



Dossier

DU NOUVEAU DANS LA PRÉVENTION DES RISQUES CHIMIQUES

❶ Les produits chimiques au travail:
des risques souvent ignorés

P. 22

❷ Règlement CLP: comprendre la classification
et l'étiquetage des produits chimiques

P. 26

❸ Seirich, un logiciel
d'évaluation et d'information
sur les risques chimiques

P. 31

❹ Chrome VI,
des expositions élevées
et préoccupantes

P. 34

❺ Styrène et polyester
stratifié: niveaux
d'exposition et actions
de prévention

P. 40

En 2015, deux actualités marqueront la prévention des risques chimiques, qui concerne presque tous les secteurs d'activité. Au niveau européen, le règlement CLP devient l'unique système de classification, d'étiquetage et d'emballage des substances et mélanges chimiques. En France, le logiciel Seirich sera mis en ligne afin d'aider les entreprises à évaluer leurs risques, à mieux connaître leurs obligations réglementaires et à mettre en place un plan de prévention. Ce dossier fait le point sur ces deux sujets et présente également les résultats de campagnes d'évaluation des expositions à deux substances particulièrement dangereuses: le chrome VI et le styrène.

SOME CHANGES FOR CHEMICAL RISK PREVENTION - In 2015, two developments will mark chemical risk prevention, which concerns almost all sectors of activity. At European level, the CLP Regulation is becoming the sole system for classifying, labelling, and packaging chemical substances and mixtures. In France, the software Seirich will be made available in order to help companies to assess their risks, to be better aware of their regulatory obligations, and to put in place prevention plans. This file takes stock of these two subjects and also presents the results of campaigns for assessing exposures to two substances that are particularly dangerous: chromium VI and styrene.

LES PRODUITS CHIMIQUES AU TRAVAIL : DES RISQUES SOUVENT IGNORÉS

On les trouve dans presque tous les secteurs d'activité et pourtant, les risques auxquels ils exposent ne sont pas toujours bien connus. Les produits chimiques, s'ils sont mal utilisés et non accompagnés de mesures de prévention adaptées, peuvent être à l'origine d'accidents ou de maladies à plus ou moins long terme. Comment les repérer ? Les évaluer ? Quelles mesures de prévention mettre en place ?

RAYMOND
VINCENT
INRS,
Direction des
applications

Les produits chimiques sont présents dans notre vie quotidienne et au travail sous des formes diverses en tant que substances pures, mélanges (colles, vernis, diluants, résines, nettoyants...) ou émis par certains procédés de combustion, voire d'usinage : fumées de soudage, poussières de bois, gaz d'échappement... Contrairement à une idée reçue, les risques chimiques pour l'homme et son environnement ne concernent pas uniquement l'industrie chimique, mais pratiquement tous les secteurs d'activité. Les résultats de l'enquête Sumer de 2010 [1] indiquent qu'au moins un salarié sur trois en France se dit exposé de manière régulière à des produits chimiques. Selon Sumer, les secteurs où ces expositions sont les plus fréquentes sont ceux de la construction (61% des

salariés se disent exposés), la fonction publique hospitalière (55%), l'industrie (45%) et l'agriculture (43%). La méconnaissance des risques chimiques en milieu professionnel est relativement importante dans les petites et moyennes entreprises. Une enquête réalisée par Ipsos en 2012, à la demande de l'INRS, auprès d'un échantillon de 600 entreprises d'activités diverses de moins de 20 salariés permet d'illustrer cette problématique. À la question « *Utilisez-vous des produits chimiques dans votre entreprise ?* », seulement 36% des entreprises ont répondu positivement. Une question complémentaire sur la nature des produits (diluant, colle, nettoyant...) employés a été posée aux entreprises ayant déclaré ne pas utiliser de produits chimiques. L'analyse de ces questions permet d'estimer que 89% des entreprises utilisent

Un salarié nettoie son rouleau dans la salle de stockage de produits chimiques dangereux.



© Fabrice Dimier pour l'INRS

LES ÉLÉMENTS D'ÉTIQUETAGE DU RÈGLEMENT CLP

Les mentions de danger sont reconnaissables grâce à leur code composé de la lettre « H » et d'un code à trois chiffres commençant par 2 pour les dangers physiques (incendie-explosion; ex.: « H 224-Liquide et vapeurs extrêmement inflammables »), par 3 pour les effets sur la santé (ex.: « H331-Toxique par inhalation ») et par 4 pour les effets sur l'environnement (ex.: « H400-Très toxique pour les organismes aquatiques »). De plus, il existe des mentions de danger supplémentaires: EUH + trois chiffres concernant les dangers physiques, pour la santé et l'environnement

(ex.: « EUH 066-L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau »).

Sur l'étiquette figurent également des conseils de prudence affectés d'un code alphanumérique composé de la lettre « P » et de trois chiffres.

Le premier chiffre permet d'identifier le type de conseil de prudence:

- « 1 » pour les conseils de prudence généraux (ex.: « P101-En cas de consultation d'un médecin, garder à disposition le récipient ou l'étiquette »);
- « 2 » pour les conseils de prudence concernant la prévention (ex.: « P232-Protéger de l'humidité »);
- « 3 » pour les conseils de prudence

concernant l'intervention (ex.: « P352-Laver abondamment à l'eau »);

• « 4 » pour les conseils de prudence concernant le stockage (ex.: « P403-Stocker dans un endroit bien ventilé »);

• « 5 » pour les conseils de prudence concernant l'élimination (ex.: « P501-Éliminer le contenu/récipient dans... »).

Afin d'attirer l'attention des utilisateurs, figurent sur l'étiquette des pictogrammes codifiés de SGH01 à SGH09 symbolisant les principaux dangers du produit ainsi qu'une mention d'avertissement (ATTENTION ou DANGER).

réellement des produits chimiques et que plus de la moitié ne prend pas en compte ce risque, car près de 60% d'entre elles considèrent que les produits qu'elles utilisent ne sont pas dangereux pour la santé des travailleurs exposés. En raison de mauvaises conditions d'utilisation et de l'absence de mesures de prévention adaptées, cette ignorance des risques peut pourtant provoquer des accidents (incendies, explosions...), des effets néfastes sur la santé des travailleurs (brûlures, allergies, cancers...) et des impacts significatifs sur l'environnement (pollution des eaux, des sols, de l'air...).

Pour travailler dans de bonnes conditions et prendre des mesures de prévention adaptées, il est nécessaire d'évaluer les risques en rapport avec les dangers des produits utilisés, dont les effets peuvent parfois se manifester plusieurs dizaines d'années après leur utilisation [2]. C'est particulièrement le cas des agents chimiques cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR). En raison de leurs propriétés toxiques et du mode d'exposition, les produits chimiques peuvent porter atteinte à la santé humaine de manière irréversible lorsqu'ils sont inhalés sous forme de vapeurs ou d'aérosols, lorsqu'ils entrent en contact avec la peau ou qu'ils sont ingérés. Les effets immédiats sont également à considérer car ils peuvent provoquer des brûlures, des asphyxies, des ulcérations, des eczéma et être mortels, dans le cas de certaines intoxications (au monoxyde de carbone par exemple).

Identifier les dangers

Pour identifier les dangers d'un produit chimique, il existe plusieurs sources d'information: l'étiquette-

tage sur le conditionnement et la fiche de données de sécurité (FDS) [3]. Les informations figurant sur l'étiquette d'un produit chimique regroupent de manière simplifiée les principales recommandations pour bien connaître et utiliser un produit chimique: dangers pour la santé et l'environnement, précautions lors de l'utilisation, consignes de stockage et d'élimination, conduite à tenir en cas d'accident. Ces étiquettes sont obligatoires pour les produits chimiques dangereux et doivent figurer sur l'emballage d'origine et sur chacun des emballages successifs en cas de fractionnement du lot initial.

À partir du 1^{er} juin 2015, les éléments figurant sur les étiquettes d'emballage et dans la FDS devront être conformes aux dispositions du règlement dit CLP (*Classification, Labelling and Packaging*) [4] (voir l'article « Règlement CLP: comprendre la classification et l'étiquetage des produits chimiques » page 26). Le règlement CLP permet d'appliquer les recommandations du SGH (Système global harmonisé de classification et d'étiquetage) au sein de l'Union européenne. Il définit les obligations concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges (Cf. Encadré). Le SGH, recommandations des Nations Unies, permet à chaque région du monde choisissant de l'appliquer d'utiliser les mêmes critères techniques et les mêmes symboles pour qualifier les dangers d'un produit chimique.

La fiche de données de sécurité (FDS), exigée par le règlement européen Reach [3], est un document élaboré par les fournisseurs de produits chimiques qui doivent le remettre obligatoirement aux utilisateurs professionnels. Rédigée en français, la FDS contient les renseignements nécessaires pour





© Gael Kerbaol/INRS

L'étiquetage des produits chimiques permet d'identifier leurs dangers.

utiliser les produits chimiques en toute sécurité. Comprenant 16 rubriques, elle permet notamment d'identifier les dangers, les substances dangereuses dans le cas des mélanges, les utilisations recommandées, les moyens de prévention à mettre en place, les actions à mener en cas d'accident, l'existence d'une valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP), les informations réglementaires concernant le transport, l'étiquetage... La FDS est un document essentiel pour mener l'évaluation des risques chimiques en entreprise et nécessite une gestion documentaire liée à l'évolution des différentes versions: la composition d'un produit chimique commercialisé et identifié par une référence commerciale ou un nom peut évoluer au cours du temps. Selon le tonnage mis sur le marché européen (>10 t/an), le fournisseur doit évaluer les risques en fonction de différents scénarios d'exposition et proposer des mesures de prévention. Ces informations figurent alors dans une annexe de la FDS qui constitue alors une FDS étendue (FDS_e). En complément, de manière à aider les entreprises à repérer les produits chimiques cancérigènes en fonction d'une activité spécifique, l'INRS et les Carsat ont développé une collection de 53 fiches d'aide au repérage (FAR) consultables sur www.inrs.fr [5]. Les activités concernées par l'exposition aux produits chimiques cancérigènes sont variées: peintres en bâtiment, fabrication d'objets en caoutchouc, prothésistes dentaires...

Évaluer les risques

L'évaluation des risques chimiques nécessite dans un premier temps de réaliser un inventaire aussi exhaustif que possible des produits chimiques utilisés et des procédés émissifs présents dans l'entreprise. Les dangers relatifs à ces produits sont ensuite mis en relation avec les conditions d'utilisation susceptibles de générer une exposition des travailleurs (Risque=danger X exposition). Les conditions d'utilisation concernent avant tout les quantités mises en œuvre, le type de procédé, la température d'utilisation du produit, la présence de ventilations, captages à la source... En raison du nombre de produits utilisés, cette opération d'évaluation des risques chimiques peut être fastidieuse. C'est pourquoi l'INRS développe actuellement une application informatique nommée Seirich (voir l'article « Seirich, un logiciel d'évaluation et d'information sur les risques chimiques » page 31) qui aidera les entreprises à évaluer leurs risques chimiques et les informera sur les démarches de prévention et leurs obligations réglementaires. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une convention nationale pour la prévention du risque chimique cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction (CMR). Il implique de nombreux partenaires, notamment le ministère chargé du Travail, l'Assurance maladie-Risques professionnels et plusieurs organisations professionnelles, réunis autour d'un objectif commun: faire de Seirich

l'outil de référence en France pour une meilleure prévention des risques chimiques. Cet outil intégrera les modalités de classification et d'étiquetage issues du règlement CLP et plusieurs fonctionnalités visant à simplifier la démarche d'évaluation du risque chimique pour les entreprises.

Pour certains agents chimiques, et notamment les agents chimiques CMR, l'évaluation des risques implique de réaliser des mesures d'exposition des travailleurs. Les résultats de ces mesures permettent ainsi d'évaluer le risque par rapport aux valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) fixées par la réglementation et listées dans le Code du travail [6].

L'évaluation des risques donne lieu à l'élaboration d'un plan d'actions de prévention visant à réduire les risques. Pour être efficace, cette évaluation doit être réalisée de manière régulière et notamment lors de toute modification importante des processus de travail : augmentation des quantités de produits chimiques, introduction d'un nouveau produit, modification du procédé... Les résultats sont à joindre au document unique.

Définir les actions de prévention

La prévention des risques chimiques s'appuie sur les principes généraux définis par le Code du travail (article L. 4121-2) :

- éviter les risques ;
- évaluer les risques qui ne peuvent pas être évités ;
- combattre les risques à la source ;
- adapter le travail à l'homme, en particulier en ce qui concerne la conception des postes de travail ainsi que le choix des équipements de travail et des méthodes de travail et de production ;
- tenir compte de l'état d'évolution de la technique ;
- remplacer ce qui est dangereux par ce qui n'est pas dangereux ou par ce qui est moins dangereux ;
- planifier la prévention en y intégrant, dans un ensemble cohérent, la technique, l'organisation du travail ;
- assurer la formation et l'information des travailleurs.

En matière de risque chimique, la substitution (remplacement d'un produit dangereux ou d'un procédé par un produit non dangereux ou moins dangereux) est une solution de prévention pérenne à privilégier. Elle requiert cependant de rechercher un produit adapté en coopération avec les différents acteurs de l'entreprise, les fournisseurs et les clients en tenant compte des performances techniques et économiques. Dans le cas des produits chimiques CMR, la démarche de substitution est imposée par la réglementation (article R. 4412-66 du Code du travail) mais, d'une manière générale, elle doit s'appliquer à tous les produits chimiques dangereux. Des solutions existent pour différentes activités professionnelles et l'INRS, en coopération avec les Carsat, a élaboré une collection de fiches d'aide à la substitution (Fiche FAS) consultables sur www.inrs.fr [7].

Lorsque la substitution d'un produit chimique ou d'un procédé dangereux n'est pas possible, la réduction des risques passe par la réduction de l'exposition en captant les vapeurs et les poussières à la source et allié à des mesures organisationnelles : réduction des quantités de produits utilisées, de la durée d'utilisation, du nombre de travailleurs exposés... Concernant la mise en place de dispositifs de ventilation et de captage des émissions de produits chimiques sous différentes formes, l'INRS et les Carsat ont produit des guides pratiques de ventilation adaptés à différentes situations [8].

Une illustration de ces principes de substitution ou des modifications de procédés est présentée dans ce dossier avec la mise en place du procédé de moulage par infusion dans l'industrie du polyester stratifié afin de réduire les émissions de styrène (voir l'article « Styrène : état des lieux des niveaux d'exposition et des actions de prévention » page 40) et le remplacement des composés du chrome VI (voir l'article « Chrome VI, des expositions élevées et préoccupantes » page 34) par des composés du chrome III dans le tannage des cuirs, le chromage... ●

BIBLIOGRAPHIE

[1] Les risques professionnels en 2010 : de fortes différences d'exposition selon les secteurs. DARES Analyses (publication de la direction de l'animation de la recherche, des études et des statistiques), n°10, février 2013. Consultable sur le site : <http://travail-emploi.gouv.fr/IMG/pdf/2013-010.pdf>

[2] AUSSEL H., LEMARIÉ J., MAISON A. (2013). *Travailler avec*

des produits chimiques. Pensez prévention des risques! INRS, Brochure ED 6150, 36 p.

[3] MADIROSSIAN A. (2012). *La fiche de données de sécurité. Un document riche d'informations, essentiel pour la prévention du risque chimique*, INRS, ED 954, 64 p.

[4] Accéder aux textes relatifs au règlement CLP. Références des textes et liens utiles sur

le nouvel étiquetage. Site web INRS consulté le 6 janvier 2015 : www.inrs.fr

[5] Fiche d'aide au repérage, FARO, Présentation (2008). Site web INRS consulté le 6 janvier 2015 : www.inrs.fr

[6] COURTOIS B., CADOU S. (2012). *Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France*, INRS, ED 984, 28 p.

[7] Fiche d'aide à la substitution, FAS0, Présentation (2008). Site web INRS consulté le 6 janvier 2015 : www.inrs.fr

[8] *Principes généraux de ventilation, guide pratique de ventilation* (1988). INRS, ED 695, 36 p.

RÈGLEMENT CLP: COMPRENDRE LA CLASSIFICATION ET L'ÉTIQUETAGE DES PRODUITS CHIMIQUES

Le nouveau règlement relatif à la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges chimiques, dénommé CLP, s'appliquera à tous les produits chimiques à partir du 1^{er} juin 2015 dans toutes les entreprises en Europe. Cet article explique comment sont classés ces produits et où consulter les classifications et étiquetages harmonisés.

ANNABEL
MAISON
INRS,
département
Expertise
et conseil
technique

Classer un produit chimique a pour but d'identifier les dangers qu'il présente (dangers physiques, pour la santé ou pour l'environnement). C'est à partir de cette classification réglementaire qu'est établie l'étiquette de danger qui figure sur son emballage. Destinée à l'utilisateur, elle constitue le premier niveau d'information dont il dispose sur les dangers du produit.

À partir du 1^{er} juin 2015, le règlement CLP¹ (*Classification, Labelling, Packaging*) sera l'unique système européen fixant les règles de classification, d'étiquetage et d'emballage des substances et des mélanges chimiques². Jusqu'à cette date, ce règlement coexiste avec une autre réglementation (système préexistant) encadrée par deux directives (directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées) applicables en France par le biais de deux arrêtés (arrêtés du 20 avril 1994 et du 9 novembre 2004 modifiés).

Fabricants, importateurs, utilisateurs en aval³, distributeurs de substances et de mélanges, producteurs ou importateurs de certains articles sont impliqués dans la classification, l'étiquetage et l'emballage des produits suivant le cas, qu'ils les mettent ou non sur le marché. Leurs rôles respectifs sont décrits dans le règlement CLP.

Les dates d'application

Afin de donner aux parties concernées le temps de s'adapter à ce nouveau système réglementaire, une période de transition a été prévue par le règlement CLP pour permettre sa mise en œuvre progressive.

Concrètement, depuis le 1^{er} décembre 2010, les substances doivent être étiquetées et emballées selon les prescriptions du règlement CLP. Jusqu'au 1^{er} juin 2015, même si ce nouveau système leur est

déjà applicable de façon obligatoire, elles doivent être classées conformément aux deux systèmes (préexistant et CLP). Ces deux classifications sont mentionnées dans la fiche de données de sécurité des substances et des mélanges les contenant.

Les mélanges sont, quant à eux, classés, étiquetés et emballés conformément au système préexistant jusqu'au 1^{er} juin 2015, date à laquelle ils devront répondre aux prescriptions de classification, d'étiquetage et d'emballage du nouveau système (CLP). Il est néanmoins possible, sur la base du volontariat, de mettre en œuvre les règles du CLP avant cette date. Dans ce cas, les mélanges sont étiquetés et emballés conformément au nouveau système et leur fiche de données de sécurité doit faire mention des deux classifications.

Au 1^{er} juin 2015, le système préexistant de classification, d'étiquetage et d'emballage sera abrogé. Étiquettes et fiches de données de sécurité ne devront plus répondre qu'aux seules exigences du règlement CLP.

Une dérogation est néanmoins prévue pour les mélanges déjà mis sur le marché avant le 1^{er} juin 2015. En effet, afin d'éviter aux entreprises une charge de travail supplémentaire, les lots déjà présents dans la chaîne d'approvisionnement au moment où le nouvel étiquetage deviendra obligatoire pourront être dispensés de réétiquetage et de réemballage selon le règlement CLP pendant deux années supplémentaires, soit jusqu'au 1^{er} juin 2017.

Comment est classé un produit chimique ?

La méthode de détermination de la classification peut être résumée en quatre étapes principales :

- la collecte de toutes les informations pertinentes disponibles sur les dangers du produit ;
- leur examen, afin de vérifier si elles sont fiables et appropriées (par exemple : le rapport d'essai

est-il de bonne qualité? Le produit testé est-il bien caractérisé? Les informations permettent-elles de décider de la classification?);

- leur évaluation: les informations valides sont, à cette étape, comparées aux critères de classification définis dans le règlement CLP. Il est possible que les critères réglementaires ne soient pas directement applicables aux données disponibles sur le produit (par exemple, résultats d'essais exprimés dans des unités différentes de celles prévues par les critères, résultats équivoques). Dans ce cas, l'ensemble des informations disponibles est pris en considération par les experts;
- la prise de décision sur la classification. Si cette évaluation permet de conclure que le produit doit être classé selon le danger étudié, une classe, une catégorie de danger et une mention de danger sont attribuées. Le cas échéant, des limites de concentration spécifiques ou des facteurs multiplicateurs pris en compte pour la classification des mélanges peuvent être définis (voir le chapitre « Quelques sources d'information officielles » page 29).

Il peut arriver que des données fiables et appropriées ne soient pas disponibles pour juger de la classification d'une substance ou d'un mélange. Dans ce cas, des tests doivent être réalisés pour déterminer les dangers physiques du produit. Concernant les dangers pour la santé et l'environnement, le règlement CLP ne requiert pas la réalisation de nouveaux essais. Tous les moyens d'obtenir de l'information doivent être épuisés avant d'envisager cette alternative. Les essais sur animaux doivent être évités et ne constituent que le dernier recours lorsque des données ne peuvent être obtenues

selon des méthodes alternatives fiables et de qualité. Ils ne sont généralement pas nécessaires pour déterminer la classification d'un mélange.

La classification n'est pas une donnée figée. En cas de nouvelles données, une reclassification doit être envisagée. En cas de modification de la composition d'un mélange, le règlement CLP fixe les concentrations et les variations de concentration en composants dangereux au-delà desquelles la classification doit être réévaluée.

Il est à noter l'existence de tableaux de conversion (annexe VII du règlement CLP) pour faciliter le transfert d'une classification établie sous les règles européennes préexistantes à la classification selon le règlement CLP. L'utilisation de ces tableaux ne peut être envisagée que lorsque le produit a déjà fait l'objet d'une classification selon le système préexistant et lorsque aucune information, pour un danger donné, n'est disponible pour réaliser la classification. Cette méthode présente de nombreuses limites et ne peut donner que des orientations pour une éventuelle classification selon le CLP.

Classer une substance

La classification harmonisée

Une classification et un étiquetage harmonisés ont été établis au niveau communautaire pour plus de 4000 substances (voir le chapitre « Quelques sources d'information officielles » page 29). Lorsque de telles données officielles existent, elles doivent obligatoirement être appliquées.

L'autoclassification

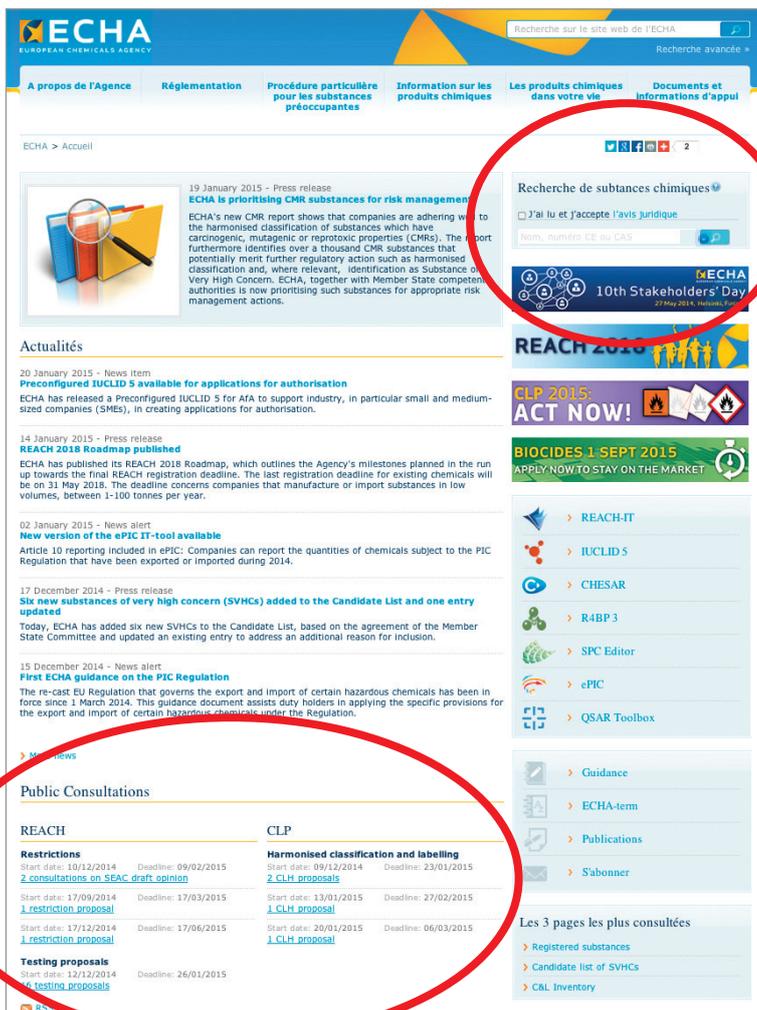
Pour les dangers non couverts par une classification harmonisée et, en cas d'absence totale de classifica-

↓ **FIGURE 1**
Extraits des tableaux 3.1 et 3.2 de l'annexe VI du règlement CLP (présente la classification applicable au plus tard le 1^{er} avril 2015).

Numéro Index	Identification chimique internationale	Numéros CE	Numéros CAS	Classification		Étiquetage			Limites de concentrations spécifiques, facteurs M	Notes
				Code(s) des classes et catégories de danger	Code(s) des mentions de danger	Code(s) des pictogrammes, mentions d'avertissement	Code(s) des mentions de danger	Code(s) des mentions additionnelles de danger		
605-001-00-5	formaldehyde...%	200-001-8	50-00-0	Carc. 1B Muta. 2 Acute Tox. 3* Acute Tox. 3* Acute Tox. 3* Skin Corr. 1B Skin Sens. 1	H350 H341 H301 H311 H331 H314 H317	GHS08 GHS06 GHS05 Dgr	H350 H341 H301 H311 H331 H314 H317		* Skin Corr. 1B; H314: C ≥ 25 % Skin Irrit. 2; H315: 5 % ≤ C < 25 % Eye Irrit. 2; H319: 5 % ≤ C < 25 % STOT SE 3; H335: C ≥ 5 % Skin Sens. 1; H317: C ≥ 0,2 %	B, D

Numéro index	Classification chimique internationale	Numéro CE	Numéro CAS	Classification	Étiquetage	Limites de concentrations spécifiques	Notes
605-001-00-5	formaldehyde...%	200-001-8	50-00-0	Carc. Cat. 2; R45 Muta. Cat. 3; R68 T; R23/24/25 C; R34 R43	T R: 23/24/25-34-43-45-68 S: 45-53	T; R23/24/25: C ≥ 25 % Xn; R20/21/22: 5 % ≤ C < 25 % C; R34: C ≥ 25 % Xi; R36/37/38: 5 % ≤ C < 25 % R43: C ≥ 0,2 %	B, D





↑ FIGURE 2
Page d'accueil du site de l'Echa. En haut, moteur de recherche sur les substances. En bas, accès aux consultations publiques.

tion harmonisée pour une substance, l'exercice de classification relève de la responsabilité de l'industriel concerné. On parle alors d'autoclassification. Dans ce cas, pour une substance, on s'appuiera notamment sur les informations suivantes :

- les effets connus chez l'homme: données épidémiologiques, base de données sur les accidents...;
- des résultats d'essais expérimentaux: essais physico-chimiques, essais sur animaux, tests *in vitro*, essais écotoxicologiques;
- des résultats basés sur l'application de méthodes non expérimentales: approche par catégories de substances (reposant sur des similarités de structure au sein d'un groupe de substances) et lecture croisée (*read across*), modèles théoriques de relations structure/activité ((Q)SAR par exemple)...;
- toute nouvelle information scientifique ou provenant de programmes internationaux reconnus.

Classer un mélange

Il n'existe pas de classification harmonisée pour les mélanges. Pour réaliser l'autoclassification d'un mélange, sa composition exacte doit être connue. Concernant la nature des informations à

collecter, on s'intéressera aux informations relatives au mélange (même type d'informations que celles collectées pour les substances) mais également à celles ayant trait à ses composants (classification, le cas échéant, limites de concentration spécifiques, facteurs multiplicateurs...). La fiche de données de sécurité des fournisseurs, les classifications harmonisées, les notifications à l'inventaire des classifications et des étiquetages (voir le chapitre « Quelques sources d'information officielles » page 29) sont des sources utilisables sur les composants. Outre la fiabilité, la pertinence et l'adéquation des données qui doivent être vérifiées, il est utile de s'attarder sur les éventuelles incohérences ou différences qui peuvent exister par exemple, entre fiches de données de sécurité, classifications harmonisées et notifications de l'inventaire des classifications et des étiquetages. L'évaluation des informations repose, pour les mélanges, sur une approche par étapes qui doit être mise en œuvre pour chaque danger examiné :

1. classification sur la base des informations disponibles sur le mélange. Si des données valides sur le mélange sont disponibles (résultats d'essais par exemple), il sera classé sur la base des critères de classification applicables aux substances. C'est généralement la seule façon de classer un mélange du fait de ses dangers physiques. En revanche, cette démarche n'est pas applicable aux classifications relatives aux effets cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction (CMR) (sauf cas particuliers) ni aux propriétés de biodégradation et de bioaccumulation intervenant dans la classe des dangers pour le milieu aquatique;

2. classification sur la base de données disponibles sur des mélanges similaires qui doivent avoir été eux-mêmes testés. En l'absence de données valides sur le mélange, les principes d'extrapolation (par exemple, principe prenant en compte la dilution) sont appliqués. Il s'agit de classer le mélange à partir de données existantes sur des mélanges similaires ayant été testés et sur les composants dangereux de ces mélanges;

3. classification sur la base des données disponibles sur les composants du mélange. C'est la méthode qui sera le plus fréquemment employée du fait de l'absence courante de données sur les mélanges. C'est également la méthode utilisée pour l'évaluation des effets CMR et des propriétés de biodégradation et de bioaccumulation. C'est également la méthode utilisée pour l'évaluation des effets CMR et des propriétés de biodégradation et de bioaccumulation. Applicable aux dangers pour la santé et pour l'environnement, elle repose sur l'utilisation de formules de calcul spécifiques à chaque

classe de danger ou sur l'application de limites de concentration en composants dangereux.

Comment est étiqueté un produit ?

Pour chaque classe et catégorie de danger, le règlement CLP définit les éléments d'étiquetage qui serviront à communiquer en premier niveau et de façon immédiatement accessible sur les dangers du produit: pictogramme de danger, mention d'avertissement, mentions de danger et conseils de prudence. L'étiquette comportera par ailleurs l'identité du fournisseur, des identificateurs du produit, une section pour les informations supplémentaires...

Quelques sources d'information officielles

Les classifications harmonisées

L'annexe VI du règlement CLP intègre la liste européenne des substances dangereuses pour lesquelles une classification et un étiquetage harmonisés ont été adoptés au niveau communautaire.

La partie 3 de cette annexe est composée de deux tableaux (Cf. Figure 1):

- le tableau 3.1 constituant la liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses fondés sur les règles du CLP;
- le tableau 3.2 qui est la liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances

dangereuses établis selon les règles du système européen préexistant.

Lorsqu'on doit procéder à la classification d'une substance inscrite dans cette liste, il est obligatoire d'appliquer les éléments harmonisés qui y figurent. Il peut être nécessaire de compléter la classification indiquée dans cette annexe VI si la substance relève de classes de danger supplémentaires à celles couvertes par l'entrée figurant dans cette annexe (procédure d'autoclassification).

Une attention particulière doit être portée:

- aux astérisques (*, **, *** ou ****) apportant des modifications ou des précisions à la classification présentée. Par exemple, lorsqu'une classification est accompagnée d'un astérisque simple (*), cela signifie qu'elle est considérée comme une classification minimale. La classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient;
- aux notes relatives à l'étiquetage des mélanges. Par exemple, la note B indique que le pourcentage de la substance dans une solution doit être mentionné sur l'étiquette;
- aux limites de concentration spécifiques qui, propres à une substance, représentent les seuils au-delà desquels sa présence dans le mélange déclenche la classification de ce mélange;

The image shows a screenshot of the ECHA search interface for the chemical 'glutaraldehyde'. On the left, there are sections for REACH, CLP, and BPR. The CLP section is circled in red, and a red arrow points from it to a table on the right. The table contains regulatory information for glutaraldehyde, including EC and CAS numbers, and a detailed classification table with columns for Index No, International Chemical Identification, EC No, CAS No, Hazard Class and Category Code(s), Hazard statement Code(s), Pictogram, Signal Word, Hazard Statement Code(s), Suppl. Hazard statement Code(s), and Specific Conc. Limits, M-factors.

Index No	International Chemical Identification	EC No	CAS No	Hazard Class and Category Code(s)	Hazard statement Code(s)	Pictogram	Signal Word	Hazard Statement Code(s)	Suppl. Hazard statement Code(s)	Specific Conc. Limits, M-factors
605-02 2-00-X	glutaral; glutaraldehyde; 1,5-pentanedial	203-856-5	111-30-8	Add: STOT SE 3 Aquatic Chronic 2 Modify: Acute Tox. 1 Acute Tox. 3 Skin Sens. 1A	Add: H335 H411 H410 Modify: H330 H301			Add: H335 H411 H410 Modify: H330 H301 Remove: H400	Add: EUH071	Skin Sens. 1; H317: C ≥ 0,5 % Add: M (acute) = 10 Remove: Skin Sens. 1; H317: C ≥ 0,5 % Modify: STOT SE 3; H335: C ≥ 0,00005 %
605-02 2-00-X	glutaral; glutaraldehyde; 1,5-pentanedial	203-856-5	111-30-8	Add: STOT SE 3 Aquatic Chronic 2 Modify: Acute Tox. 2 Acute Tox. 3 Skin Sens. 1A	Add: H335 H411 H410 Modify: H330 H301			Add: H335 H411 H410 Modify: H330 H301 Remove: H400	Add: EUH071	Add: M (acute) = 1 Remove: Skin Sens. 1; H317: C ≥ 0,5 % Skin Corr. 1B; H314: C ≥ 10 % Skin Irrit. 2; H315: 0,5 % ≤ C < 10 % Eye Dam. 1; H318: 2 % ≤ C < 10 % Eye Irrit. 2; H319: 0,5 % ≤ C < 2 %
605-02 2-00-X	glutaral; glutaraldehyde; 1,5-pentanedial	203-856-5	111-30-8	Acute Tox. 2 Acute Tox. 3 STOT SE 3 Skin Sens. 1A Resp. Sens. 1 Skin Sens. 1A Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 2	H330 H301 H335 H314 H334 H317 H400 H411	GHS06 GHS05 GHS08 GHS09 Dgr		H330 H301 H335 H314 H334 H317 H410	EUH071	STOT SE; H335: C ≥ 0,5 % M = 1

↑ FIGURE 3
Exemple de recherche sur une substance chimique - Cas d'une substance pour laquelle un avis du CER a été rendu; extrait de l'avis.

- aux facteurs M, facteurs multiplicateurs qui, lorsqu'ils existent, doivent être utilisés dans la formule de calcul pour déterminer la classification de dangers pour le milieu aquatique d'un mélange.

La liste des classifications harmonisées est évolutive. Elle est périodiquement modifiée par l'intégration de nouvelles entrées, par la modification ou la suppression d'entrées existantes. C'est par le biais de propositions de classification et d'éti-

OÙ TROUVER LA LISTE DES CLASSIFICATIONS ET DES ÉTIQUETAGES HARMONISÉS ?

La liste des classifications et des étiquetages harmonisés est consultable :

- sur www.inrs.fr. Une fois le règlement CLP, ses rectificatifs et adaptations téléchargés, une recherche avancée doit être lancée dans le dossier rassemblant l'ensemble des textes. En effet, les différentes ATP ne reprennent pas l'intégralité des tableaux de l'annexe VI du règlement CLP, ne mentionnant que les entrées supprimées, modifiées ou ajoutées. Une recherche par numéro CAS ou numéro CE est conseillée, les noms chimiques étant en anglais. Une substance peut apparaître dans plusieurs textes. Il convient alors de tenir compte de leur date d'application. Par ailleurs, une entrée de la liste peut être dédiée à plusieurs substances (par exemple, l'entrée couvrant de nombreux composés du plomb). Dans ce cas, la recherche par numéro CAS ou CE sera infructueuse ;
- dans l'inventaire des classifications et des étiquetages.

quetage qu'elle peut être rectifiée. Les autorités compétentes des États membres ou les industriels (fabricants, importateurs, utilisateurs en aval) soumettent ces propositions à l'Agence européenne des produits chimiques (Echa). Elles sont généralement priorisées sur les aspects CMR ou sensibilisant respiratoire. Après une phase de consultation publique, le Comité d'évaluation des risques de l'Echa (CER, RAC en anglais) rend un avis sur la proposition qui est transmis, entre autres documents, à la Commission européenne. Lorsque cette dernière décide d'accepter la proposition et de l'inclure dans l'annexe VI du règlement CLP, un texte réglementaire (adaptation au progrès scientifique et technique - ATP) est publié.

Les propositions de classification et d'étiquetage sont accessibles à plusieurs étapes du processus de soumission :

- dans le registre d'intentions ;
- pendant la consultation publique ;
- après rendu de l'avis du CER alors consultable.

De façon simple, les consultations publiques sont accessibles sur la page d'accueil du site web de l'Echa (www.echa.europa.eu) (Cf. Figure 2). L'inscription au registre des intentions et l'avis du

CER pour une substance donnée sont accessibles par utilisation du moteur de recherche « Recherche de substances chimiques » (Cf. Figure 3).

L'inventaire des classifications et des étiquetages

Cet inventaire, établi et tenu à jour par l'Echa, est essentiellement alimenté par le processus de notification qui consiste, pour les fabricants et les importateurs à transmettre à l'Echa les informations relatives à la classification et à l'étiquetage de certaines des substances qu'ils mettent sur le marché. La finalité du processus de notification est de permettre aux fabricants et importateurs de définir une autoclassification unique pour ces substances. Une partie des informations de cet inventaire est consultable gratuitement sur le site de l'Echa (www.echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database). La présence d'une substance à l'inventaire est également repérable depuis le moteur de recherche « Recherche de substances chimiques ».

Pour une substance donnée, on trouve :

- sa classification et son étiquetage harmonisés lorsqu'ils existent (encadré bleu) ;
- les classifications et étiquetages notifiés par les fabricants et importateurs (encadré jaune).

Les classifications notifiées devraient correspondre *a minima* à la classification harmonisée éventuellement complétées de données résultant de l'autoclassification. Ces données pourraient être une source d'information dans le cadre de l'autoclassification, mais ne sont pas directement exploitables :

POUR EN SAVOIR +

- Indications introductives concernant le règlement CLP, Echa, 2009.
- Guide on the application of the CLP criteria, version 4.0, Echa, novembre 2013.
- Guide sur l'étiquetage et l'emballage conformément au règlement (CE) n°1272/2008, Echa, avril 2011.
- *Dans mon entreprise, j'étiquette les produits chimiques*, INRS, ED 6197, nouvelle édition, 48 p., à paraître

informations non vérifiées, aucune information sur la présence d'impuretés ou d'additifs pouvant influencer sur la classification notifiée, pas de justification étayée des autoclassifications. Elles peuvent néanmoins servir d'alerte. ●

1. Règlement (CE) n° 1272/2008 du 16 décembre 2008 modifié.

2. Un mélange est composé de deux substances ou plus.

3. Un utilisateur en aval est une personne autre que le fabricant ou l'importateur, qui utilise une substance telle quelle ou dans un mélange dans le cadre de ses activités professionnelles.

SEIRICH, UN LOGICIEL D'ÉVALUATION ET D'INFORMATION SUR LES RISQUES CHIMIQUES

L'INRS et ses partenaires¹ développent actuellement une application informatique nommée Seirich qui vise à aider les entreprises à évaluer leurs risques chimiques, à mettre en place un plan d'action de prévention et à les informer sur leurs obligations réglementaires. Revue de détail des atouts de ce logiciel, qui sera mis en ligne gratuitement au plus tard le 1^{er} juin 2015.

NICOLAS BERTRAND, FLORIAN MARC, ANNABEL MAISON
INRS, département Expertise et conseil technique

FRÉDÉRIC CLERC
INRS, département Métrologie des polluants

STEPHANE MALARD
INRS, département Études et assistance médicales

NATHALIE TOULEMONDE
INRS, département Études, veille et assistance documentaires

RAYMOND VINCENT
INRS, Direction des applications

Inspiré de la méthodologie d'évaluation simplifiée du risque chimique développée par l'INRS en 2005², l'outil Seirich (Système d'évaluation et d'information sur les risques chimiques en milieu professionnel) intégrera les modalités de classification et d'étiquetage issues du règlement CLP (voir l'article « Règlement CLP: comprendre la classification et l'étiquetage des produits chimiques » page 26) et un certain nombre de référentiels propres au règlement Reach (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques). Les algorithmes de cette méthode ont été revus et optimisés afin d'améliorer l'évaluation à la suite des retours d'expérience de ces dernières années. Les aspects santé (inhalation, expositions cutanée et oculaire), incendie/explosion et environnement seront étudiés.

Seirich a été pensé et développé pour s'adapter aux besoins des entreprises selon leurs connaissances sur le risque chimique:

- le niveau 1 concerne un public n'ayant pas ou peu de compétences ou de connaissances en prévention des risques chimiques et qui souhaite entreprendre une démarche d'évaluation;
- le niveau 2 concerne un public intermédiaire, organisé pour mettre en œuvre l'évaluation et la prévention des risques dans l'entreprise, mais non spécialiste de la chimie;
- le niveau 3 concerne un public expert en risque chimique, capable d'utiliser des outils de modélisation plus sophistiqués, d'analyser des résultats de mesures et d'interpréter avec recul les algorithmes appliqués dans Seirich.

Les utilisateurs pourront changer leur niveau dans Seirich pour faire évoluer leur évaluation au cours du temps en fonction des nouvelles compétences qu'ils auront acquises.

L'étude de besoin préalable au projet Seirich a fait émerger la nécessité de préserver la confidentialité et la sécurité des données de l'entreprise. Ainsi, l'ensemble des inventaires et des évaluations réalisés seront stockés sur le poste de l'utilisateur sans

qu'aucune information ne transite sur des serveurs de données distants. Une protection par mot de passe et cryptage des données sera également disponible dans l'application.

L'architecture technique

Seirich se compose de trois modules: un portail web, un logiciel téléchargeable et un outil d'administration.

Le site web permettra tout d'abord aux utilisateurs de découvrir la présentation de la démarche d'évaluation des risques développée dans Seirich à travers une vidéo et des informations rappelant les enjeux de l'évaluation des risques, les obligations légales de l'employeur et les fonctionnalités du logiciel.

Un quiz permettra ensuite aux utilisateurs de tester leurs connaissances sur les risques chimiques et de choisir le niveau de Seirich qui leur convient le mieux.

Des tutoriels permettront de se former à l'utilisation des fonctionnalités du logiciel: comment ajouter des produits dans la base, quelles informations saisir pour évaluer les risques au poste de travail, comment éditer des documents...

Enfin, un module d'aide au repérage permettra aux entreprises d'obtenir des informations sur les produits et les substances fréquemment rencontrés dans les entreprises du même secteur d'activité. Cette fonctionnalité a été réalisée à partir des données de la base Colchic qui répertorie l'ensemble des mesures dans les atmosphères de travail effectuées par l'INRS et les Carsat. Les fiches d'aide au repérage seront également proposées, si elles existent dans le secteur concerné.

Téléchargeable depuis le portail web, le logiciel Seirich sera utilisable sous Windows. Afin de simplifier la démarche d'évaluation et de prévention du risque chimique pour les entreprises, plusieurs fonctionnalités ont été développées:

- l'aide à la réalisation d'un inventaire des produits étiquetés et agents chimiques dangereux émis ou



utilisés par les procédés présents dans l'entreprise en facilitant la saisie des informations nécessaires issues des fiches de données de sécurité (FDS) ou de l'étiquetage (Cf. Figure 1). Par exemple, un module de reconnaissance d'image permettra d'identifier, à partir d'une photo de l'étiquette ou de la FDS, les pictogrammes, les mentions de dangers et les conseils de prudence d'un produit. Pour les niveaux 2 et 3, il sera possible de représenter son entreprise en créant différentes zones ou unités de travail (sites, bâtiments, ateliers, postes de travail, tâches...). Les produits chimiques de l'inventaire pourront être attribués à ces différentes zones;

- la hiérarchisation des priorités d'évaluation à partir de l'évaluation du risque potentiel des produits, c'est-à-dire le risque des produits qui ne prend pas en compte les mesures de réduction et de prévention des risques. La démarche d'évaluation des risques chimiques au poste de travail est une tâche qui peut être longue: il faut observer le travail réel des opérateurs et rechercher dans les FDS certaines propriétés physicochimiques. Il est nécessaire de se fixer des priorités et de commencer à évaluer les risques des produits les plus dangereux et les plus utilisés;
- l'évaluation des risques aux postes de travail. Pour le niveau 1, l'utilisateur devra réaliser un autodiagnostic portant sur les mesures de prévention mises en œuvre dans son entreprise. Cette démarche simplifiée permet d'identifier rapidement des points positifs dans l'entreprise ou au contraire des points d'amélioration pour débiter

sa démarche de prévention des risques chimiques. Pour les niveaux 2 et 3, l'évaluation est plus précise et prend en compte les procédés (de façon simplifiée ou en utilisant le référentiel des procédés du règlement Reach), les propriétés physico-chimiques des produits (volatilité, point d'éclair, état physique...), la protection collective (ventilation, captages...) et la description des tâches (contact possible au niveau cutané, isolement des postes de travail à risque pour l'incendie et l'explosion, les procédures de stockage...). Des modules ont été développés pour tester l'influence sur le niveau de risque au poste de travail d'une substitution ou de la mise en œuvre de nouvelles solutions de prévention. Au niveau 3, l'utilisateur expert pourra compléter le résultat des évaluations de niveau 2 en définissant lui-même le niveau de risque sur la base d'autres sources d'information à sa disposition (utilisation d'autres modèles plus précis, données de mesures d'exposition...);

- la prise en compte des EPI: la réglementation évoluant, il est nécessaire pour les entreprises de pouvoir évaluer l'impact réel des équipements de protection individuels, comme les masques ou les gants, et de connaître les limites de ces solutions de derniers recours. Un module a été développé en ce sens qui permet de compléter l'évaluation des risques au poste de travail;
- l'affichage d'informations réglementaires et techniques permet, par exemple, d'identifier les produits ou substances cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) ou de cibler

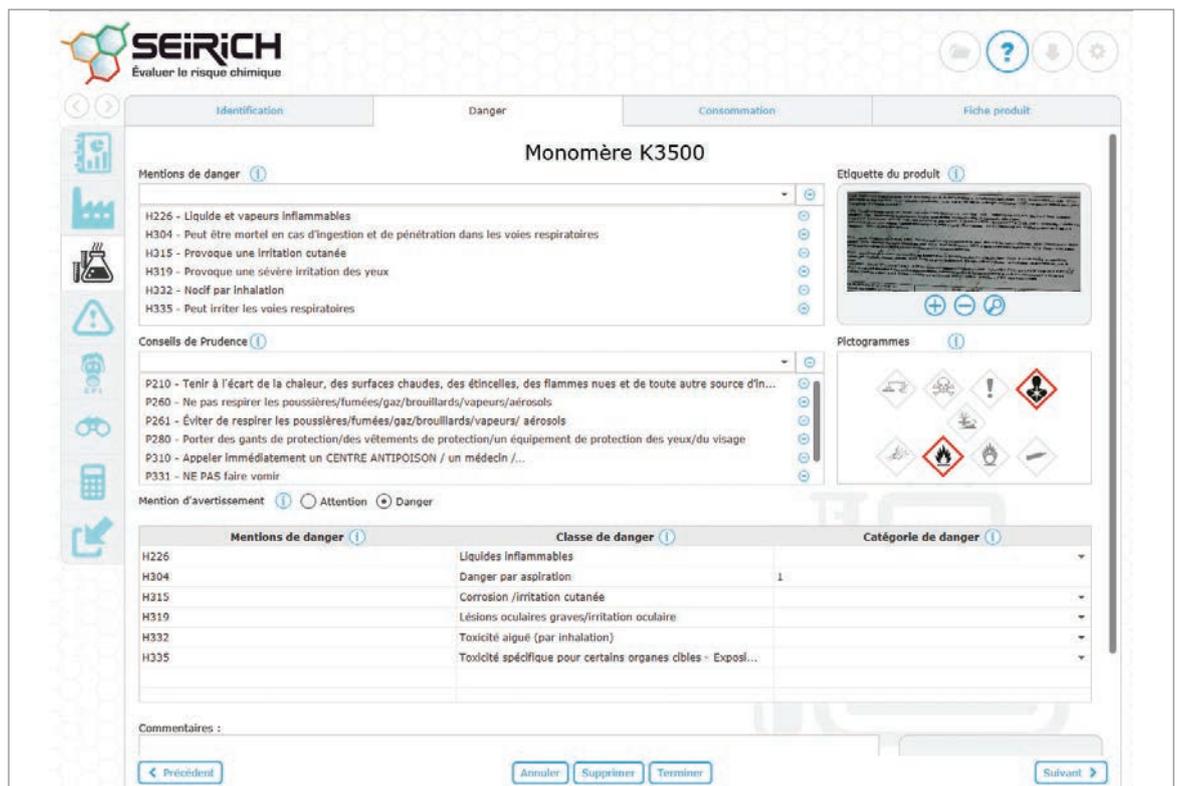
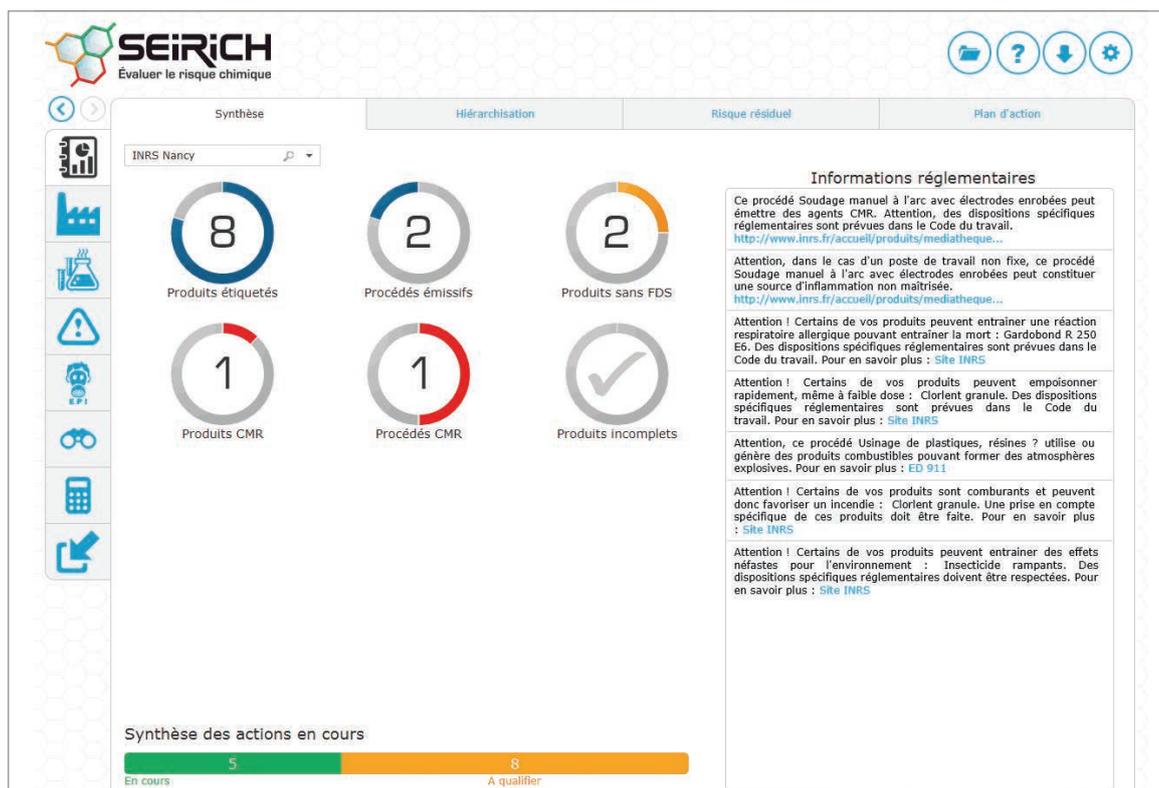


FIGURE 1 → Écran provisoire de saisie des dangers d'un produit.



← FIGURE 2
Écran provisoire de synthèse des données d'inventaire.

des guides méthodologiques et techniques de l'INRS adaptés au contexte pour aider l'entreprise à mettre en œuvre des solutions de prévention;

- la visualisation de tableaux de bord pour synthétiser les résultats des évaluations en fonction de la nature des risques et des zones de travail (Cf. Figure 2);
- la création et le suivi d'un plan d'action de prévention dans l'entreprise, car l'évaluation des risques vise à mettre en place des solutions de prévention permettant de diminuer les risques et d'améliorer les conditions de travail. Certaines actions pourront être proposées par Seirich à la suite des résultats des évaluations, d'autres pourront être définies par l'utilisateur qui devra, quoi qu'il arrive, s'engager sur un délai de réalisation. Une gestion des actions en cours, terminées ou hors délais sera proposée;
- l'élaboration de documents de synthèse comme les fiches de postes, les fiches produits ou les informations nécessaires à la traçabilité des expositions professionnelles;
- une procédure d'import et d'export de la base de données produits pour partager des inventaires ou insérer d'anciens inventaires sous format Excel déjà réalisés dans l'entreprise.

Le portail web et l'application Seirich seront mis à jour régulièrement grâce à un outil d'administration, hébergé par l'INRS. Il permettra à l'INRS de prendre en compte les évolutions réglementaires (CLP, Reach, Code du travail...) et de modifier les contenus de l'application pour l'améliorer réguliè-

rement selon les différents retours d'expérience. L'utilisateur sera informé des changements apportés et pourra utiliser sans pertes de données toutes les évaluations déjà réalisées.

L'accompagnement des entreprises

Une hotline sera disponible *via* le portail web pour contacter l'INRS (par mail ou par téléphone). Elle permettra aux utilisateurs d'obtenir des réponses de type informatique en cas de problèmes lors de l'installation ou de l'utilisation de Seirich, de nature documentaire sur les fonctionnalités de l'outil et les documents INRS de référence ou des conseils d'experts pour mettre en œuvre l'évaluation et la prévention des risques chimiques dans leur entreprise. Après une phase de tests terrain, qui permettra d'adapter au mieux l'application aux différents publics concernés (TPE-PME, services hygiène, sécurité, environnement (HSE) des grandes et moyennes entreprises, experts), Seirich sera mis gratuitement à leur disposition *via* un site dédié (www.seirich.fr) au plus tard le 1^{er} juin 2015, date d'application du règlement CLP pour les mélanges. ●

1. Direction des risques professionnels de l'Assurance maladie (DRP), Direction générale du travail (DGT), Union des industries chimiques (UIC), Union des industries et des métiers de la métallurgie (UIMM), Syndicat national des industries des peintures, enduits et vernis (SIPEV), Conseil national des professions de l'automobile (CNPA), association Bossons Futé et Institut Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail de Montréal (IRSST).

2. VINCENT R., BONTHOUX F., MALLET G., IPARRAGUIRE J.-F., RIO S. *Méthodologie d'évaluation simplifiée du risque chimique: un outil d'aide à la décision*. INRS, Hygiène et sécurité du travail, 200, 2005, ND 2233, pp. 39-62.

CHROME VI, DES EXPOSITIONS ÉLEVÉES ET PRÉOCCUPANTES

Le chrome VI et ses dérivés sont très largement utilisés dans l'industrie et peuvent exposer ceux qui les utilisent à des risques majeurs pour leur santé, à court et long terme. Alors que la VLEP 8h a été abaissée depuis le 1^{er} juillet 2014, une campagne de mesures réalisée dans une centaine d'entreprises en France dresse un état des lieux préoccupant quant aux niveaux d'exposition des salariés.

FABRICE LERAY
Carsat Pays-de-la-Loire

RAYMOND VINCENT
INRS,
Direction des applications

Près de 96 100 travailleurs seraient régulièrement exposés au chrome hexavalent (dit chrome VI ou Cr VI) et à ses dérivés en France (Cf. Encadré 1), selon les résultats de l'enquête Sumer de 2010 [1]. Mais ce nombre est sous-estimé car l'enquête ne tient pas compte, notamment, des soudeurs qui peuvent être potentiellement exposés au chrome hexavalent et à ses dérivés, par exemple lors de travaux de soudure sur de l'acier inoxydable.

Les pathologies dues à l'exposition aux composés du chrome VI peuvent être sévères (Cf. Encadré 2). Outre les asthmes, les eczémas..., l'exposition au chrome VI et à ses composés cancérogènes accroît également le risque de cancers bronchopulmonaires.

L'Anses¹, dans son rapport scientifique sur le chrome hexavalent, a notamment mis en exergue un excès de risque de cancers bronchopulmonaires (5 à 28 cas supplémentaires sur une population de 1 000 travailleurs) pour une exposition professionnelle au chrome VI égale à la précédente VLEP (valeur limite d'exposition professionnelle) de 50 µg/m³ (à partir d'un modèle linéaire sans seuil) [3].

Afin de prévenir l'apparition d'effets cancérogènes chez les travailleurs, le ministère du Travail a suivi les recommandations de l'Anses [3] et abaissé la VLEP 8h réglementaire contraignante à 1 µg/m³ et fixé une VLCT 15 min (valeur limite de court terme) à 5 µg/m³, ces dernières étant en vigueur depuis le 1^{er} juillet 2014 pour tous les composés du chrome VI [4].

Cependant, le respect de la valeur limite pour le chrome VI n'est pas une garantie contre toute atteinte à la santé des personnes exposées. À ce titre, il faut rappeler que pour les substances cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR), l'objectif est d'avoir des niveaux d'exposition les plus bas possible.

Dans ce contexte, une campagne de mesures a été menée conjointement par les laboratoires des

Carsat, de la Cramif et de l'INRS, de 2010 à 2013 dans une centaine d'établissements. Elle a permis de recueillir un certain nombre de données dans plusieurs secteurs d'activité sur l'exposition des salariés, les sources d'émission, les tâches à risques et les moyens de supprimer ou d'atténuer l'exposition des salariés.

Les mesures d'exposition par prélèvement individuel ou à poste fixe ont été effectuées selon la méthode MétroPol 084 [5] (prélèvement en cassette fermée 37 mm à 2 l/min sur filtre en fibres de quartz traité haute température). L'analyse des supports a été réalisée par chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique UV après dérivation post-colonne.

Cette méthode permet d'éviter la réduction du Cr VI, ce phénomène devenant très problématique lorsqu'il s'agit de mesurer des expositions inférieures à la VLEP 8h de 1 µg/m³ [1].

À la suite d'un recensement établi à partir de données socio-économiques et de résultats d'enquêtes similaires [1], l'INRS a transmis aux huit laboratoires des Carsat et de la Cramif un échantillon représentatif d'entreprises produisant, utilisant ou émettant des composés du chrome VI.

Ces laboratoires ont visité au total 166 entreprises et effectué, dans 99 d'entre elles, des mesures des composés du Cr VI dans l'air des lieux de travail.

Les entreprises ayant fait l'objet de mesures durant cette campagne appartiennent principalement (73% des mesures réalisées) aux secteurs suivants:

- chaudronnerie avec la mise en œuvre d'aciers inoxydables;
- chromage décor et chromage dur;
- peinture aéronautique avec l'application et le ponçage de peintures à base de chromates de strontium, de zinc, de baryum;
- fabrication de ciment avec une exposition possible due à la présence de Cr VI dans les clinkers;
- fonderie.

Aucune mesure n'a été réalisée dans les secteurs où, pour l'échantillon d'entreprises visitées, il n'a pas été trouvé d'utilisations notables de composés

ENCADRÉ 1

LES UTILISATIONS DU CHROME VI LES PLUS FRÉQUENTES

Le chrome peut se trouver sous forme métallique et sous divers états d'oxydation (II, III, VI).

En 2012, l'industrie française a utilisé environ 12 000 t de minerais de chrome et 6 000 t de composés du chrome VI, dont une majorité de dichromate de sodium [1].

Les composés du chrome VI, comme le trioxyde de chrome, les chromates de zinc ou de strontium et le dichromate de sodium sont très largement employés dans l'industrie.

Leurs utilisations sont variées, par exemple dans les catalyseurs, les pigments, les peintures dont celles pour l'aéronautique, les produits

réfractaires, les solutions de chromage, les produits pour la préservation du bois...

Si certaines tanneries l'utilisent encore, la plupart ont réussi à le substituer, notamment par le chrome III. *A contrario*, le fait d'utiliser un oxydant, tel que le peroxyde ou le permanganate de potassium, par exemple pour blanchir les peaux, peut ré-oxyder ce chrome III en chrome VI.

Les composés du chrome VI sont présents à l'état de traces dans les ciments. À ce titre, les cimenteries, pour diminuer les cas d'allergies (gale du ciment), traitent les ciments avec

un agent réducteur (par exemple le sulfate de fer) afin de le réduire en chrome VI.

De manière plus spécifique, les traitements de surface par projection thermique comme le plasma d'arc soufflé ou l'HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel*), procédés par voie sèche, utilisent du chrome métal et/ou des composés du chrome susceptibles de générer du chrome VI.

Lors d'opérations de soudage [1] ou de découpe (plasma ou laser) d'aciers inoxydables, les salariés peuvent être exposés à des émissions de chrome VI dans des proportions dépendantes des conditions opératoires.

du Cr VI, par exemple l'ennoblissement textile, la fabrication de catalyseurs ou de pigments, la transformation des matières plastiques, la verrerie-cristallerie, certaines activités de chromage...

Durant cette campagne, 741 mesures au total, d'une durée moyenne de 5h30, ont été effectuées dont 436 prélèvements individuels et 301 prélèvements d'ambiance (Cf. Tableau 1).

La moyenne géométrique (GM)² de toutes les mesures est de 0,34 µg/m³ alors qu'environ 25% des mesures sont supérieures à la VLEP 8h française de 1 µg/m³.

Pour caractériser l'exposition, 557 mesures sont considérées comme représentatives de l'ensemble de la journée de travail (8h), avec une moyenne géométrique de 0,38 µg/m³ et un taux de dépassement de la VLEP 8h de 35%. La synthèse des résultats est présentée dans les tableaux 2 et 3, par secteur d'activité et par type de tâche.

Ces résultats sont détaillés ci-après par secteur d'activité.

Ferrochrome - chrome

Le ferrochrome est un ferroalliage composé de fer et de chrome, dont la teneur en chrome peut varier entre 50% à 70%. Il permet de produire des aciers inoxydables pour la sidérurgie.

Malgré le faible nombre de résultats dans les secteurs de la fabrication du ferrochrome-chrome, toutes les mesures sont supérieures à la VLEP 8h de 1 µg/m³. La moyenne géométrique est de 2,42 µg/m³.

Peinture et aéronautique

Dans les secteurs de la peinture et de l'aéronautique, les pigments à base de chrome VI peuvent

être utilisés dans les peintures pour l'aéronautique par exemple où ils sont employés pour leur résistance à la corrosion.

Dans les secteurs de la peinture, les moyennes géométriques des niveaux d'exposition sont supérieures à 1 µg/m³, ce qui traduit des dépassements très fréquents avec des valeurs élevées pouvant atteindre plusieurs centaines de µg/m³ en composés du Cr VI.

Les niveaux d'exposition les plus élevés correspondent aux travaux d'application de peinture par pulvérisation (GM = 10,38 µg/m³), principalement dans le secteur de l'aéronautique (Cf. Tableau 3).

Pour toutes les autres tâches, des expositions supérieures à 1 µg/m³ ont été constatées, avec des niveaux parfois très élevés, comme pour la conduite de broyeurs-mélangeurs lors de la fabrication de peintures (365 µg/m³).

Les mesures effectuées lors d'opérations de meulage manuel de peinture (et/ou de ponçage) concernent essentiellement le secteur de l'aéronautique. Ces opérations, réalisées avec des outils non aspirés, sur des surfaces ayant été au préalable traitées au trioxyde de chrome et/ou recouvertes de peintures à base de chromate génèrent des niveaux d'exposition extrêmement élevés pouvant atteindre plus de 20 fois la VLEP 8h [6]. Le fait que ces opérations ont été réalisées en espaces confinés augmente notablement le niveau d'exposition des salariés.

Traitement de surface

Dans de nombreuses activités, le chrome VI permet soit d'améliorer les caractéristiques physiques des produits finis, soit de modifier l'aspect de surface [6]. Il est mis en œuvre par voie



TABLEAU 1 →
Résultats pour
l'ensemble
des mesures Cr VI
en µg/m³.

TYPES DE MESURE (CONCENTRATION _{Cr VI TOTAL} *)	NB DE MESURES	MOYENNE	MOYENNE GÉOMÉTRIQUE	ÉTENDUE
Tous types	741	12,12	0,34	< 0,02 - 896
• Prélèvements individuels	436	18,28	0,46	< 0,02 - 896
• Prélèvements d'ambiance	301	3,09	0,21	< 0,01 - 250
Mesures d'exposition	556	13,6	0,38	< 0,02 - 896

(*) Concentration _{Cr VI total} = Concentration _{Cr VI soluble} + Concentration _{Cr VI insoluble}

humide (décapages sulfochromiques, conversion chimique, bains d'oxydation anodique chromique, procédés électrolytiques) ou par projection thermique (plasma d'arc soufflé et HVOF).

Concernant la voie humide, les mesures ont été réalisées essentiellement lors d'opérations de chromage dur et décor. Il est à noter une différence significative entre l'exposition mesurée dans les activités de chromage dur et celle, beaucoup plus faible, liée aux autres activités de chromage.

Dans les secteurs du chromage dur, les moyennes géométriques des niveaux d'exposition sont inférieures à 1 µg/m³, mais avec des dépassements fréquents, dont les valeurs maximales atteignent quelques dizaines de µg/m³ en composés du Cr VI. Ces niveaux d'exposition extrêmement importants sont dus à l'utilisation dans des zones peu voire pas ventilées [6]:

- du jet d'eau pour le rinçage des pièces à la sortie du bain;
- de la soufflette d'air comprimé afin de les sécher...

Pour le chrome décor, les niveaux d'exposition mesurés sont plus modérés.

Sachant que le chrome VI peut être libéré par la solution utilisée, les postes de travail les plus exposants correspondent:

- au chargement, déchargement et décrochage des pièces (les mises aux bains sur lignes manuelles);
- au suivi des bains, notamment les ajustements en concentration et en pH;
- aux opérations de maintenance et de nettoyage du matériel.

Lors du chromage électrolytique de l'acier, la substitution des composés du Cr VI par des produits adaptés, tels que les bains à base de chrome III, pourrait être mise en œuvre afin de soustraire les travailleurs exposés aux composés du Cr VI [7].

La projection thermique génère des niveaux d'exposition supérieurs à 1 µg/m³ avec une moyenne géométrique qui atteint 5,27 µg/m³.

Les facteurs susceptibles d'influencer de tels niveaux d'exposition au chrome VI [6] sont:

- la concentration dans la poudre à projeter de chrome, d'oxydes de chrome ou d'alliages de chrome (carbure de chrome, Ni-Cr.);
- les températures et vitesses de mises en œuvre;

ENCADRÉ 2

LES EFFETS SUR LA SANTÉ AU TRAVAIL

Le chrome métal et les composés du chrome trivalent sont responsables d'affections locales de type eczémas de contact ou d'irritations bronchiques.

Le chrome VI peut entraîner des effets aigus, chroniques et cancérogènes chez l'homme. La toxicité aiguë du chrome VI est liée essentiellement à ses propriétés corrosives et irritantes. Selon les voies d'exposition, les symptômes peuvent être sévères:

- inhalation: irritation des muqueuses respiratoires, ulcérations de la muqueuse nasale, douleurs thoraciques...;
- contacts cutanés ou oculaires: brûlures sévères de la peau, atteinte oculaire pouvant aller

de la simple conjonctivite à des lésions graves de la cornée;

- ingestion accidentelle: lésions caustiques du tube digestif avec brûlures bucco-œsophagiennes, douleurs épigastriques...

Lors d'expositions chroniques par inhalation, le chrome VI peut être à l'origine d'atteintes pulmonaires liées à ses propriétés irritantes de type rhinites chroniques avec saignements de nez, ulcérations des muqueuses nasale et bronchique, voire perforations de la cloison nasale, plus rarement asthme, etc. Le contact cutané répété peut provoquer des ulcérations caractéristiques mais aussi des dermatites eczématiformes. Enfin, l'exposition professionnelle

chronique au chrome VI et à ses composés (trioxyde de chrome, chromate de zinc... à l'exception du chromate de baryum) accroît le risque de cancers bronchopulmonaires. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a d'ailleurs classé, dès 1990, le chrome VI et ses composés dans le groupe 1 (« agent cancérogène pour l'homme ») [2]. Certaines des affections provoquées par le chrome VI (ulcérations et dermatites; affections respiratoires; affections cancéreuses) peuvent être reconnues au titre des tableaux de maladies professionnelles n°10, 10 bis, 10 ter du régime général de la Sécurité sociale.

SECTEURS D'ACTIVITÉ	NB DE MESURES	MOYENNE	MOYENNE GÉOMÉTRIQUE	ÉTENDUE
Chaudronnerie	99	2,53	0,31	< 0,02 - 97,43
Chromage dur	97	1,60	0,58	< 0,02 - 22,81
Chromage	90	0,28	0,13	< 0,02 - 1,71
Peinture aéronautique	77	82,3	3,67	< 0,02 - 896
Fabrication de ciment	42	0,19	0,10	< 0,02 - 1,54
Tannage des cuirs	37	0,18	0,12	< 0,02 - 1,41
Fonderie	30	3,08	0,15	< 0,02 - 45,26
Produits réfractaires	28	0,72	0,15	< 0,02 - 7,73
Traitement du bois	16	1,26	0,62	< 0,02 - 4,87
Oxycoupage	10	1,46	0,30	< 0,02 - 6,40
Fabrication de peintures	8	47,23	1,4	0,10 - 365
Projection thermique de métal (HVOF/ plasma d'arc soufflé)	8	7,01	5,27	1,82 - 15,34
Fabrication chrome - Ferrochrome	10	7,86	2,42	< 0,02 - 18,74
Céramique	3	0,075	-	-
Verrerie	1	< LoQ	-	-
Total	556	13,38	0,38	< 0,02 - 896

- l'efficacité des systèmes d'aspiration localisée (cabine ventilée).

La concentration la plus importante (15 µg/m³) a été mesurée lors de la projection par plasma d'arc soufflé d'oxydes de chrome alors que les autres valeurs ont été obtenues avec des alliages de chrome (Ni-Cr, carbure de chrome...) [6].

Soudage

Les techniques principalement évaluées lors de la campagne ont été :

- l'arc électrique avec électrode enrobée (AEEE), qui est sans conteste le procédé dégageant le plus de fumées [6]. D'une manière générale, l'utilisation d'électrodes enrobées (AEEE), technique de soudage fréquemment utilisée pour l'assemblage de structures en acier inoxydable, est à l'origine d'expositions très largement supérieures à la VLEP de 1 µg/m³, avec des concentrations pouvant être supérieures à 100 fois la VLEP 8h ;
- le TIG (électrode non fusible et gaz inerte) : les résultats sont globalement inférieurs à la VLEP de 1 µg/m³. Bien que ce procédé soit beaucoup moins émissif que les autres, dans certains cas les niveaux d'exposition mesurés avoisinent la nouvelle valeur de référence, voire la dépassent. Comparée aux autres techniques de soudage, celle-ci entraîne moins de fumées, car elle permet notamment de se passer d'un enrobage, de protéger la soudure par un gaz inerte, d'obtenir une température de fusion quasi immédiate et, de plus, la zone à souder est extrêmement localisée [6] ;
- le MIG (électrode fusible et gaz inerte) : la formation de fumées, comme la crépitation avec projection de particules métalliques incandescentes,

peut être très importante et dépend notamment du mode de fusion employé (court-circuit, globulaire, arc spray). Les niveaux d'exposition générés par ce procédé de soudage sont logiquement très importants : 5 fois la VLEP 8h [6].

↑ **TABLEAU 2**
Niveaux d'exposition au Cr VI (en µg/m³) par secteurs d'activité.

Découpe plasma, laser

La torche servant au coupage plasma est quasi identique à celle utilisée pour le soudage. Toutefois, l'ouverture en bout de torche est beaucoup plus petite et permet d'atteindre des températures extrêmement élevées avec une zone de chaleur très étroite.

Dans le procédé de découpe par faisceau laser, la chaleur générée par le faisceau de lumière est très intense et sert à fondre très localement le solide à découper.

Ces opérations de découpe d'aciers inoxydables génèrent des émissions de fumées et de poussières contenant du chrome VI pouvant dépasser, dans certains cas, les 25 % de la VLEP 8h pour des postes disposant pourtant de tables aspirantes [6].

Traitement du bois

Pour protéger l'intégrité structurelle, l'apparence et par conséquent la durabilité du bois, celui-ci peut être imprégné de produits conservateurs à base de chrome VI.

Ce traitement émet des quantités de chrome VI dans l'air inférieures à 1 µg/m³ (moyenne géométrique), mais avec des dépassements fréquents.

Autres secteurs investigués

Dans les autres secteurs, les niveaux d'exposition sont moindres mais, là aussi, des expositions supérieures à 1 µg/m³ surviennent de manière



plus ou moins fréquente: tanneries, cimenteries, produits réfractaires...

Aucun dépassement de la VLEP 8h à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ n'a été constaté lors de la réalisation des tâches suivantes:

- émaillage;
- essais, analyses en laboratoire;
- ensachage manuel;
- maintenance, contrôle.

Concernant les tanneries, elles ont pour la plupart déjà substitué le chrome VI par du chrome III notamment. Pour autant, elles peuvent utiliser, lors du processus, des bains contenant un oxydant tel que le permanganate de potassium ou les hypochlorites qui ré-oxydent de nouveau le chrome III en chrome VI.

Les niveaux d'exposition mesurés restent relativement modérés, environ 10% de la VLEP 8h.

Dans les cimenteries, lors de la fabrication du ciment, le chrome présent dans ses composants (argile, par exemple) sous forme de chrome III va, lors de la cuisson du mélange (*clinker*), s'oxyder en chrome VI.

Pour en limiter la concentration et de fait les effets sur les maçons (eczémas), les cimenteries ajoutent au clinker un agent réducteur, comme le sulfate de fer, qui permet de réduire le chrome VI en chrome III.

Les niveaux d'exposition des salariés sont tous inférieurs aux 30% de la VLEP 8h.

Cette étude a permis de caractériser les niveaux d'exposition aux composés du Cr VI en France et de confirmer l'applicabilité de la méthode de prélèvement et d'analyse développée par l'INRS pour mesurer les expositions aux composés du Cr VI en comparaison à la nouvelle VLEP 8h de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ applicable depuis le 1^{er} juillet 2014 en France.

Globalement, environ 30% des expositions mesurées dépassent cette valeur limite. Ce dépassement est de l'ordre de 60% si l'on se réfère à la valeur limite de $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ recommandée par le Niosh³ aux États-Unis début 2013 [1].

Lors de cette campagne, des secteurs d'activité classiquement cités comme utilisateurs de composés du Cr VI dans d'autres enquêtes [1] n'ont pas été identifiés en France. Il s'agit de la fabrication des pigments, des catalyseurs, de l'ennoblissement textile et de son utilisation dans la plasturgie. D'une manière générale, la substitution des composés du Cr VI est d'ores et déjà réalisée dans des secteurs comme ceux de la fabrication des peintures et du tannage des cuirs.

Bien que le nombre de mesures d'exposition soit faible ($n = 10$) et le nombre de travailleurs exposés probablement peu important, des niveaux d'exposition très supérieurs à la VLEP 8h de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été mesurés lors de la fabrication de chrome-ferrochrome ($\text{MG} = 2,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

La métallisation par projection thermique de métal (HVOF/plasma d'arc soufflé), le meulage

Dans une entreprise de traitements de surface, les pièces passent par la ligne de traitement électrolytique, contenant du chrome VI.



© Patrick Delapierre pour l'INRS

TYPE DE TÂCHES	NB MESURES	MOYENNE	MOYENNE GÉOMÉTRIQUE	ÉTENDUE
Conduite d'installations de galvanoplastie	184	0,94	0,28	< 0,02 - 22,81
Soudage TIG, MAG, arc...	104	2,81	0,42	< 0,02 - 97,43
Application de peinture par pulvérisation	45	135,50	10,38	< 0,02 - 896
Conduite de broyeurs, mélangeurs	38	10,82	0,22	< 0,02 - 365
Tannage, corroyage des peaux	37	0,18	0,12	< 0,02 - 1,41
Ponçage manuel	36	6,51	0,52	< 0,05 - 82,4
Conduite de fours (hors fonderies)	26	4,02	0,29	< 0,02 - 45,26
Conduite de fours de fonderies	24	3,34	0,35	< 0,02 - 18,74
Imprégnation du bois en autoclave	16	1,26	0,62	< 0,05 - 4,87
Transport-manutention mécanisés	15	0,26	0,10	< 0,02 - 1,54
Usinage par abrasion thermique	14	1,02	0,12	< 0,02 - 6,4
Essais, analyses de laboratoire	6	0,14	0,12	< 0,05 - 0,33
Ensachage manuel	4	0,32	0,20	0,09 - 0,85
Maintenance, contrôle...	4	0,07	0,06	< 0,02 - 0,13
Émaillage	3	0,075	-	-

(et/ou ponçage) de peinture aéronautique et la fabrication de peintures sont les activités pour lesquelles la moyenne géométrique des expositions aux composés du Cr VI est supérieure, voire très largement supérieure à 1 µg/m³. Des niveaux d'exposition dépassant les 15 µg/m³ ont même été mesurés dans ce type d'activités [6].

Dans la peinture, la substitution des composés du Cr VI par des pigments adaptés tels que les phosphates mixtes de zinc-aluminium ou le molybdate de zinc pourrait être mise en œuvre afin de soustraire les salariés exposés aux composés du Cr VI dans l'aéronautique ou lors de la fabrication de telles peintures [8].

Il est à noter qu'un procédé de soudage comme le TIG, connu auparavant pour ne pas être exposant

en comparaison aux autres procédés de soudage (AEEE, TIG...), l'est depuis la mise en place de cette nouvelle valeur de référence de 1 µg/m³.

Au regard de ces résultats préoccupants, il convient sans délai de substituer le chrome VI et ses composés. Lorsqu'aucune substitution n'est possible, l'entreprise doit impérativement réduire les niveaux d'exposition des salariés en mettant en place des mesures de prévention collectives adéquates. ●

1. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.

2. La moyenne géométrique (GM) représente la tendance centrale d'une distribution log-normale avec généralement un écart très important entre les valeurs les plus faibles et les plus élevées.

3. National Institute for Occupational Safety and Health.

↑ **TABLEAU 3**
Niveaux d'exposition au Cr VI (en µg/m³) par type de tâche.

BIBLIOGRAPHIE

[1] VINCENT R., GILLET M., GOUTET P., GUICHARD C., HEDOUIN-LANGLLET C., FROCAUT A.-M., LAMBERT P., LERAY F., MARDELLE P., DOROTTE M., ROUSSET D. *Occupational Exposure to Chrome VI Compounds in French Companies: Results of a National Campaign to Measure Exposure (2010-2013)*. *Ann. Occup. Hyg.*, 2014, 1-11.

[2] *Chromium and chromium compounds IARC monographs on the evaluation of carcinogenic*

risks to humans. Vol. 49. Lyon: IARC; 1990, pp. 42-256.

[3] Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Les composés du chrome hexavalent. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective, 2010, 95 p., Anses, France.

[4] Décret n° 2012-746 du 9 mai 2012 fixant des valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes pour certains agents chimiques. *Journal*

Officiel de la République française n°0109 du 10 mai 2012, p. 8773.

[5] Chrome hexavalent - spéciation du chrome, méthode 084, v03. Base de données MétroPol, www.inrs.fr, site consulté le 22 août 2013.

[6] LERAY F., BARAT C., BOURDEL G., PORTANGUEN E., MOREAU N., POILPRÉ N., DUTREUIL C. Le chrome VI en milieu de travail, www.carsat-pl.fr,

octobre 2013; www.carsat-pl.fr/telechargements/pdf/entreprises/risque_chimique_chrome_6.pdf; site consulté le 17 février 2015.

[7] Produit à substituer: Oxyde de chrome VI, FAS 8, INRS (2013). www.inrs.fr, site consulté le 21 septembre 2013.

[8] Produit à substituer: Chromate de strontium, FAS 27, INRS (2010). www.inrs.fr, site consulté le 2 septembre 2013.

STYRÈNE ET POLYESTER STRATIFIÉ: NIVEAUX D'EXPOSITION ET ACTIONS DE PRÉVENTION

Classé cancérogène possible et, depuis peu, toxique pour la reproduction, le styrène est au cœur des préoccupations du réseau Prévention. Alors que des expositions non négligeables ont été observées en entreprise, peu de données d'exposition tenant compte des nouveaux procédés et résines utilisés sont disponibles. Une campagne d'évaluation a donc été menée courant 2013 afin de recueillir ces informations et de mieux préparer les actions de réduction des expositions au styrène.

**CHRISTINE
GUICHARD**
Carsat Rhône-
Alpes

**FABRICE
LERAY**
Carsat Pays-
de-la-Loire

**GAUTIER
MATER**
INRS,
département
Métrologie
des polluants

La réduction des expositions au styrène (Cf. Encadré) dans la mise en œuvre du polyester figure parmi les quatre actions prioritaires inscrites au plan d'actions CMR de la CNAMTS et des Carsat pour la période 2014-2017.

Différentes raisons ont conduit à retenir cet objectif :

- le styrène est classé cancérogène possible (2B) par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) depuis 2002 et vient d'être classé toxique pour la reproduction catégorie 2 avec la phrase de risque H361d « susceptible de nuire au fœtus » par l'Union européenne (6^e adaptation du règlement CLP parue en mai 2014). Il présente également des propriétés neurotoxiques, qui peuvent provoquer un trouble de la vision des couleurs (dyschromatopsie) ou une baisse de l'audition (étiquetage spécifique mentionnant son ototoxicité depuis mai 2014 également). C'est aussi un irritant oculaire, cutané et respiratoire. Certaines des affections provoquées par le styrène peuvent être reconnues au titre des tableaux de maladies professionnelles n°66 et 84 du régime général de la Sécurité sociale. Sachant que l'exposition cutanée peut participer de façon substantielle à la charge corporelle, l'Anses² lui a attribué la mention « peau » ;
- des expositions conséquentes au styrène ont été constatées par les Carsat et l'INRS ;
- l'accompagnement de nombreuses entreprises a permis de démontrer que des actions de prévention efficaces pouvaient être mises en œuvre, même si certaines situations de travail restent complexes à traiter. Cette expérience du réseau Prévention a notamment permis la révision du guide pratique de ventilation¹ spécifique à cette activité ;

• l'Anses préconise depuis 2010 :

- un abaissement de la valeur limite d'exposition professionnelle sur 8h (VLEP 8h) de 215 (50 ppm) à 100 mg/m³ (23 ppm), afin de prévenir d'éventuels effets neurotoxiques du styrène ainsi que la mise en place d'une valeur limite court terme (VLCT-15 minutes) de 200 mg/m³ du fait du caractère irritant pour les muqueuses respiratoires ;
- la mise en place d'une valeur limite biologique ;
- les produits de substitution actuellement sur le marché, par exemple les résines époxydiques, polyuréthanes ou méthacryliques, peuvent provoquer des phénomènes d'allergies susceptibles d'être graves et ne peuvent donc pas formellement être préconisés.

Comme solution alternative, l'entreprise et/ou le fournisseur ont aussi la possibilité d'opter pour un diluant réactif autre que le styrène (par exemple, divinylbenzène, vinyltoluène ou autres résines acryliques). Toutefois, peu d'informations sont disponibles sur les données toxicologiques de ces substances.

La campagne de mesures 2013

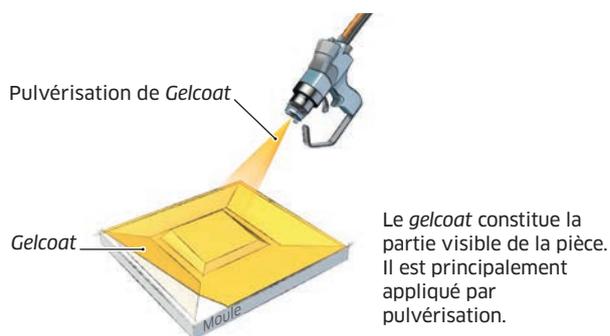
Quatre paramètres principaux influent sur les expositions au styrène :

- la nature des pièces fabriquées (taille et forme) ;
- le procédé utilisé ;
- la résine mise en œuvre ;
- les protections collectives utilisées.

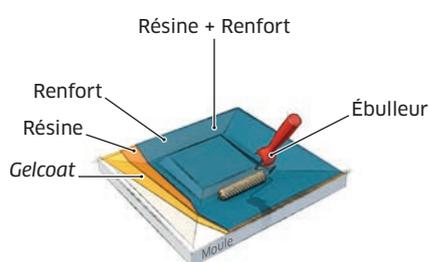
Les anciennes données d'exposition atmosphérique disponibles ne permettaient pas une analyse fine selon ces quatre critères. Une campagne d'évaluation a donc été organisée courant 2013 afin de recueillir ces informations et permettre de mieux organiser l'action Cnamts 2014-2017.

Celle-ci avait pour objectif de :

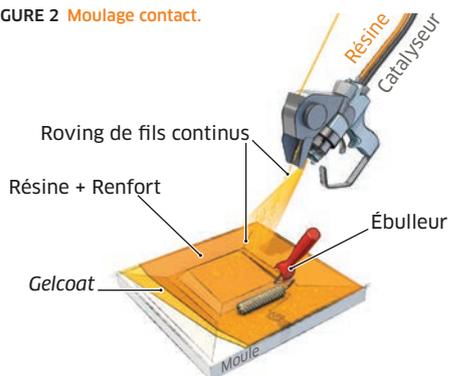
LE STYRÈNE ET LES POLYESTERS STRATIFIÉS



↑ FIGURE 1 Gelcoating.



↑ FIGURE 2 Moulage contact.



↑ FIGURE 3 Projection simultanée.

© 3ZIBS pour l'INRS

Comme pour le moulage contact, une couche de *gelcoat* peut être appliquée sur le moule.

Relativement plus récente, l'infusion nécessite un moule, un diffuseur et une bache à vide. La bonne migration de la résine à travers les renforts déposés au préalable est assurée par une mise sous vide du moule, la résine n'étant plus injectée, mais acheminée *via* des canules.

Le procédé SMC (*Sheet Moulding Compound*) utilise quant à lui des mats pré-imprégnés de résines: la feuille est découpée à la taille voulue, pesée puis déposée sur le moule. La pièce est alors mise en forme en pression et en température.

Les polyesters stratifiés sont des matériaux composites constitués principalement d'une résine polyester (thermodurcissable après réaction) et d'un matériau de renfort en fibres de verre (fils, tissus, mats, etc.). Les pièces obtenues peuvent être de toute taille et de toute forme et sont utilisées dans de nombreux secteurs comme la plasturgie, la construction navale, la carrosserie, etc.

Deux principaux types de technologies sont utilisés:

• **Les techniques dites « moule ouvert »**

Le principe consiste à déposer sur la forme à mouler une succession de couches (plus communément appelées strates ou plis).

La première couche a pour fonction de protéger la pièce à l'aide d'un *gelcoat* (Cf. Figure 1).

Ensuite, les différentes couches sont réalisées soit par moulage contact, dont le principe consiste à déposer manuellement des renforts (mats ou tissus) sur la forme à mouler puis à les imprégner de résine au rouleau/pinceau (Cf. Figure 2) ou par pulvérisation, soit par projection simultanée de résine et de fibres coupées (Cf. Figure 3).

Pour chaque strate, un compactage au rouleau (« ébullage ») est nécessaire afin de chasser l'excédent d'air et améliorer l'imprégnation des renforts.

Le moulage contact et la projection simultanée sont les techniques les plus utilisées en France.

NB: D'autres procédés « moule ouvert » existent, par exemple l'enroulement filamentaire.

• **Les techniques dites « moule fermé »**

Le principe est de mouler les pièces en faisant migrer dans un moule fermé (moule et contre-moule):

- sous basse pression (procédé RTM: *Resin Transfer Moulding*) de la résine afin d'imprégner des renforts déposés au préalable;

- sous forte pression (procédé BMC: *Bulk Moulding Compound*) de la résine chargée notamment de renforts.

- repérer ou confirmer les tâches les plus exposantes dans la profession en fonction des paramètres précités;
- repérer l'état des protections collectives existantes pour chacune de ces tâches;
- mettre en évidence les mesures de prévention les plus adaptées en fonction des bonnes pratiques rencontrées durant la campagne de mesures et de l'expérience des Carsat dans le domaine.

Les seize Carsat métropolitaines dont les huit laboratoires interrégionaux de chimie (LIC) et les CGSS de Guadeloupe et Martinique ont participé à

cette action, ainsi que l'INRS pour la définition du protocole analytique et l'exploitation statistique des résultats de métrologie.

Les LIC sont intervenus dans 112 entreprises (Cf. Figure 4) afin de réaliser des mesures d'exposition atmosphérique et d'évaluer en parallèle les moyens de prévention disponibles.

Méthode utilisée dans les entreprises rencontrées

Les mesures d'exposition ont été réalisées en employant la méthode MetroPol³ n°12-V02 qui



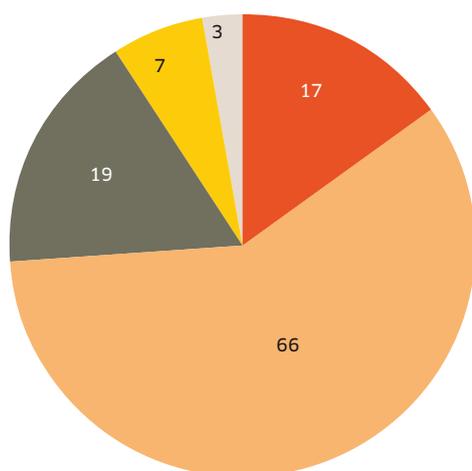


FIGURE 4 →
Nombre
d'entreprises par
tranche d'effectif.



Lors de la fabrication de pièces sur mesure en matériaux composites par le procédé « moule ouvert », une opératrice projette la résine (styrène), un catalyseur et des fibres de verre.

repose sur le prélèvement de l'air des lieux de travail avec un tube de charbon actif et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme ou spectrométrie de masse.

Les prélèvements ont été réalisés dans un objectif de prévention : ils ont volontairement été effectués sur la durée des tâches exposantes. D'une durée comprise entre 3 et 320 minutes, ils ne prennent pas en compte la protection apportée par les équipements de protection respiratoire et ne sont pas directement comparables à la VLEP 8h.

Cette campagne a permis de cibler les mesures de prévention à préconiser afin de réduire (au

niveau le plus bas possible techniquement) les expositions liées aux phases les plus exposantes. Ces mesures contribueront ainsi au respect de la VLEP 8h dans les entreprises concernées.

Un état des lieux des équipements de protection collective en place a par ailleurs été réalisé dans chaque entreprise, en utilisant un questionnaire préétabli. Les entreprises ont été sélectionnées par chaque Carsat en recherchant un maximum de diversité dans les techniques d'application.

Exploitation des données métrologiques

Trois secteurs d'activité concentrent la majorité des résultats (Cf. Figure 5).

La construction navale apparaît comme le domaine d'activité le plus exposant, puis la carrosserie poids lourds. La plasturgie présente de meilleurs résultats, tant pour les mesures représentatives d'une exposition sur 8 heures, que pour les mesures par tâche et les VLCT.

Toutes activités confondues, si l'on exploite uniquement les résultats proches des mesures de VLEP 8h, 67% des résultats sont inférieurs à la VLEP 8h de 100 mg/m³ proposée par l'Anses (protection respiratoire non prise en compte).

L'analyse par tâche (Cf. Figure 6) montre que le moulage contact apparaît comme la méthode d'application la plus exposante et que les expositions correspondantes par tâche semblent la plupart du temps supérieures à la VLEP 8h prescrite de 100 mg/m³.

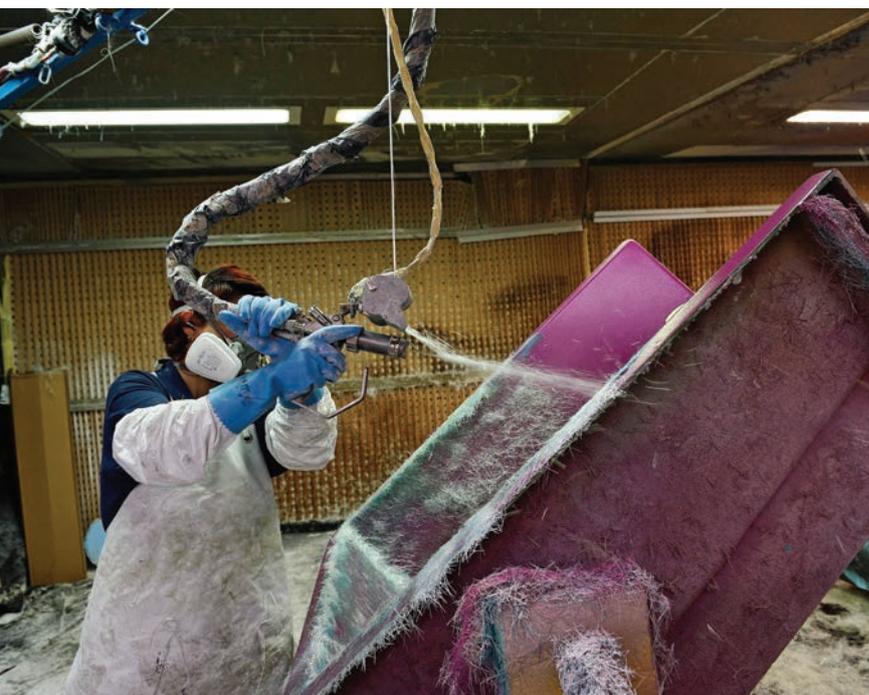
La projection simultanée et l'enroulement filamentaire sont également très exposants.

Les opérations de gelcoating, initialement annoncées comme très exposantes, ont donné des résultats meilleurs qu'attendus. Cette couche de protection correspondant aussi à la couche de finition, le gelcoating est la plupart du temps réalisé en cabine ventilée pour limiter les dépôts de poussières sur le moule. Par ailleurs, les quantités déposées sont relativement modérées.

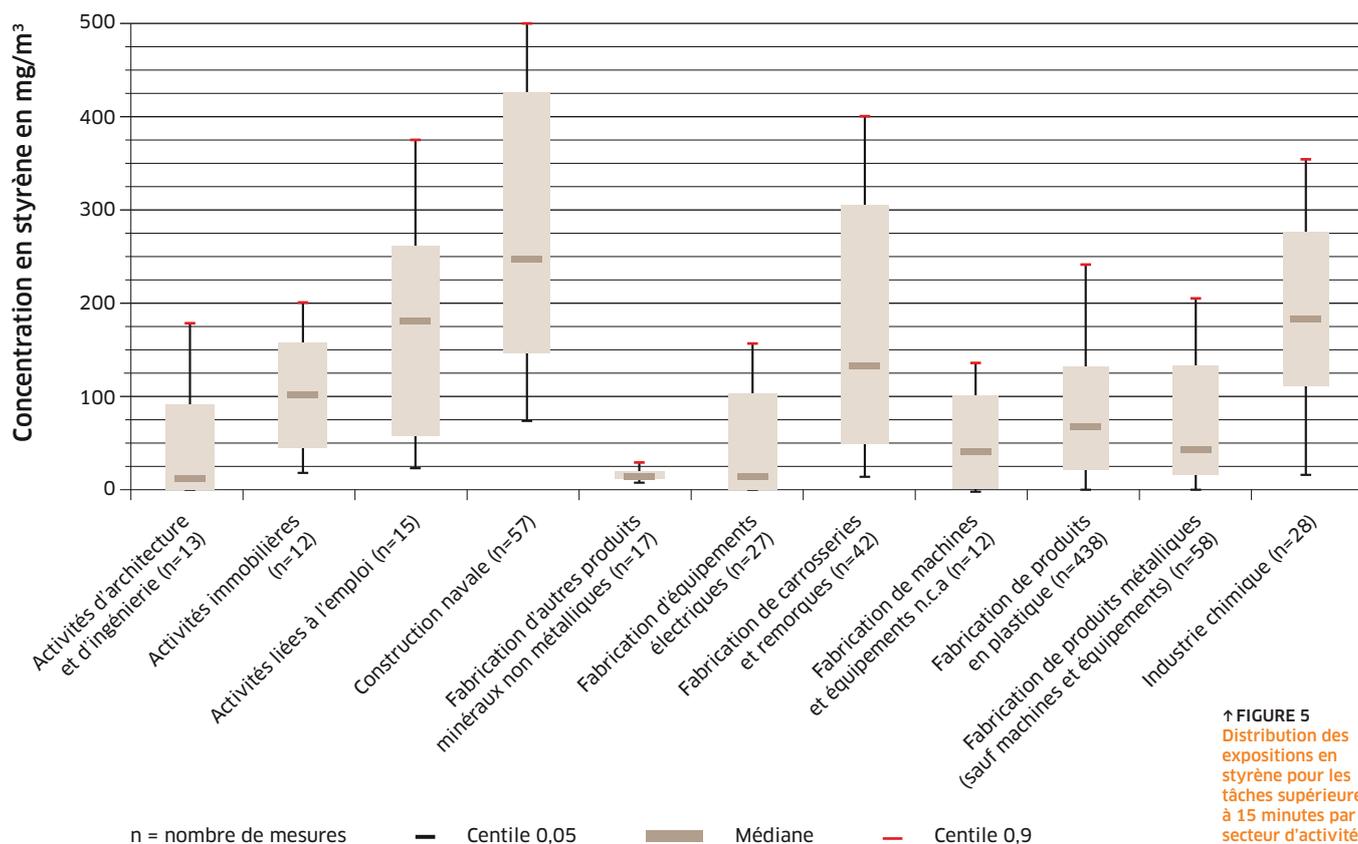
Les process « moule fermé » (SMC, BMC et RTM) donnent de bien meilleurs résultats. Quelques artefacts restent proches de 100 mg/m³ mais sont souvent liés à la proximité de process « moule ouvert ».

Enfin, l'analyse par type de résines (Cf. Figures 7 a et b) montre que l'utilisation de résines à faible teneur en styrène (FTS: concentration en styrène < 40%) semble réduire les expositions atmosphériques de l'opérateur qui réalise l'application, contrairement aux résines à faible émission de styrène (FES).

Pour ces résines FES, l'ajout d'adjuvants (par exemple, des paraffines) dans la formulation permet de réduire les émissions uniquement pendant la phase de polymérisation (séchage) mais n'intervient pas pendant l'application. Des mesures



© Gael Kerbaol/INRS



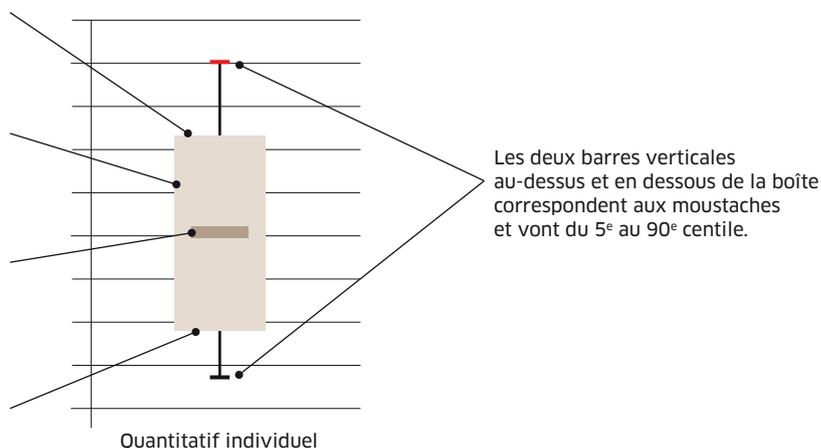
↑ FIGURE 5
Distribution des expositions en styrène pour les tâches supérieures à 15 minutes par secteur d'activité.

La bordure supérieure de la boîte représente le 75^e centile (75% des résultats sont en dessous et 25% au-dessus).

La longueur verticale de cette boîte représente l'intervalle interquartile.

La ligne horizontale en marron dans la boîte représente la médiane (50% des valeurs sont en dessous et les autres 50% sont au-dessus).

La bordure inférieure de la boîte représente le 25^e centile (25% des résultats sont en dessous et 75% au-dessus).



complémentaires pour valider l'efficacité des résines FES en zones de stockage seraient nécessaires. Ces résultats devront être confirmés par un nombre de prélèvements plus important.

Exploitation des questionnaires d'évaluation des moyens de prévention

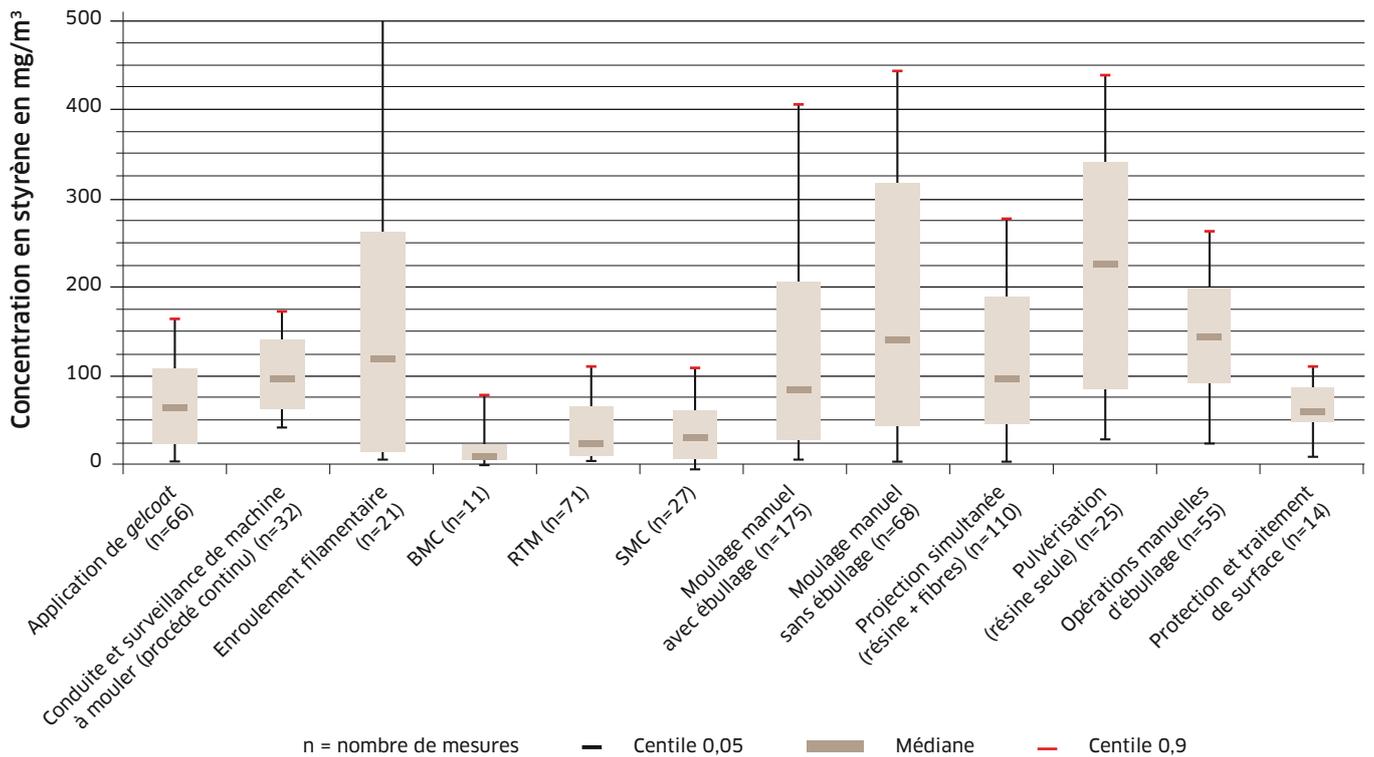
Du point de vue de la prévention générale, seules 14% des entreprises ont effectué le contrôle réglementaire annuel de l'efficacité de leurs ventilations et très peu ont procédé à des mesures d'expositions atmosphériques (8% dans la dernière année, un résultat qui n'est pas anormal puisqu'il n'y avait pas

de VLEP réglementaire pour le styrène à l'époque). Si on élargit aux cinq dernières années, seules 36% des entreprises ont réalisé ces deux types de contrôle.

Une estimation qualitative globale des protections collectives rencontrées a été réalisée: seules 11% de ces estimations ont été qualifiées de « satisfaisantes » par les Carsat, 50% « partiellement satisfaisantes » et 30% « non satisfaisantes »: une forte marge d'évolution semble donc possible. La répartition des process rencontrés est présentée sur la figure 8.

Les questionnaires ont permis de mieux com-

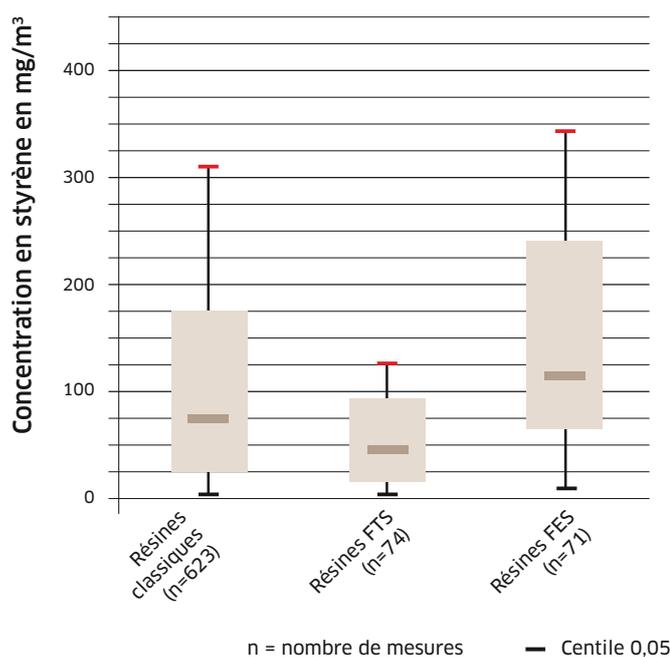




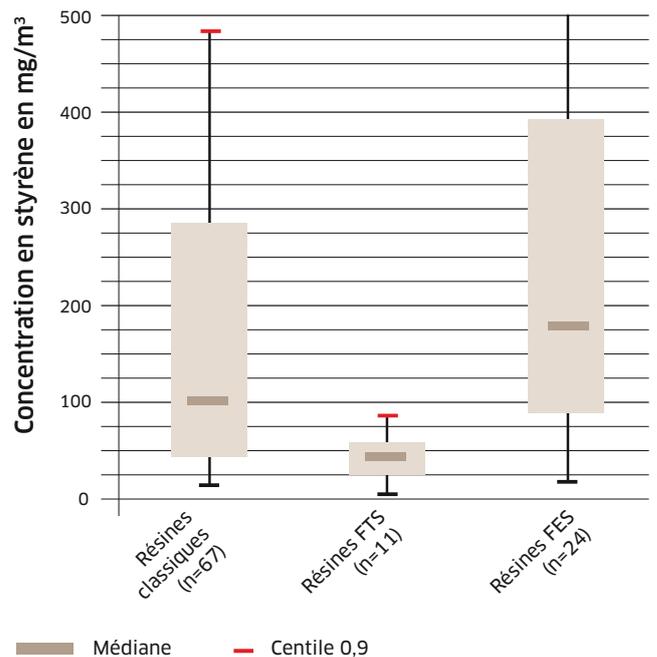
↑ FIGURE 6 Distribution des expositions en styrène par tâche dont la durée est supérieure à 15 minutes.

prendre l'influence de certains paramètres sur les expositions. Concernant la taille des pièces fabriquées, les grosses pièces creuses sont celles pour lesquelles les résultats métrologiques sont les moins bons (Cf. Tableau 1). Les types de résines employées ont également une influence. L'utilisation de résines moins émissives semble encore faible: environ 20% de pro-

cess avec des résines ou *gelcoats* FTS et 10% de résines FES parmi les produits identifiés. Pourtant, leur utilisation en moule ouvert permet d'augmenter le nombre d'installations respectant globalement les valeurs de référence (Cf. Tableau 2). Concernant les tâches connexes aux process d'application, deux d'entre elles normalement non exposantes ont lieu majoritairement dans l'atelier alors que les salariés concernés pourraient être



↑ FIGURE 7a Distribution des expositions en styrène pour les tâches > 15 minutes par type de résines.



↑ FIGURE 7b Distribution des expositions en styrène pour les tâches ≤ 15 minutes par type de résines.

mieux protégés dans un local séparé:

- préparation des moules: dans 77% des cas;
- détournage des pièces finies: dans 62% des cas.

Le nettoyage des pièces est réalisé à 93% avec de l'acétone et seuls 4% des postes de nettoyage sont ventilés, ce qui contribue tant à l'exposition des salariés qu'au risque d'incendie/explosion. Quelques situations subsistent où le nettoyage est encore réalisé avec du dichlorométhane (classé cancérogène de catégorie 2).

La moitié des postes de moulage contact ne sont pas équipés de protection collective (Cf. Tableau 3). Le taux d'équipement en captage/ventilation est meilleur dès lors qu'il y a projection (gelcoatage ou projection simultanée).

On peut supposer que les bons résultats obtenus au gelcoatage sont liés, d'une part, à un meilleur taux d'équipement en protection collective qu'au moulage contact: en effet, dès que la taille de la pièce le permet, cette opération est réalisée dans une cabine ventilée afin d'éviter les dépôts sur le moule de poussières visibles au démoulage. D'autre part, l'absence de phase d'ébullage peut également contribuer à ces bons résultats ainsi que la faible quantité déposée lors de cette opération au regard de celles nécessaires pour les autres couches.

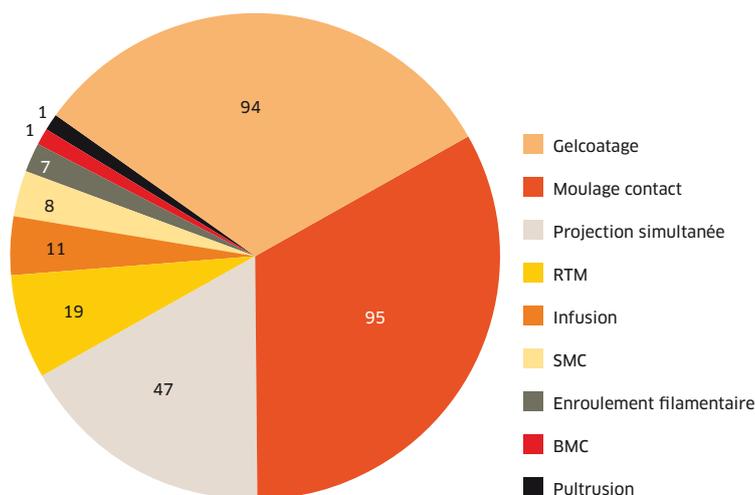
En projection simultanée, malgré un bon taux de protection collective (85%), les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants. Dans la majorité des cas, la phase d'ébullage était réalisée au poste de projection simultanée.

Les protections collectives rencontrées pour ces trois procédés se répartissent comme indiqué dans le tableau 4.

L'efficacité de l'utilisation de cabines ventilées de gelcoatage est confirmée.

Les cabines à ventilation horizontale ou les systèmes d'extraction soufflage de grande dimension permettent une bonne réduction des expositions au moulage contact, mais le taux d'équipement est notoirement insuffisant.

La projection simultanée reste une opération très exposante: la protection collective doit, si néces-



↑ FIGURE 8 Répartition des procédés rencontrés.

saire, être couplée avec le port d'équipements de protection individuelle adaptés.

À noter que 40 installations avec projection et ébullage au même poste ont été analysées. Seules sept autres installations comportaient un poste de projection et un poste d'ébullage différenciés. La conception du questionnaire n'a pas permis de statuer factuellement sur l'intérêt de séparer ces deux phases.

Quel que soit le procédé, en l'absence de protection collective correcte, le port d'EPI adaptés est impératif.

Des mesures de prévention complémentaires peuvent également être envisagées (Cf. Tableau 5):

- de manière récurrente, l'absence de local de séchage ventilé dédié est problématique: outre la pollution à proximité, l'air de compensation des installations de captage à proximité peut être pollué;
- le poste de préparation résine/gelcoat peut aussi contribuer à la pollution des locaux s'il n'est pas ventilé;
- pour éviter de se retrouver dans un flux d'air pollué en tournant autour de la pièce dans une cabine, un système de rotation des petites pièces pourrait être intéressant à condition que les

	PETITES PIÈCES	GROSSES PIÈCES NON CREUSES	GROSSES PIÈCES CREUSES (APPLICATEUR SITUÉ DANS LE CREUX)	TOUTES PIÈCES CONFONDUES
Tous procédés confondus: % d'établissements avec un seul type de pièce et toutes les mesures/tâche < 100 mg/m ³	56	33	21	41
Gelcoatage: % d'établissements avec un seul type de pièce et toutes les mesures/tâche < 100 mg/m ³	72	52	29	57

← TABLEAU 1 Mesures par typologie de pièces.



% D'INSTALLATIONS RESPECTANT LA VALEUR CIBLE DE 100 mg/m ³ /TÂCHE ET LA VLCT DE 200 mg/m ³	GELCOATAGE	MOULAGE CONTACT	PROJECTION SIMULTANÉE
Résine classique	52	43	15
Résine FTS	67	68	64*
Résine FES	pas de gelcoat FES rencontré	50*	60*

TABLEAU 2 →
Mesures par type de résine.

* résultats issus de moins de 20 questionnaires. À noter, certaines résines FES peuvent aussi être FTS.

	% POSTES ÉQUIPÉS AVEC UN CAPTAGE LOCALISÉ	% DE POSTES RESPECTANT LA VALEUR CIBLE DE 100 mg/m ³ PAR TÂCHE ET LA VLCT PRESENTIE DE 200 mg/m ³
Moulage contact	49	50
Gelcoatage	68	57
Projection simultanée	85 (85% ébullage au même poste)	35

TABLEAU 3 →
Efficacité des protections collectives pour les trois principaux process « moule ouvert ».

salariés soient formés à l'utilisation des protections collectives.

Les questionnaires ont également abordé les protections collectives des autres process: SMC, RTM, infusion et enroulement filamentaire. Le procédé BMC et la pultrusion n'ayant fait l'objet que d'un repérage, ils ne sont pas développés ici.

Globalement, les niveaux d'exposition pour le SMC sont faibles (sept des huit installations respectant la valeur cible de 100 mg/m³/tâche).

Des marges de progrès sont cependant possibles:

- les dévidoirs de pré-imprégnés et les postes de pesée sont peu ventilés (50 et 12% respectivement);
 - 37% d'installations avec une ventilation générale.
- Malgré les bons résultats, des marges de progrès sont cependant possibles pour le RTM et l'infusion (Cf. Tableau 6).

↓ TABLEAU 4
Résultats par type de protection collective pour les trois principaux process « moule ouvert ».

L'enroulement filamentaire est un procédé en moule ouvert où des expositions très importantes ont pu être constatées. Pour autant, certains aménagements permettent une réduction des expositions notable:

- bain de trempage ventilé des fils au lieu d'une pulvérisation sur les fils qu'on enroule autour du mandrin (trois des six cas renseignés);
- ventilation du mandrin (cinq des six cas renseignés);
- séchage dans un local séparé ventilé (trois des cinq cas renseignés).

Moyens de prévention à privilégier

Cette étude a permis de guider et conforter les actions prioritaires retenues au niveau national par la Cnamts:

	GELCOATAGE (94 INSTALLATIONS)		MOULAGE CONTACT (95 INSTALLATIONS)		PROJECTION SIMULTANÉE (40 INSTALLATIONS AVEC PROJECTION ET ÉBULLAGE AU MÊME POSTE SUR LES 47)	
	%	% de postes respectant la valeur cible de 100 mg/m ³ par tâche et la VLCT pressentie de 200 mg/m ³	%	% de postes respectant la valeur cible de 100 mg/m ³ par tâche et la VLCT pressentie de 200 mg/m ³	%	% de postes respectant la valeur cible de 100 mg/m ³ par tâche et la VLCT pressentie de 200 mg/m ³
Cabine à ventilation horizontale	35	71	16	57	41	41
Cabine à ventilation oblique	5	0	1	100	-	-
Cabine à ventilation verticale	17	71	1	0	13	25
Extraction soufflage de grande dimension			19	73	24	30
Autre captage	11	29	12	30	7	67
Absence captage	32	36	51	39	15	40

		GELCOATAGE	MOULAGE CONTACT	PROJECTION SIMULTANÉE
Séchage dans un local ventilé dédié ou une étuve ventilée		27%	20%	24%
Poste préparation résines ventilé		41%	21%	32%
Captage localisé avec flux horizontal/oblique	Système rotation des pièces opérationnel	33%	12%	30%
	Position opérateur correcte	51%	39%	47%

← TABLEAU 5
Mesures de prévention complémentaires.

	RTM (19 INSTALLATIONS)	INFUSION (11 INSTALLATIONS)
% respectant la valeur cible de 100 mg/m ³ /tâche	95%	95%
Préparation résine en fût fermé	67%	67%
Rejet pompe à vide dans l'atelier	100%	67%
Captage localisé	16%	Non renseigné
Ventilation générale	16%	54%

← TABLEAU 6
Protection collective pour les procédés RTM et infusion.

- réduire le risque à la source :
 - privilégier les techniques « moule fermé » permettra de réduire les expositions, mais aussi les débits d'extraction – donc les coûts de fonctionnement des installations de protection collective et les coûts de traitement des effluents;
 - privilégier les résines moins émissives pour les procédés « moule ouvert »: résines FTS notamment;
- mettre en œuvre des protections collectives efficaces, notamment :
 - pour les opérations de gelcoatage, de moulage au contact et de projection simultanée: utilisation de cabines ventilées performantes adaptées et gérées quand la taille et la forme des pièces le permettent, notamment dès lors qu'il y a pulvérisation;
 - pour la réalisation et/ou la réparation de grosses pièces par moulage contact ou par projection simultanée et pour l'enroulement filamentaire: rechercher activement des solutions de captage efficaces et adaptées aux types de pièces fabriquées. Dans l'attente, utiliser des EPI adaptés, entretenus et correctement stockés;
 - le séchage des pièces doit être réalisé dans un local ventilé si possible séparé;
- en matière de protection individuelle, un équipement de protection respiratoire est nécessaire pour toutes les phases au contact rapproché des pièces émissives (ébullage, par exemple) ou lorsque la protection collective doit être complétée. Il faut utiliser *a minima* un masque à cartouche :
 - AX en présence de styrène + acétone (sinon A2);
 - P3 dès qu'il y a pulvérisation.
 Une capote avec ventilation assistée assure une

protection plus efficace, car mieux supportée et donc portée. En outre, elle permet une protection du visage et le port de lunettes correctrices si nécessaire.

Attention: l'adduction d'air doit être envisagée pour les plus fortes concentrations⁴.

La protection de la peau ne doit également pas être négligée: un vêtement de travail et des gants doivent être portés.

- compléter ces mesures par une séparation des tâches exposantes, un captage aux postes de préparation résines (en SMC: aux postes de découpe et de pesée de pré-imprégnés également), des systèmes de rotation des pièces permettant d'éviter de se retrouver dans le flux d'air extrait, rejet pompes à vide hors atelier, etc.;
- former le personnel pour connaître les risques et les mesures de prévention. ●

1. Mise en œuvre des polyesters stratifiés. Guide pratique de ventilation n°3, INRS, ED 665.

2. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.

3. La base de données Métropol INRS est un recueil de méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques. Elle est consultable sur www.inrs.fr.

4. Voir la brochure Les appareils de protection respiratoire, INRS, ED 6106.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les autres membres du groupe de travail qui ont contribué à l'élaboration de la campagne de mesures 2013: Stéphane Alonso et Nicolas Tifine (Carsat Rhône-Alpes), Jean-Luc Soler (Carsat Sud-Est).