menée conjointement par l'INRS, l'Anses et le Pôle santé au travail - Métropole Nord, dont l'objectif était de réaliser un panorama des expositions professionnelles dans le secteur du soin et de la décoration des ongles, par le biais de campagnes de prélèvements [2]. Une étude préalable à cette activité a mis en évidence l'utilisation de nombreux produits dont l'origine et la composition sont mal maîtrisées voire inconnues. La méthodologie adoptée a consisté à réaliser des visites dans des établissements volontaires et à prélever l'atmosphère sur un tube multi-lits, lors de la phase de réalisation d'un soin. La forte sensibilité de la méthode autorise ainsi la mise en évidence des produits utilisés au moment du prélèvement, mais également des substances résiduelles des soins précédents. Vingt-huit établissements ont été ainsi visités et l'analyse des prélèvements a mis en évidence 162 substances différentes. À l'exception de deux établissements, le nombre de substances identifiées est supérieur à 15 et même supérieur à 20 pour 19 établissements. Le nombre maximal de substances identifiées lors d'une intervention est de 42. La Figure 2 présente le nombre de substances identifiées lors de chaque intervention. Ces chiffres confirment la diversité des produits utilisés et mettent en évidence la forte polyexposition des personnels. Si une petite dizaine de molécules sont présentes dans la quasi-totalité des salons visités, un grand nombre de substances ne sont détectables que dans quelques interventions. Ces observations soulignent la difficulté d'établir une stratégie de prélèvement commune pour ce type de campagne et confirment la pertinence du choix de la méthode *screening*. Le caractère semi-quantitatif de la méthode a également permis de déterminer pour l'ensemble des substances identifiées l'ordre de grandeur de leur concentration. Ces données ont alimenté l'outil Mixie, ce qui a favorisé la priorisation des recommandations de prévention pour ces activités particulièrement exposantes, comme par exemple la suppression ou la substitution de certaines substances [3].

Ces exemples montrent la performance et l'utilité de la technique de *screening* comme outil de diagnostic rapide pour les situations de polyexposition. Elle ne se substitue pas à l'utilisation des méthodes conventionnelles d'évaluation des expositions, mais elle permet de répondre rapidement à des interrogations sur la présence de polluants, en mode normal ou dégradé, d'une activité professionnelle. Son association avec Mixie permet d'établir rapidement une stratégie de prélèvement plus complète et même dans certains cas, de prioriser les actions à mener pour la réduction des expositions. ●

BIBLIOGRAPHIE

[1] OURY B. – Le *screening*, un outil pour l'identification des composés organiques volatils dans une atmosphère de travail. *Hygiène et sécurité du travail*, 2011, 224, ND 2346, pp. 19-27. Accessible sur : www.hst.fr.

[2] LANGLOIS E. ET AL. – Soins et décoration des ongles : état des lieux des expositions au risque chimique. *Hygiène et sécurité du travail*, 2018, 251, pp. 54-60.

[3] AVIS DE L'ANSES / RAPPORT D'EXPERTISE COLLECTIVE – Évaluation des risques des professionnels exposés aux produits utilisés dans les activités de soins et de décoration de l'ongle, 2017, 403 p. Accessible sur : www.anses.fr