

# POINT DE REPÈRE

## INVENTAIRE DES AGENTS CHIMIQUES CMR UTILISÉS EN FRANCE EN 2005

► Raymond VINCENT,  
INRS, département Métrologie des polluants

À la demande du ministère du travail, une enquête a été réalisée en France afin d'identifier les agents chimiques CMR (Cancérogènes, Mutagènes ou Reprotoxiques) couramment utilisés en milieu professionnel et d'évaluer le nombre de salariés potentiellement exposés par secteur d'activité.

Les données statistiques nationales, européennes et les informations collectées auprès d'un échantillon représentatif de 2 000 établissements appartenant à 30 secteurs d'activité ont été analysées pour estimer la consommation annuelle de 324 agents chimiques CMR et de plusieurs centaines de dérivés pétroliers. La prévalence de trois procédés classés cancérogènes a également été étudiée.

Les résultats de cette enquête indiquent que 4,8 millions de tonnes d'agents chimiques CMR ont été consommés en France en 2005. Pour 10 agents chimiques CMR la consommation est supérieure à 100 000 tonnes/an alors que pour 168 CMR la consommation était très faible ou nulle. Les industries pharmaceutique et chimique sont les principaux consommateurs primaires d'agents chimiques CMR même si les agents chimiques CMR sont largement utilisés dans un grand nombre de secteurs d'activité en raison de leur présence dans des formulations de produits industriels. Dès lors qu'elle est possible, la substitution des CMR de catégories 1 et 2 est réalisée. La production d'auramine n'existe plus en France, alors que la fabrication de l'alcool isopropylique et le raffinage du nickel concernent un faible nombre de salariés. L'exposition aux agents chimiques cancérogènes par le biais des dérivés pétroliers concerne principalement les raffineries, le transport des carburants et les opérations de maintenance en pétrochimie ou dans les garages.

Tous les résultats de cette enquête CMR seront rassemblés dans une base de données.

Les risques professionnels liés à l'utilisation d'agents chimiques, et en particulier ceux classés comme Cancérogènes Mutagènes ou Reprotoxiques (CMR), sont une préoccupation de santé à l'origine de nombreuses réglementations [1] et recommandations [2].

La réduction des expositions aux agents chimiques cancérogènes et le développement de la connaissance des

expositions font par ailleurs partie des objectifs du Plan Santé Travail 2005-2009 [3] élaboré, sous l'autorité du Ministre délégué aux relations du travail, par la Direction Générale du Travail en étroite coopération avec le Conseil supérieur de la prévention des risques professionnels. Dans ce contexte, la Direction Générale du Travail a confié à l'INRS la réalisation d'une enquête nationale concernant l'utilisation des agents chimiques CMR. Cette enquête

visait essentiellement à préciser, pour chaque agent chimique CMR :

- les tonnages mis en œuvre,
- les types d'utilisation,
- les secteurs d'activités concernés,
- la démarche de substitution.

Des informations ont également été collectées pour estimer le nombre de travailleurs potentiellement exposés.

Dans le cadre de l'enquête au 2<sup>ème</sup> trimestre 2005, sous le contrôle d'un comité de pilotage constitué d'experts de l'INRS<sup>1</sup>, la collecte des données a été confiée au cabinet ALCIMED.

## SÉLECTION DES AGENTS CMR ÉTUDIÉS

La liste réglementaire des agents chimiques classés CMR de catégorie 1, 2 ou 3, mentionnée dans l'annexe 1 de la directive 67/548/CEE modifiée, concerne plusieurs centaines de substances et composés [4]. La classification des agents chimiques classés cancérigènes par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) concerne également plusieurs centaines de substances, de mélanges et de circonstances d'exposition [5]. Par ailleurs, la réglementation française a classé cinq procédés ou circonstances d'exposition comme cancérigènes [1, 6, 7].

Devant le grand nombre de substances CMR figurant dans l'annexe 1 de la directive 67/548/CEE, y compris celles mentionnées dans les 29<sup>ème</sup> et 30<sup>ème</sup> adaptations au progrès technique, un choix des substances CMR à étudier a été opéré.

La méthode de sélection a conduit à retenir :

- tous les agents CMR de catégorie 1 ;
- tous les agents cancérigènes de catégorie 2 ;
- tous les agents cancérigènes de catégorie 3 et tous les agents mutagènes

<sup>1</sup> Ce comité de pilotage était constitué de Michel FALCY (Département Études et assistance médicales), Jérôme TRIOLET (Département Expertise et conseil technique), Michel HERY (Direction scientifique), Michel GRZEBYK, Jean-Claude PROTOIS et Raymond VINCENT (Département Métrologie des polluants).

et reprotoxiques de catégorie 2 et 3 dont le volume de production ou d'importation en Europe était supérieur à 10 t/an [8] ou figurant dans la liste des produits chimiques fabriqués en quantité supérieure à 1 000 t/an dans un ou plusieurs pays appartenant à l'OCDE [9] ;

■ tous les agents chimiques cancérigènes ne correspondant pas aux critères précédents mais classés par le CIRC en groupe 1 (cancérigènes pour l'homme).

Au total, 324 agents chimiques CMR ont été sélectionnés dans le cadre de cette étude. Ils ont été ensuite regroupés par famille (cf. *Tableau 1*).

De plus l'enquête a pris en considération les produits complexes pétroliers, plusieurs centaines, classés CMR en raison de leur teneur en benzène (plus de 0,1 % en poids), 1,3-butadiène (plus de 0,1 % en poids), et en benzo[a]pyrène (plus de 0,005 % en poids). Trois procédés classés cancérigènes ont fait l'objet d'une recherche spécifique : fabrication d'auramine, fabrication d'isopropanol par le procédé à l'acide fort et le grillage/raffinage des mattes de nickel.

## MÉTHODOLOGIE

La méthodologie développée comprenait plusieurs phases dont la principale concernait la collecte des informations (cf. *Figure 1*).

## BIBLIOGRAPHIE

Cette étape a consisté en une analyse de la bibliographie par composé et procédé CMR afin de déterminer a priori les types d'utilisation et les secteurs d'activités concernés. Cette connaissance a été complétée par l'interrogation de bases de données telles que COLCHIC [10], CAREX [11], ROC (Report On Carcinogens) [12]... et la consultation de sites internet d'organismes spécialisés. En parallèle, des bases de données commerciales privées (Chemnetbase, Beilstein Abstracts, Chemical Business NewsBase-CBNB...) ou publiques (INSEE, Douanes) ont été interrogées pour estimer les quantités produites ou importées.

## ENTRETIENS « QUALITATIFS »

De manière à cibler les secteurs d'activité et les utilisations spécifiques des agents chimiques CMR, des entretiens ont été menés avec des experts :

- de la médecine du travail,
- de la prévention des risques professionnels,
- des organismes de recherche spécialisés en chimie, pétrochimie, pharmacie,
- des centres techniques,
- des sociétés représentatives de la fabrication et de la distribution de produits chimiques,
- des associations ou organisations professionnelles de producteurs.

Les informations collectées durant les phases d'analyse bibliographique et d'entretiens qualitatifs ont été confrontées pour valider la cohérence ou l'incohérence des hypothèses. Cette méthodologie permet de disposer d'une connaissance préalable des utilisations, des secteurs d'activité pour chaque agent CMR et procédé, nécessaire pour déterminer les établissements à interroger afin de collecter de l'information quantitative. À l'issue de cette phase, une trentaine de secteurs de production ou d'utilisations primaires d'agents chimiques CMR ont été sélectionnés.

## ENTRETIENS « QUANTITATIFS »

Ce type d'entretien a été réalisé auprès d'un échantillon représentatif de 2 000 établissements. L'échantillon a été stratifié en fonction du chiffre d'affaires des secteurs d'activité sélectionnés. Le questionnaire appliqué visait à préciser les tonnages consommés, le nombre de salariés potentiellement exposés, le type d'utilisation et les possibilités de substitution de l'agent chimique CMR ou du procédé. Par « salarié potentiellement exposé » on entend tout salarié manipulant directement un agent chimique CMR ou travaillant dans un atelier où est mis en œuvre un agent chimique CMR, sans préjuger du niveau d'exposition réel. Les entreprises appartenaient aux secteurs d'activité de production ou utili-

TABLEAU I

## Répartition par famille des agents chimiques CMR sélectionnés

Famille	Nombre de CMR	Exemples
Hydrocarbures polycycliques aromatiques	9	Naphtalène, Chrysène, Benzo[a]pyrène
Hydrocarbures aromatiques halogénés	9	Hexachlorobenzène
Amines aromatiques	42	o-Toluidine
Colorants organiques	19	CI Direct Brown 95 [5-[[[4'-[[2,6-dihydroxy-3-[[2-hydroxy-5-sulfophényl]azo]phényl]azo][1,1'-biphényl]-4-yl]azo]salicylato(4-)]cuprate(2-) de disodium
Hydrocarbures aromatiques et autres dérivés	36	Benzène, Phénol...
Phytoprotecteurs	35	Aldrine
Dérivés halogénés chlorés	22	Trichloroéthylène
Dérivés halogénés bromés	8	Bromoéthylène
Autres dérivés halogénés	1	Iodométhane
Dérivés azotés : Amines, Amides...	27	Diméthylformamide, Hydrazine
Nitrosamines	4	1-méthyl-3-nitro-1-nitrosoguanidine
Dérivés soufrés	8	Sulfure de carbone, sulfate de diéthyle
Dérivés phosphorés	4	Phosphate de tributyle
Autres dérivés [Bore, Silicium...]	3	Octaméthylcyclotérasiloxane
Chromates	14	Chromate de plomb
Métaux et dérivés (Ni, Cd, Co, Pb, Cr, Be...)	38	Sulfate de nickel, Chlorure de cadmium
Ethers	22	Oxyde d'éthylène, 2-méthoxyéthanol
Aldéhydes	6	Formaldéhyde
Autres dérivés alkyls +Acides	11	1,3-Butadiène, acide méthoxyacétique
Divers	6	Méthylisocyanate, oxyde de carbone
<b>Total</b>	<b>324</b>	

FIGURE 1

## Représentation schématique de la méthodologie de collecte des informations

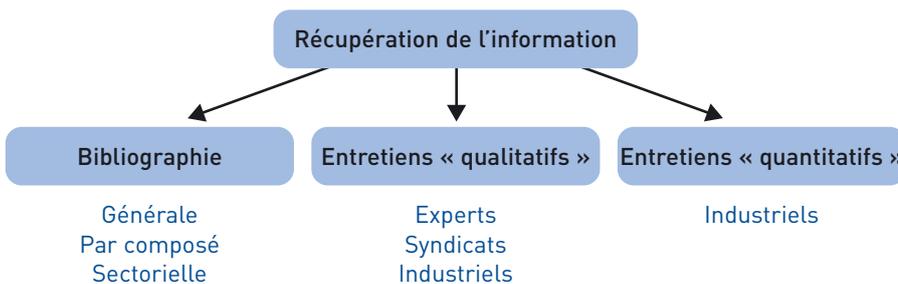


FIGURE 2

## Caractérisation des indices de confiance pour chaque CMR

<b>Niveau de confiance 1 :</b>	différentes occurrences terrain pour le CMR + validation avec un expert et/ou producteur et/ou douanes du volume global de consommation + en accord avec la bibliographie
<b>Niveau de confiance 2 :</b>	peu de remontées terrain + en accord avec les données bibliographiques
<b>Niveau de confiance 3 :</b>	aucun retour terrain significatif + données bibliographiques désuètes...

sateurs primaires d'agents chimiques CMR. Un secteur d'activité est qualifié d'utilisateur primaire lorsqu'il utilise, comme matière première, un agent chimique CMR pour synthétiser un autre agent chimique (non classé CMR) ou élaborer un produit de plus grande diffusion : par exemple, de la peinture. Dans ce cas, les fabricants de peinture ont été questionnés alors que les utilisateurs de peinture ne l'ont pas été.

## ANALYSE DES DONNÉES

Les informations collectées pour chaque agent chimique CMR et par secteur d'activité ont ensuite été analysées et extrapolées en fonction de données économiques ou d'emploi.

Chaque estimation des quantités consommées a été caractérisée par un indice de confiance variant de 1 à 3 (cf. Figure 2).

## RÉSULTATS

## AGENTS CHIMIQUES CMR

La consommation globale d'agents chimiques CMR étudiés durant cette enquête a été estimée pour l'année 2005 à 4,8 millions de tonnes. La part prépondérante (83 %) de cette consommation est corrélée à l'utilisation d'agents chimiques CMR appartenant à trois grandes familles de dérivés :

- les halogénés chlorés (37, 7 %),
- les composés aromatiques (23, 3 %),
- les composés aliphatiques (22, 2 %).

La majorité (74 %) des estimations de consommation a été caractérisée avec un niveau de confiance 1 (cf. Figure 3). Sur les 324 CMR étudiés, la consommation a été estimée comme nulle voire très faible pour 168. Pour ces agents chimiques CMR plus ou peu utilisés, la qualité de l'estimation est classée en niveau de confiance maximal pour 130 d'entre eux, et en niveau minimal pour seulement trois substances (cf. Figure 4). Suivant les entretiens menés avec différents experts, cette situation est probablement liée à la déclaration de produits déjà peu utilisés lors de la réalisation de l'inventaire des substances et produits

chimiques utilisés dans l'Union européenne (EINECS) entre le 1<sup>er</sup> janvier 1971 et le 18 septembre 1981.

La consommation de 10 agents chimiques CMR est supérieure à 100 000 tonnes/an. L'agent chimique CMR le plus utilisé est le 1,2-dichloroéthane avec une consommation annuelle de 1,5 million de tonnes, principalement mis en œuvre dans la fabrication du chlorure de vinyle dont la consommation en 2005 était proche de 1 million de tonnes.

Le benzène, hors produits pétroliers, se place lui en troisième position avec une consommation annuelle de 715 000 tonnes (cf. *Tableau II*).

### LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS CHLORÉS

Concernant les halogénés chlorés, 22 substances chimiques ont été analysées.

La consommation annuelle de onze de ces agents chimiques CMR varie de 1 000 à 1 600 000 tonnes.

■ **le 1,2-dichloroéthane (C<sub>2</sub>)**, avec un volume de 1 600 000 tonnes, utilisé principalement dans la synthèse de chlorure de vinyle monomère avec, au global, plus de 5 600 salariés potentiellement exposés dont 3 600 dans le secteur de la fabrication de médicaments. Certaines entreprises de chimie organique ont entrepris le remplacement du 1,2-dichloroéthane depuis plusieurs années ;

■ **le chlorure de vinyle (C<sub>1</sub>)**, avec un volume de 1 000 000 tonnes, utilisé comme monomère dans la fabrication de PVC avec, au global, près de 1 300 salariés potentiellement exposés principalement lors de la production de PVC ;

■ **le chlorométhane (C<sub>3</sub>)**, avec un volume de 120 000 tonnes, utilisé dans la synthèse de méthylchlorosilane, d'éthers de cellulose (méthylcellulose) utilisés dans les colles et les peintures, avec, au global, plus de 620 salariés potentiellement exposés dont les producteurs ;

■ **le 1,1-dichloroéthylène (C<sub>3</sub>)** est uniquement utilisé dans le secteur de la fabrication d'autres produits chimiques organiques de base, à hauteur de 50 000 tonnes comme intermédiaire captif dans la production d'hydrofluorocarbones, de chlorure de chloroacétyle et de polychlorure de vinylidène. Le nombre de salariés potentiellement exposés est inférieur à 200 ;

■ **le trichlorométhane (C<sub>2</sub>)** est très

FIGURE 3

#### Répartition des indices de confiance des estimations de consommation de CMR

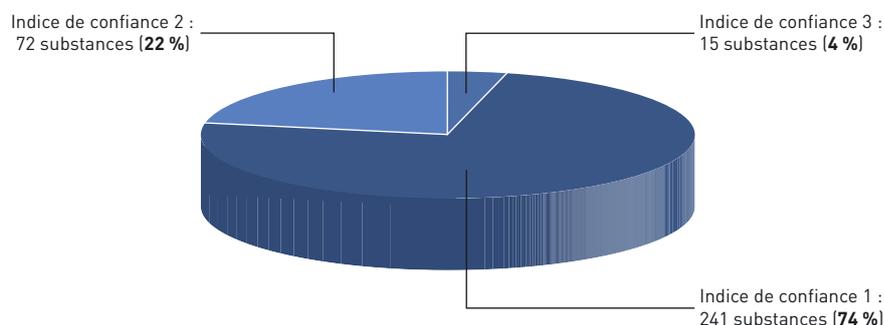
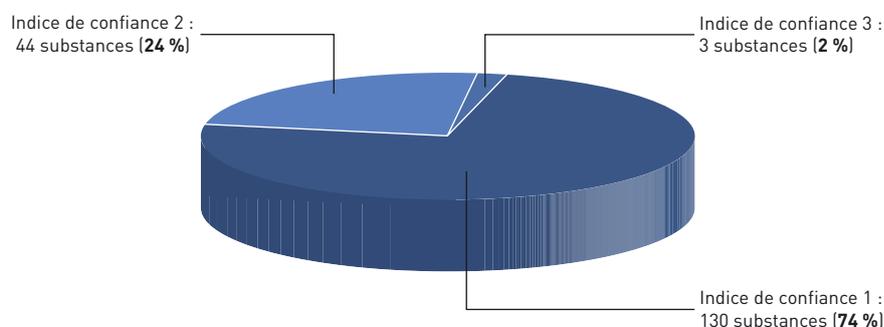


FIGURE 4

#### Indices confiance des estimations pour les agents chimiques de consommation nulle



Total : 168 substances CMR non consommées

majoritairement utilisé dans le secteur de la fabrication d'autres produits chimiques organiques de base et représente une consommation de 27 000 tonnes. Il est employé comme solvant pour la synthèse d'hydrofluorocarbones, et comme intermédiaire dans la production de fluoropolymères. Dans le secteur de l'ennoblissement textile, dans l'industrie du papier et du carton ainsi que dans la fabrication de parfums, certaines entreprises ont depuis longtemps substitué le trichlorométhane, notamment par du cyclohexane. Le nombre de salariés potentiellement exposés se monte à 10 000 dont la majorité appartient à l'industrie pharmaceutique ;

■ **le 3-chloropropène (C<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>)** est majoritairement utilisé dans le secteur de la fabrication d'autres produits chimiques organiques de base et représente une consommation de 20 000 tonnes. Il est utilisé comme intermédiaire dans la production de dérivés allyliques. Le nombre de salariés potentiellement exposés est inférieur à 1 000 ;

■ **le dichlorométhane (C<sub>2</sub>)**, avec un volume de 11 000 tonnes, est utilisé comme agent d'expansion des mousses

polyuréthanes, comme décapant, comme solvant. Il reste très employé dans l'industrie pharmaceutique. La décaféination par le dichlorométhane a été arrêtée en France ces dernières années. Au total, plus de 40 000 salariés sont potentiellement exposés, dont les producteurs et près de 10 000 salariés dans l'industrie des matières plastiques et du caoutchouc ;

■ **le tétrachloroéthylène (C<sub>3</sub>)** est majoritairement utilisé dans le secteur de l'ennoblissement textile et le nettoyage à sec avec une consommation annuelle de 12 000 tonnes. Toutes activités confondues, le nombre de salariés potentiellement exposés au perchloréthylène est probablement supérieur à 15 000 dont une grande majorité dans les pressings ;

■ **le tétrachlorure de carbone (C<sub>3</sub>)**, est majoritairement utilisé dans le secteur de la fabrication de produits chimiques organiques de base et représente une consommation de 10 000 tonnes. Il intervient également dans la synthèse d'analgésiques, 3 350 salariés sont potentiellement exposés au tétrachlorure de carbone, dont 2 700 personnes dans le secteur de la fabrication de médicaments. En raison des atteintes possibles

TABLEAU II

## Liste des 10 agents chimiques CMR les plus utilisés

N° CAS	Noms	Tonnages	Classification CMR	Principaux secteurs d'utilisation
107-06-2	1,2 Dichloroéthane	1 560 530	Carc.2	Produits chimiques organiques de base (99%)
75-01-4	Chlorure de vinyle	985 000	Carc.1	Produits chimiques organiques de base (100%)
71-43-2	Benzène	715 842	Carc.1 et Muta.2	Produits chimiques organiques de base (42%) Produits chimiques à usage industriel (33%)
106-99-0	1,3-butadiène	669 000	Carc.1 et Muta.2	Produits chimiques organiques de base (45%) Caoutchouc synthétique (55%)
630-08-0	Monoxyde de carbone	500 072	Repro.1	Produits chimiques organiques de base (100%)
75-21-8	Ethylène oxide, Oxirane	134 555	Carc.2 et Muta.2	Produits chimiques organique de base (93%) Savons et détergents (4%)
50-00-0	Formaldéhyde	126 352	Carc.3	Produits chimiques organiques de base (49%) Produits agrochimiques (32%) Produits chimiques à usage industriel (8%)
74-87-3	Chlorométhane	120 870	Carc.3	Produits chimiques organiques de base (99%)
108-95-2	Phénol	119 696	Muta.3	Produits chimiques organiques de base (43%); Produits chimiques à usage industriel (43%); Matières plastiques de base (10%)
108-88-3	Toluène	114 967	Repro.3	Imprimerie de journaux (87%); Caoutchouc synthétique (6%) Peintures et Vernis (3%)

à la couche d'ozone, les utilisations industrielles du tétrachlorure de carbone sont limitées à celles figurant dans l'annexe du règlement CE N° 2077/2004 [13];

■ **le trichloroéthylène (C2, M3)** est principalement utilisé comme solvant de dégraissage dans le secteur de la métallurgie avec une consommation annuelle de 3 900 tonnes. 11 900 salariés sont potentiellement exposés au trichloroéthylène, dont 5 700 personnes dans le secteur de la fabrication d'articles en caoutchouc ou en matières plastiques;

■ **l'épichlorhydrine (C2)** est majoritairement utilisée dans le secteur de la fabrication de produits chimiques à usage industriel et représente une consommation de 1 100 tonnes. L'épichlorhydrine est principalement employée comme réactif dans la synthèse de polyéthers polyols dédiés aux mousses de polyuréthane ignifugées, utilisées dans le secteur du bâtiment. 5 500 salariés sont potentiellement exposés à l'épichlorhydrine, dont 3 100 personnes dans le secteur de la fabrication de produits chimiques organiques de base.

Les consommations de paraffines

chlorées (C3), de 1,2,3-trichloropropane (C2, R2) et de 1,3-dichloro-2-propanol (C2) sont inférieures à 75 tonnes par an.

Pour les autres dérivés chlorés étudiés, la consommation est estimée comme très faible voire nulle. Pour ce genre de substances, il existe probablement une consommation comprise entre quelques grammes et quelques kilogrammes ne serait-ce que comme substance de référence pour des analyses chimiques. La liste de ces substances CMR figure dans le [Tableau III](#).

### LES COMPOSÉS AROMATIQUES

Concernant les composés aromatiques, 34 substances chimiques ont été analysées.

Dix-sept sont véritablement consommées avec un volume annuel supérieur à 10 tonnes, les principales étant :

■ **le benzène (C1, M2)**, avec un volume de plus de 700 000 tonnes, hors produits pétroliers, est principalement utilisé

comme solvant et réactif de synthèse pour la production de styrène, de cumène nécessaire à la production de phénol, de cyclohexane, de nitrobenzène... Les secteurs les plus concernés sont ceux de la chimie organique et de la pharmacie. Plus de 35 500 salariés seraient potentiellement exposés au benzène. Le benzène a été en partie substitué dans l'industrie d'extraction des huiles essentielles par du n-hexane ou par du toluène lors de la synthèse de polymères comme le polybutadiène ;

■ **le toluène (R3)**, avec un volume de plus de 115 000 tonnes, est majoritairement utilisé comme solvant pour les encres d'imprimerie (offset) et dans la synthèse de polymères. Suite au classement en catégorie reprotoxique 3, certaines sociétés de production de peintures et de produits agrochimiques ont arrêté l'emploi du toluène dans leurs formulations. 13 500 salariés sont potentiellement exposés au toluène ;

■ **le 2,4 et 2,6-dinitrotoluène (C2, M3, R3)**, avec un volume de plus de 100 000 tonnes, est utilisé dans la synthèse du toluylène diisocyanate (TDI) avec moins de 200 salariés potentiellement exposés ;

■ **le phtalate de bis(2-éthylhexyle) ou DEHP (R2)**, avec un volume de plus de 22 000 tonnes, est utilisé comme plastifiant de résines avec, au global, 2 000 salariés potentiellement exposés dans les secteurs de la fabrication des matières plastiques, colles et gélatines ;

■ **le phénol (M3)** est principalement employé pour la fabrication de produits chimiques avec une consommation annuelle de 120 000 tonnes et plus de 4 000 salariés potentiellement exposés ;

■ **l'hydroquinone (C3, M3)**, dont la consommation est estimée à 1 500 tonnes/an, est utilisée comme inhibiteur de polymérisation des monomères acryliques et vinyliques, comme anti-oxydant et anti-ozonant. 7 000 salariés sont potentiellement exposés.

Pour la moitié des autres dérivés aromatiques, la consommation annuelle a été estimée comme très faible voire nulle (*cf. Tableau IV*).

### LES COMPOSÉS ALIPHATIQUES

Cette famille regroupe divers composés aliphatiques tels que des acides organiques, des hydrocarbures saturés ou insaturés, des aldéhydes, des éthers... Au total, 38 agents chimiques CMR ont été étudiés.

TABLEAU III

## Liste des dérivés halogénés chlorés avec une consommation estimée très faible voire nulle

N° CAS	Nom	Tonnage consommé	Secteurs utilisateurs	HPV/LPV (liste OCDE mise à jour 2004)	Indice de confiance
126-99-8	Chloroprène	Consommation de 40 000 tonnes qui a priori va devenir nulle.	Le chloroprène est principalement dédié à la production du polychloroprène (néoprène). La seule usine productrice en France est en train de fermer.	HPV Carc. Cat. 2 ; R45	1
2431-50-7	2,3,4-trichlorobut-1-ène		Cette substance est utilisée majoritairement pour la production de chloroprène (cf chloroprène).	HPV Carc. Cat. 3 ; R40	1
764-41-0	1,4-dichlorobut-2-ène		Cette substance est utilisée majoritairement pour la production de chloroprène (cf chloroprène).	HPV Carc. Cat. 2 ; R45	2
107-30-2	Oxyde de chlorométhyle et de méthyle		Substance utilisée uniquement en recherche.	- Carc. Cat. 2 ; R45	1
79-00-5	1,1,2-trichloroéthane	0.03 tonnes	Cette substance est un sous-produit de processus de chloration. Un faible volume a été retrouvé dans le secteur de la fabrication de produits pharmaceutiques de base [24.4A].	HPV Carc. Cat. 3 ; R40	1
75-00-3	Chloroéthane	Aucune remontée terrain n'a permis de confirmer de consommation, celle-ci devrait être faible mais pas forcément nulle. La seule application envisagée est la fabrication de fibres d'éthyl cellulose mais à des faibles volumes.		Carc. Cat. 3 ; R40	1
111-44-4	Ether de bis (2-chloroéthyle)	Solvant multi-usage non identifié lors de l'étude solvant ni par les remontées terrain, donc qui n'est a priori plus utilisé.		LPV Carc. Cat. 3 ; R40	1
542-88-1	Oxybis(chlorométhane)	Cette substance serait utilisée comme agent de réticulation dans la cellulose et comme intermédiaire de production du styrène et autres polymères. Or, le BCME n'est plus vendu aux États-Unis et aucune remontée terrain n'a permis de confirmer sa consommation.		- Carc. Cat. 1 ; R45	2

Dans cette famille, neuf agents chimiques CMR sont consommés en quantité annuelle supérieure à 1 000 tonnes/an.

■ **le 1,3 butadiène (C1, M2)** dont la consommation annuelle est de 670 000 tonnes. Il est principalement employé pour la fabrication de caoutchoucs synthétiques tels que le SBR (Styrene-Butadiene Rubber) et la synthèse de l'hexaméthylène diamine nécessaire à la production de Nylon®. Dans les secteurs de la fabrication de caoutchouc et de la production de 1,3-butadiène, 2 200 salariés seraient potentiellement exposés ;

■ **l'oxyde d'éthylène (C2, M2)**, dont la consommation annuelle atteint 135 000 tonnes. Il intervient dans la fabrication de l'éthylène glycol, de surfactants non ioniques, d'agents stérilisants, de détergents... Dans les secteurs de la chimie, pharmacie, fabrication de détergents, savons... 1 300 salariés sont potentiellement exposés ;

■ **l'oxyde de propylène (C2, M2)**, avec une consommation annuelle de 75 000 tonnes, est principalement utilisé comme matière première pour la production de polyols, polyéthers et polyesters. 600 sala-

riés seraient potentiellement exposés à cet agent CMR dans le secteur de la chimie ;

■ **le formaldéhyde (C3)**, avec une consommation estimée de 125 000 tonnes par an, est utilisé dans un grand nombre de secteurs d'activité : fabrication de panneaux de bois, pharmacie, chimie, textiles, cuirs... Il sert à élaborer des résines thermodurcissables, des désinfectants, des conservateurs... Dans ces secteurs, 42 000 salariés, hors secteur santé (hôpitaux, laboratoires d'anatomopathologie...) sont potentiellement exposés au formaldéhyde dont plus de 12 000 dans le secteur de l'industrie pharmaceutique. La substitution du formaldéhyde a été engagée, il est remplacé par des benzoates notamment dans les biocides ;

■ **l'acétaldéhyde (C3)** : avec une consommation annuelle de 85 000 tonnes, cet agent chimique est employé pour la production d'acide acétique, d'esters ou de pyridine. Son utilisation est en baisse, notamment dans le secteur de la fabrication des huiles essentielles. 8 500 salariés seraient potentiellement exposés à cet agent chimique dont une majorité dans le

secteur de la fabrication de médicaments ;

■ **le glyoxal (M3)**, avec une consommation annuelle de 31 000 tonnes, est employé comme biocide, agent désinfectant, intermédiaire de synthèse... Il est en cours de substitution, notamment dans le secteur de la fabrication des savons, détergents et produits d'entretien. 6 000 salariés sont potentiellement exposés notamment dans le secteur de la fabrication des produits agrochimiques ;

■ **le n-hexane (R3)**, est principalement utilisé comme solvant de polymérisation des caoutchoucs synthétiques à base de butadiène où il a remplacé le benzène. Il intervient comme agent d'extraction lors de l'élaboration d'huiles essentielles et comme solvant de procédé dans l'industrie pharmaceutique. Sa consommation annuelle est estimée à 3 400 tonnes pour une population potentiellement exposée de 15 000 salariés ;

■ **le 2-furaldéhyde (C3)**, avec une consommation annuelle de 2 300 tonnes et moins de 1 000 salariés potentiellement exposés, intervient en tant que matière première dans la synthèse de nombreuses molécules organiques ;

TABLEAU IV

## Liste des dérivés aromatiques avec une consommation estimée très faible voire nulle

N° CAS	Nom	Raisons justifiant la "non" utilisation	HPV/LPV (liste OCDE mise à jour 2004)	Indice de confiance
92-93-3	4-nitrobiphényle	Cette substance n'est autorisée en France qu'à des fins de recherche (essais et analyses scientifiques).	- Carc. Cat. 2 ; R45	1
602-01-7	2,3-dinitrotoluène	Ces substances sont des isomères minoritaires du dinitrotoluène (qui compte 6 isomères). Les deux majoritaires étant le 2,4 et le 2,6-dinitrotoluène. Confère DNT.	- Carc. Cat. 2 ; R45 Muta. Cat. 3 ; R68 Repr. Cat. 3 ; R62	1
619-15-8	2,5-dinitrotoluène		- Carc. Cat. 2 ; R45 Muta. Cat. 3 ; R68 Repr. Cat. 3 ; R62	1
610-39-9	3,4-dinitrotoluène		- Carc. Cat. 2 ; R45 Muta. Cat. 3 ; R68 Repr. Cat. 3 ; R62	1
618-85-9	3,5-dinitrotoluène		- Carc. Cat. 2 ; R45 Muta. Cat. 3 ; R68 Repr. Cat. 3 ; R62	1
98-95-3	nitrobenzène	95 % du nitrobenzène est utilisé pour la production d'aniline (dédiée à la production MDI). L'essentiel de la production et de la consommation de nitrobenzène se trouve pour l'Europe en Belgique et Allemagne.	HPV Carc. Cat. 3 ; R40 Repr. Cat. 3 ; R62	2
91-23-6	2-nitroanisole, (methoxy 2- nitrobenzène)	Cette substance est utilisée pour la production d'intermédiaires de synthèse de la o-anisidine et o-dianisidine. Aucune information de consommation n'est remontée du terrain, la consommation en France est a priori nulle.	HPV Carc. Cat. 3 ; R40 Repr. Cat. 3 ; R62	1
122-60-1	Oxyde de 2,3-époxypropyle et de phényle	Cette substance est un diluant pour résines époxy qui n'est a priori plus utilisée. Les remontées terrain n'ont pas mis en évidence de consommation.	LPV Carc. Cat. 2 ; R45 Muta. Cat. 3 ; R68	2
605-50-5 84-777-06-0 131-18-0	Phtalate de diisopentyle	Ces substances font partie des pentyloxy phtalates, qui ne sont a priori plus utilisés en quantité significative par rapport aux phtalates de dibutyle et de dioctyle. La consommation en France est a priori nulle ou très faible.	LPV Repr. Cat. 2 ; R60-61	1
581-89-5	2-nitronaphtalène	Cette substance n'est ni LPV ni HPV dans ESIS et n'est pas recensée dans Toxnet. En tant que nitroarène, le 2-nitronaphtalène est retrouvé dans les émissions de combustion et dans les émissions de véhicules diesel, plus particulièrement (NTP NIEHS 11th ROC). Il serait aussi formé comme produit secondaire de la synthèse de 1-nitronaphtalène à partir de naphthalène. La consommation est a priori nulle.	- Carc. Cat. 2 ; R45	1
99-55-8	5-nitro-o-toluidine	Aucun producteur n'a été identifié en France. Cette substance a pour seule utilisation la fabrication de colorants et pigments azoïques couverts par la directive 2002/761/CE sur les colorants azoïques. La consommation est donc nulle en France.	LPV Carc. Cat. 3 ; R40	1
51085-52-0	Chlorure de 5-nitro- toluidinium		- Carc. Cat. 3 ; R40	
EC : 405-030-1	hydrazine bis(3-carboxy-4- hydroxybenzensulfonate)	Aucune quantité de consommation n'a été remontée ni du terrain ni des producteurs, et la bibliographie ne met en évidence aucune utilisation.	NA Carc. Cat. 2 ; R45	1
94-59-7	5-allyl-1,3-benzodioxole Safrole	Ce composé est classé LPV dans ESIS et n'est plus utilisé aux États-Unis depuis 1960. Il est couvert par l'arrêté du 7 août modifié qui interdit son utilisation dans les produits à destination du public. De plus les imports, exports et production sont nuls. La consommation en France est nulle.	LPV Carc. Cat. 2 ; R45 Muta. Cat. 3 ; R68	1

■ l'acide 2-éthylhexanoïque (C<sub>3</sub>) entre dans la composition de siccatifs pour peintures, laques (sel de cobalt par exemple), d'émulsifiants... La consommation annuelle est de 1 600 tonnes alors que le nombre de salariés potentiellement exposés est inférieur à 1 000.

La consommation des éthers de glycol éthyléniques classés toxiques pour la reproduction de catégorie 2 est aujourd'hui très faible est inférieure à quelques tonnes/an comme l'acétate de 2-éthoxyéthyle encore très employé à la fin des années 80 [14] dans les encres

d'imprimerie, les peintures... Le remplacement de ce type de composé est très engagé et la baisse de consommation constatée lors de l'étude sur la consommation des solvants en 2004 se confirme [15].

La consommation annuelle des autres composés aliphatiques a été estimée comme négligeable voire nulle (cf. *Tableau V*).

## LES AUTRES AGENTS CHIMIQUES CMR

En dehors de ces trois grandes familles, des informations ont été collectées pour des agents chimiques CMR appartenant à diverses catégories : isocyanates, oxyde de carbone, métaux et dérivés, phytosanitaires, amines aromatiques, chromates, colorants...

Cet ensemble de composés CMR représentent une consommation annuelle d'environ 800 000 tonnes. Le monoxyde de carbone, classé reprotoxique de catégorie 1 et utilisé dans la synthèse de produits chimiques organiques, représente à lui seul une consommation annuelle de 500 000 tonnes. Cette estimation ne tient pas compte des émissions fugitives de monoxyde de carbone, provenant de l'utilisation de matières combustibles et évaluées à 6 millions de tonnes en 2004 [16]. Pour les amines aromatiques, 51 substances ont été étudiées. Le diaminitoluène représente le plus gros tonnage avec 100 000 tonnes utilisées pour la fabrication du toluylène diisocyanate. L'ortho-toluidine est encore employée pour la synthèse d'accélérateur de vulcanisation du caoutchouc à raison de 500 tonnes/an. La MOCA (4,4'-méthylène bis(2-chloroaniline)) et la xylydine sont employées respectivement dans la fabrication d'élastomères et de produits pharmaceutiques. Les dérivés de la benzidine ne sont plus utilisés en France depuis la fin des années 80.

Pour les produits phytosanitaires, l'amtrole, l'isoproturon et le chlorotoloron sont les plus employés avec des consommations annuelles supérieures à 1 000 tonnes. Malgré une réglementation interdisant l'utilisation du dinoterbe en France [17], celui-ci intervient encore dans la formulation de certains herbicides. Certains chromates sont employés pour la fabrication de pigments et colorants en quantités généralement inférieures à 2 000 tonnes/an. Les dérivés métalliques du nickel, cadmium, plomb, béryllium... sont encore présents dans de nombreuses applications en quantités variables généralement inférieures à 1 000 tonnes/an.

## LES PRODUITS PÉTROLIERS CANCÉROGÈNES ET MUTAGÈNES

Les dérivés complexes du pétrole et du charbon constituent un ensemble de plus de 650 substances classées CMR en fonction de leur teneur en :

- benzène (si plus de 0,1 % en poids),
- 1,3 - Butadiène (si plus de 0,1 % en poids),
- benzo(a)pyrène (si plus de 0,005 % en poids),
- partie extractible par le DMSO supérieure à 3 %.

Cette étude visait à identifier les produits complexes pétroliers classés CMR susceptibles d'engendrer une exposition professionnelle au sein même des sites de production mais également lors de l'utilisation des produits commerciaux.

En 2004, la France a raffiné environ 87 millions de tonnes de pétrole brut destiné essentiellement à la production de combustibles. Le pétrole brut raffiné est destiné à deux utilisations : 90 % comme carburant et bitumes et 10 % comme matière première pour la pétrochimie.

Les agents CMR sont présents dans l'ensemble des installations de raffinage. Selon la nature du pétrole brut traité, il comporte en moyenne 1 % de benzène et entre 5 et 10 % d'hexane. Ces composés se retrouvent alors dans les premières étapes du raffinage. Quasiment toutes les installations contiennent des substances CMR, dans la mesure où il y a toujours plus de 0,1 % de benzène dans les flux. Le benzène et le butadiène sont concentrés dans les unités de reformage catalytique et de craquage catalytique. L'unité de reformage catalytique est la plus susceptible de produire du benzène, en fonction des conditions de fonctionnement. Le 1,3-butadiène est concentré au niveau du craquage catalytique.

Il y avait 13 raffineries en France métropolitaine au début de l'année 2005, soit une capacité totale de raffinage de 97,9 Mt/an. Elles se situent principalement en Vallée de Seine (39,4 Mt), Méditerranée Rhône (35,5 Mt), Atlantique (11,3 Mt), Nord (7,7 Mt), Alsace (4 Mt).

Le vapocraquage et le reformage catalytique sont les principaux procédés permettant la production de 1,3 butadiène et de dérivés benzéniques, composés de base de la pétrochimie. En sortie de

vapocraquage, et en fonction de la charge traitée (naptha, gazole ou gaz) la concentration en 1,3-butadiène ou benzène varie entre 2 et 6 % de la coupe. La France compte huit sites de vapocraquage dont la capacité de traitement varie de 75 000 t/an à 750 000 t/an.

Les spécifications réglementaires imposent des concentrations limites en agents CMR pour certaines coupes pétrolières commercialisées (cf. *Tableau VI*). Ces spécifications, mises à part celles indiquées pour les combustibles d'appareils de chauffages mobiles, admettent des concentrations en benzène et 1,3 butadiène supérieures à celles admises dans des formulations à usage professionnel. Le toluène et le n-hexane sont présents, notamment dans les essences et ils ne font l'objet d'aucune limitation. La concentration du toluène est généralement de 10 % dans les essences.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont présents dans les coupes lourdes et dans les bitumes, dans lesquels leur concentration n'est pas connue.

Les concentrations en HAP ne font pas l'objet d'un contrôle spécifique car les industriels estiment que la mise en œuvre des produits bitumineux dans des conditions normales ne présente pas de risque particulier.

Sur les sites de raffinage et de pétrochimie, 8 700 salariés sont potentiellement exposés à ces diverses coupes pétrolières contenant des agents chimiques CMR. Cette estimation prend en compte le personnel d'exploitation de ces établissements ainsi que les intervenants extérieurs impliqués dans les travaux de maintenance. Il convient d'y rajouter tous les salariés potentiellement exposés aux produits pétroliers dans diverses activités : transport de carburants, garagistes, entretien d'appareils de distribution de carburants, centrale d'enrobés, application de produits bitumineux...

## LES PROCÉDÉS CANCÉROGÈNES

Les arrêtés du 5 janvier 1993 et du 18 septembre 2000 définissent la liste des procédés cancérigènes au sens du deuxième alinéa de l'article R. 231-56 du code du travail.

En 2005, les procédés cancérigènes ainsi définis étaient les suivants :

TABLEAU V

## Liste des dérivés aliphatiques avec une consommation estimée très faible voire nulle

N° CAS	Nom	Raisons justifiant la "non" utilisation	HPV/LPV (liste OCDE mise à jour 2004)	Indice de confiance
534-52-1	DNOC 4,6-dinitro-o-crésol	La consommation mondiale de ce produit était de 100 à 200 tonnes pour l'application phytosanitaire et de 400 à 500 tonnes comme inhibiteur de polymérisation. Le DNOC fait partie du groupe des produits phytopharmaceutiques figurant sur la liste de substances actives interdites par l'union européenne depuis 1999 (directive 1999/164/EC).	LPV Muta. Cat. 3 ; R68	1
104-91-6	4-nitrosophénol	L'utilisation principalement revendiquée est la synthèse d'hydroquinone, qui n'est a priori pas produite en France et qui peut être produite à partir de p-diisopropyl benzène. La consommation en France est donc nulle.	LPV Muta. Cat. 3 ; R68	1
117-82-8	phtalate de bis(2-méthoxyéthyle)	Ce phtalate est principalement utilisé comme plastifiant de l'acetate de cellulose. Or les entretiens terrain ont mis en évidence une substitution de cette substance par la triacétine.	LPV Repr. Cat. 2 ; R61 Repr. Cat. 3 ; R62	1
602-87-9	5-nitroacenaphthène	Cette substance n'est ni LPV ni HPV dans ESIS et n'est pas recensée dans Toxnet. Elle a été utilisée au Japon comme intermédiaire pour la préparation de colorants fluorescents et de colorants papier, et n'a jamais été utilisée aux Etats-Unis. Etant un HAP nitré, cette substance se retrouve dans les fumées de diesel mais la consommation en France est nulle.	- Carc. Cat. 2 ; R45	1
85136-74-9	6-hydroxy-1-[3-isopropoxypropyl]-4-méthyl-2-oxo-5-[4-(phenylazo)phenylazo]-1,2-dihydro-3-pyridinecarbonitrile	Cette substance est interdite d'utilisation dans les produits cosmétiques par la directive 2004/93/EC. De plus cette substance n'a jamais été recensée par ELINCS. La consommation en France est nulle.	- Carc. Cat. 2 ; R45	1
87-66-1	pyrogallol 1,2,3-benzènetriol	Le pyrogallol a été utilisé comme agent de développement en photographie, agent mordant de la laine et du cuir, dans la fabrication de colorants, teinture pour fourrures et cheveux, absorption de l'oxygène dans l'analyse des gaz, comme réactif de l'antimoine et du bismuth. Néanmoins, le Pyrogallol n'est plus utilisé et aucune remontée terrain n'a mis en évidence de volumes de consommation.	LPV Muta. Cat. 3 ; R68	1
108225-03-2	[6-(4-hydroxy-3-[2-méthoxyphenylazo]-2-sulfonato-7-naphthylamino)-1,3,5-triazin-2,4-diy]bis[[amino-1-méthylethyl]ammonium] formate	Cette substance n'est répertoriée ni dans EINECS (donc jamais inventoriée dans les commercialisations en Europe entre 1971 et 1981) ni dans ELINCS (produits industriels répertoriés après 1981). La consommation en France est donc nulle.	- Carc. Cat. 2 ; R45	1
109-86-4	2-méthoxyéthanol (EGME)	Une politique active de substitution des éthers de glycol toxiques pour la reproduction a été mise en oeuvre. Elle a permis de ramener leurs utilisations à des niveaux très faibles. De nombreux producteurs ont abandonné leur fabrication.	HPV Repr. Cat. 2 ; R60-61	1
110-80-5	2-éthoxyéthanol	Une politique active de substitution des éthers de glycol toxiques pour la reproduction a été mise en oeuvre. Elle a permis de ramener leurs utilisations à des niveaux très faibles. De nombreux producteurs ont abandonné leur fabrication.	HPV Repr. Cat. 2 ; R60-61	1
111-96-6	Oxyde de bis(2-méthoxyéthyle) (DEGME)	Le Diéthylène Glycol Diméthyl Ether (DEGDME) appartient à la famille des éthers de glycol et il n'est plus produit en France comme 8 autres éthers aussi classés « toxique pour la reproduction » de catégorie 2.	HPV Repr. Cat. 2 ; R60-61	1
1464-53-5	1,3-butadiène diépoxyde	Le 1,3-butadiène diépoxyde n'est plus produit commercialement États-unis. Il serait utilisé éventuellement en recherche développement en France	- Carc. Cat. 2 ; R45 Muta. Cat. 2 ; R46	1
106-92-3	Oxyde d'allyle et de 2,3-époxypropyle	Cette substance est susceptible d'être consommée mais ni les retours terrain ni la littérature ne mettent en évidence une consommation.	LPV Carc. Cat. 3 ; R40 Muta. Cat. 3 ; R68 Repr. Cat. 3 ; R62	1
2426-08-6	Oxyde de butyle et de 2,3-époxypropyle	Diluant utilisé pour la synthèse de bisphénol A qui ne se fait pas en France. De plus, pas de remontées terrain	LPV Carc. Cat. 3 ; R40 Muta. Cat. 3 ; R68	2

TABLEAU V

## Liste des dérivés aliphatiques avec une consommation estimée très faible voire nulle

N° CAS	Nom	Raisons justifiant la "non" utilisation	HPV/LPV (liste OCDE mise à jour 2004)	Indice de confiance
57044-25-4	(R)-2,3-époxypropan-1-ol	Pas d'application revendiquée dans la littérature à l'exception de la synthèse chirale, pas de remontées terrain. La directive 2003/36/EC du parlement européen du 26 mai 2003 indique que ce composé et les préparations le contenant ne peuvent être dédiées à une utilisation générale du public. Sinon, utilisation difficile à trouver : synthèse de médicaments chiraux	- Carc. Cat. 2 ; R45 Muta. Cat. 3 ; R68 Repr. Cat. 2 ; R60	2
110-49-6	Acétate de 2-méthoxyéthyle	Cette substance n'est a priori plus utilisée en volume significatif d'après la littérature et les remontées terrain.	LPV Repr. Cat. 2 ; R60-61	1
107-20-0	chloroacetaldehyde	Il existe de faibles volumes utilisés en recherche	LPV Carc. Cat. 3 ; R40	1
4170-30-3	Crotonaldéhyde	Le crotonaldéhyde peut exister comme isomère Trans ou Cis, c'est la raison pour la quelle il y a deux numéros CAS. 95 % du crotonaldéhyde commercial est sous la forme Trans. Aucune occurrence n'est ressortie du terrain.	HPV Muta. Cat. 3 ; R68	2
123-73-9	(E)-crotonaldéhyde			
110-49-6	Acétate de 2-méthoxyéthyle	Cette substance n'est a priori plus utilisée en volume significatif d'après la littérature et les remontées terrain.	LPV Repr. Cat. 2 ; R60-61	1
81-81-2 [1] 5543-57-7 [2] 5543-58-8 [3]	warfarine [1] [S]-4-hydroxy-3-(3-oxo-1-phenylbutyl)-2-benzopyrone [2] [R]-4-hydroxy-3-(3-oxo-1-phenylbutyl)-2-benzopyrone [3]	Substance rodenticide de première génération, qui n'est plus utilisée a priori.	- Repr. Cat. 1 ; R61	1

- fabrication d'auramine ;
- travaux exposant aux hydrocarbures polycycliques aromatiques présents dans la suie, le goudron, la poix, la fumée ou la poussière de houille ;
- travaux exposant aux poussières fumées ou brouillards produits lors du grillage et l'électroraffinage des matras de nickel ;
- procédé à l'acide fort dans la fabrication de l'alcool isopropylique ;
- travaux exposant aux poussières de bois inhalables.

L'arrêté du 13 juillet 2006 est venu compléter cette liste en y ajoutant les « travaux exposant au formaldéhyde ». Les dispositions de cet arrêté entreront en vigueur au 1<sup>er</sup> Janvier 2007.

Lors de cette étude, des informations ont été collectées sur trois procédés pour lesquels il y avait un manque avéré d'informations récentes : auramine, nickel et isopropanol.

### La fabrication d'auramine

Le procédé de fabrication d'auramine a été classé dans la catégorie des circonstances d'exposition cancérogènes pour l'homme - Groupe I en 1971 en raison du risque important d'induire des cancers de la vessie chez les salariés exposés. Le procédé de fabrication de l'auramine ainsi classé nécessitait la mise en œuvre de plusieurs agents cancérogènes. La fabrication de l'auramine (N° CAS 492-80-8) ou de son chlorhydrate (N° CAS 2465-27-2) s'opérait par réaction de la diméthylaniline (N°CAS 121-69-7) et du formaldéhyde (N° CAS 50-00-0) afin d'obtenir une base de Michler convertie ensuite en auramine par chauffage en présence de soufre, d'acide chlorhydrique et d'ammoniac. L'auramine est utilisée dans la synthèse du colorant Solvent Yellow 34. Elle était autrefois employée comme agent antiseptique notamment sous le nom de Glauramine. L'auramine, classée comme « agent pouvant être cancérogène pour l'homme » - Groupe 2B, et son chlorhydrate ont été très utilisés pour la teinture du papier, du cuir et des textiles.

**Les informations collectées lors de cette enquête indiquent qu'aucun site de production d'auramine n'existe en France.**

Par contre, les colorants à base d'auramine (Solvent Yellow 34 ou Basic Yellow 2) sont toujours fabriqués à l'étranger, notamment en Inde et en Chine. Le colorant Solvent Yellow 34 est employé pour la fabrication du papier carbone et la coloration des encres de stylo à bille, des huiles, des graisses et des laques à l'alcool. Le colorant Direct Yellow 2 est utilisé pour la teinture des textiles : laine, coton, soie, nylon...

Compte tenu de la réglementation, et notamment le décret 2003-866 du 9/09/2003 [19], il est peu probable que ces colorants soient employés en France pour teindre des textiles. La norme NF Environnement [20] proscrit, par ailleurs, l'utilisation de produits (encres, papier...) contenant de l'auramine.

L'auramine reste cependant utilisée en laboratoire d'analyses médicales (bactériologie) pour la coloration de prélèvements sur frottis destinés à l'analyse par microscopie optique.

FIGURE 5

## Fractions pétrolières produites

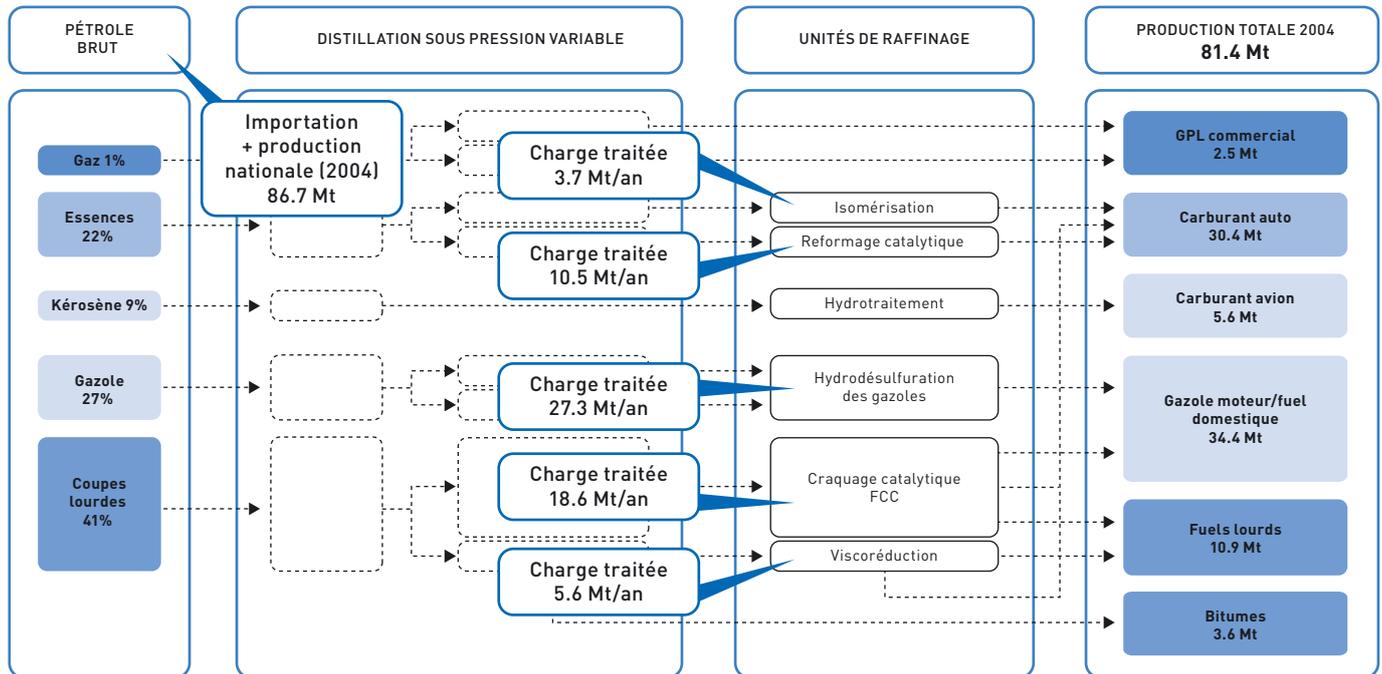


TABLEAU VI

## Concentrations autorisées en agents CMR dans différents produits commercialisés

Coupes pétrolières commercialisées	Nature des agents CMR	Concentrations limites imposées
Gaz de pétrole liquéfié (GPLc, propane et butane)	1,3-butadiène	< 0,5 % (m/m)
Carburant automobile : - Supercarburant sans plomb 98 sans soufre - Supercarburant sans plomb 95 sans soufre - Supercarburant	Benzène	< 1% (v/v)
	Hydrocarbures aromatiques	< 35 % (v/v)
	Hydrocarbures aromatiques	< 25 % (v/v)
Carburant avion : carburacteur (Jet A-1)  - Gazole sans soufre - Gazole grand froid - Gazole grand froid sans soufre	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	< 11 % (m/m)
	Benzène	< 0,1 % (m/m)
	Hydrocarbures aromatiques	< 1 % (m/m)
- Combustible liquide pour appareils mobiles de chauffage		

## La fabrication de l'isopropanol par le procédé à l'acide fort

Ce procédé de fabrication est basé sur l'hydratation indirecte du propylène par de l'acide sulfurique (cf. Figure 6).

Il a été classé cancérigène par le CIRC en raison de pathologies cancéreuses de la cavité buccale, des sinus et du larynx décelées chez des salariés travaillant sur ce type de procédé. Les agents étiologiques sont à la fois les brouillards d'acide sulfurique et le sulfate de diisopropyle (N° CAS 2973-10-6) qui est classé cancérigène de catégorie 2B par le CIRC.

En Europe, quatre sites industriels assurent la production d'isopropanol : un aux Pays-Bas, deux en Allemagne et un en France.

Le site de production français utilise le procédé de fabrication à l'acide fort pour une production annuelle d'environ 150 000 tonnes, dont 100 000 tonnes sont notamment utilisées pour la production d'acétone.

L'unité de production d'isopropanol est intégrée dans une unité plus large de production de solvants qui emploie moins de 100 salariés.

## Le grillage et l'électroraffinage des mattes de nickel

Les composés du nickel (sulfates, sulfures, oxydes...) ont été classés comme agents cancérigènes par le CIRC en 1989. Ces composés sont susceptibles d'être émis dans l'air des lieux de travail lors des opérations d'élaboration du nickel. La relation

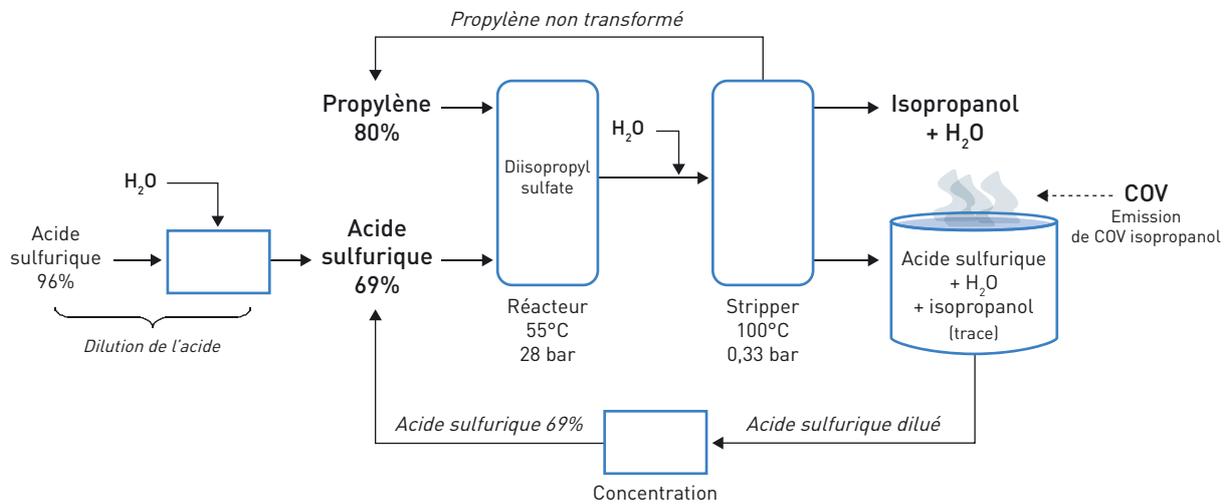
entre l'apparition de cancers pulmonaires ou des sinus et l'exposition à des composés insolubles du nickel ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$  et  $\text{NiO}$ ) a été mise en évidence lors d'études épidémiologiques concernant des travailleurs de cette industrie.

Les minerais de nickel sont essentiellement extraits en Nouvelle-Calédonie où ils subissent une première

FIGURE 6

Schéma de fabrication de l'isopropanol par le procédé à l'acide fort

Procédé utilisé : hydratation indirecte du propylène



phase de traitement visant à produire du ferronickel et des mattes de nickel. Cette seule usine assure, à partir de garnièrite (phyllo silicate) contenant 2 à 3 % de nickel, la production des 44 000 tonnes de ferronickel commercialisées aux aciéries et des 11 000 tonnes de mattes de nickel expédiées et transformées en France dans un site unique.

L'étape concernant la transformation du ferronickel en mattes est délicate et constitue la source d'une exposition aux oxydes de nickel et au sous-sulfure de nickel (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) classés cancérigènes pour l'homme par le CIRC.

Sur ce site, le nombre de salariés employés dans cette unité de production se monte à moins de 100 personnes, en y intégrant le personnel de maintenance.

Les mattes de nickel sont ensuite expédiées en France pour subir un électroraffinage. Depuis 1978, le grillage des mattes de nickel, source d'une exposition importante aux oxydes et sulfures de nickel, a été supprimé. Il a été remplacé par un procédé dont la première étape consiste à broyer les mattes de nickel ; le broyat est ensuite lixivié par une solution de chlorure ferrique en présence de chlore. La solution de lixiviation subit ensuite une phase de purification visant à éliminer le fer par extraction avec du tributylphosphate (N° CAS : 126-73-8) en solution dans des solvants pétroliers. La phase minérale est récupérée pour subir une électrolyse

qui permettra de produire des cathodes en nickel de haute pureté. Ce procédé se traduit également par la production de chlorure ferrique (3 100 t/an) et de chlorure de cobalt N° CAS : 7646-79-9 ; 300 t/an) classé cancérigène de catégorie 2, mutagène de catégorie 3 et reprotoxique de catégorie 2 au niveau européen (30<sup>ème</sup> ATP). Au total, le traitement des minerais de nickel en Nouvelle-Calédonie et l'électroraffinage du nickel en France concernent deux établissements et moins de 200 salariés.

**DISCUSSION  
CONCLUSION**

Alors que les statistiques de production et du commerce extérieur ne permettent d'appréhender la consommation que de quelques agents chimiques CMR (benzène, toluène, chlorure de vinyle), cette enquête permet d'apporter des éléments chiffrés et validés pour 324 agents chimiques CMR employés en France dans le courant de l'année 2005.

Avec une consommation annuelle totale estimée à 5 millions de tonnes, seuls 10 agents chimiques CMR sont employés en quantité supérieure à 100 000 tonnes/an et certains (chlorure de vinyle, benzène) ont fait l'objet d'une

réglementation spécifique nécessitant un contrôle régulier de l'exposition professionnelle par des organismes agréés dès le début des années 80.

Plus de la moitié des agents chimiques CMR étudiés ne sont probablement plus utilisés de manière industrielle. La réglementation et la politique de substitution expliquent certainement en partie ce constat. La consommation des éthers de glycol éthyléniques a considérablement diminué et est pratiquement nulle pour plusieurs d'entre eux. Les secteurs de la chimie, de la pharmacie, de la fabrication de matières plastiques, des peintures et vernis sont les premiers consommateurs d'agents chimiques CMR utilisés comme matière première de synthèse ou comme composant de formulations destinées à un public plus large. Un grand nombre d'agents chimiques CMR, tels que, par exemple, les agents alkylants (sulfate de diéthyle, de méthyle), le chlorométhane... sont des matières premières de l'industrie chimique et n'interviennent pas dans la formulation de produits industriels destinés à un public plus large. Sur les 5 millions de tonnes recensées d'agents chimiques CMR, le secteur de la fabrication des autres produits chimiques organiques de base en consomme 3, 5 millions de tonnes contre seulement 18 000 pour le secteur de la fabrication des produits chimiques inorganiques de base. Le secteur de l'industrie pharmaceutique et des médicaments utilise une grande variété d'agents chimiques CMR en petites

quantités, moins de 10 000 tonnes au total mais la population potentiellement exposée est de plus de 100 000 salariés. Cette enquête permet d'estimer la prévalence des expositions professionnelles aux agents CMR dans les secteurs d'activité enquêtés.

L'étude a également montré la complexité des expositions professionnelles liées à la production et à l'utilisation de produits pétroliers classés CMR. Là aussi le benzène, compte tenu des quantités mises en œuvre, reste la substance la plus fréquemment rencontrée.

La prévalence des expositions lors de la mise en œuvre de procédés classés cancérigènes est inexistante dans le cas de la fabrication de l'auramine et faible pour le traitement des minerais de nickel et la fabrication de l'isopropanol.

Cette étude s'est intéressée aux substances commercialisées et à des procédés industriels bien identifiés, il faut également prendre en compte les milliers de salariés exposés aux poussières de bois et aux HAP. Le formaldéhyde, dont le classement a été révisé par le CIRC en juin 2004, représente, quant à lui, un polluant environnemental notable.

Cet inventaire contribue avec d'autres actions, telle que l'enquête SUMER [21] qui estime à 2, 5 millions les travailleurs exposés aux CMR, à améliorer la connaissance des expositions aux agents chimiques afin de mieux cibler les politiques de prévention. Pour des agents CMR de forte diffusion, des investigations complémentaires pourront être menées afin de préciser le profil d'utilisation et les populations exposées. Les résultats de cette étude seront mis à disposition, courant 2007, sous forme d'une base de données consultable sur le site internet de l'INRS.

**Remerciements :**

Mmes Armelle UNGIDOS, Juliette IMBACH, Marianne TAVARES, M. Romain DUBOC et les collaborateurs du cabinet ALCIMED.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Décret N° 2001-97 du 1<sup>er</sup> février 2001 établissant les règles particulières de prévention des risques cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction et modifiant le code du travail (deuxième partie : Décrets en Conseil d'État).

[2] Plan National Santé Environnement, Agence Française de Sécurité Environnementale, Maisons-Alfort, 275 p., juin 2004.

[3] Le Plan de Santé au Travail, <http://www.travail.gouv.fr/ses-actions/plan-sante-au-travail/454.html>  
Site consulté le 21 septembre 2006.

[4] Produits chimiques cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction. Classification réglementaire, INRS, ED 976, 2006.

[5] Évaluations Globales de la Cancérogénicité pour l'Homme. Liste de tous les agents évalués à ce jour (classement par CAS) (en anglais seulement). Centre International de Recherche sur le Cancer, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthallcas.php>  
Site consulté le 21 septembre 2006.

[6] Arrêté interministériel du 05 janvier 1993 fixant la liste des substances, préparations et procédés cancérigènes au sens du deuxième alinéa de l'article R231-6 du code du travail.

[7] Arrêté du 18 septembre 2000 complétant l'arrêté du 5 janvier 1993 fixant la liste des substances, préparations et procédés cancérigènes au sens du deuxième alinéa de l'article R. 231-56 du code du travail Décret de 2000.

[8] ESIS (European chemical Substances Information System), HPVCs (High Production Volume Chemicals) and LPVCs (Low Production Volume Chemicals), including EU Producers/Importers lists, <http://ecb.jrc.it/esis/>  
Site consulté le 21 septembre 2006.

[9] OCDE (Organisation de coopération et de développement économiques), The 2004 OECD List of High Production Volume Chemicals, <http://www.oecd.org/dataoecd/55/38/33883530.pdf>  
Site consulté le 21 septembre 2006.

[10] R. VINCENT, B. JEANDEL. COLCHIC, Occupational exposure to chemical agents database: current content and development perspectives. Appl. Occup. Environ. Hyg., 2001, 16(2), pp. 115-121.

[11] R. VINCENT, T. KAUPPINEN, J. TOIKKANEN, D. PEDERSEN, R. YOUNG, M. KOGEVINAS. CAREX, Système international d'information sur l'exposition professionnelle aux agents cancérigènes en Europe. Cahiers de Notes Documentaires de l'INRS, ND 2113-176-99, 1999, 176, pp. 49-58.

[12] Report on Carcinogens (RoC), National Toxicology Program, <http://ntp.niehs.nih.gov/index.cfm?objectid=72016262-BDB7-CEBA-FA60E922B18C2540>, site consulté le 21 septembre 2006.

[13] Règlement (CE) N° 2077/2004 de la commission du 3 décembre 2004 modifiant le règlement CE N° 2037/200 du Parlement européen et du Conseil concernant l'utilisation d'agents de fabrication.

[14] R. VINCENT. Éthers de glycol : Matrice emplois-expositions. Cahiers de Notes Documentaires, INRS, 162, 1996, pp. 5-17.

[15] J. TRIOLET. Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. Hygiène et Sécurité du Travail - Cahiers de Notes Documentaires, INRS, 199, 2005, pp. 65-97.

[16] CITEPA, Emissions dans l'air, <http://www.citepa.org/emissions/index.htm>  
Site consulté le 21 Septembre 2006.

[17] Rapport d'activité ministériel 2002 du MAPAAR, Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales ; <http://www.agriculture.gouv.fr/spip/IMG/pdf/ramo2.pdf>  
Site consulté le 21 septembre 2006.

[18] Arrêté du 13 juillet 2006 modifiant l'arrêté du 5 janvier 1993 fixant la liste des substances, préparations et procédés cancérigènes au sens du deuxième alinéa de l'article R. 231-56 du code du travail.

[19] Décret N° 2003-866 du 9 septembre 2003 relatif aux colorants azoïques dans les articles en tissu et en cuir en contact avec le corps humain.

[20] Règles de certification NF Environnement - Cahiers. <http://www.marquenf.com/download/reglements/FR/REGNF391.pdf>  
Site consulté le 21 septembre 2006.

[21] N. SANDRET, N. GUIGNON. Sumer 2003 : les expositions aux produits cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques, INRS, Documents pour le Médecin du Travail, 104, 2005, pp. 471-483.