

## Base Colchic



La base de données d'exposition professionnelle aux agents chimiques Colchic regroupe l'ensemble des mesures d'exposition effectuées sur les lieux de travail par les huit Laboratoires interrégionaux de chimie (LIC) des Carsat/Cramif et les laboratoires de l'INRS. Elle est gérée par l'INRS et a été créée en 1987 à l'initiative de la Caisse nationale de l'assurance maladie (Cnam).

À ce jour, Colchic compte plus d'un million de résultats pour 745 agents chimiques.

# PORTRAIT DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AUX SUBSTANCES CHIMIQUES VISÉES PAR LA MISE À JOUR DES VLEP DU 1<sup>er</sup> JUILLET 2020

Un arrêté et un décret, parus fin 2019, ont fixé ou modifié des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) réglementaires contraignantes ou indicatives pour 28 substances chimiques, applicables au 1<sup>er</sup> juillet 2020. Cet article présente un panorama des expositions professionnelles à neuf de ces substances, à partir de mesures enregistrées dans la base de données Colchic pour la période s'échelonnant de 2010 à 2019.

JEAN-FRANÇOIS SAUVÉ, GAUTIER MATER  
INRS, département Métrologie des polluants

L'arrêté du 27 septembre 2019 fixant des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) réglementaires indicatives pour certains agents chimiques<sup>1</sup> a modifié ou ajouté les VLEP définies dans l'article R. 4412-150 du Code du travail pour vingt substances chimiques (Cf. *Tableau 1*).

Treize de ces substances possédaient une VLEP indicative non réglementaire (fixée par circulaire). Une des particularités de cette mise à jour concerne la présence de deux VLEP pour le manganèse: l'une pour la fraction inhalable et l'autre pour la fraction alvéolaire. Plus récemment, le décret n°2019-1487 du 27 décembre 2019 fixant les VLEP réglementaires contraignantes<sup>2</sup> a également

mis à jour l'article R. 4412-149 du Code du travail pour huit nouvelles substances, afin de les harmoniser avec les valeurs fixées pour l'ensemble de l'Union européenne (Cf. *Tableau 1*). Ces modifications ont notamment pour effet de transposer les VLEP réglementaires de ces substances à celles définies par la directive européenne n°2017/164 du 31 janvier 2017, établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle pour 31 agents, ou de mettre en place des mesures plus strictes, selon la procédure décrite dans la directive-cadre européenne relative à l'amélioration de la sécurité et de la santé des travailleurs (directive n°89/391/CEE, adoptée en 1989). Ce décret concerne six substances

*Un biais d'interprétation est susceptible d'être introduit lors de l'exploitation des bases de données nationales d'expositions professionnelles, telles que Colchic. En effet, ces bases n'ont pas été conçues dans le but d'être représentatives de l'ensemble des travailleurs ou d'un secteur professionnel donné.*

possédant une VLEP indicative non réglementaire, une substance avec VLEP réglementaire contraignante (acide cyanhydrique) et une substance avec VLEP réglementaire indicative (1,4-dichlorobenzène). Les nouvelles VLEP françaises fixées par ces deux textes réglementaires entreront en vigueur le 1<sup>er</sup> juillet 2020<sup>3</sup>. Sur les 28 substances concernées, trois sont classées comme cancérogènes de catégorie 2 (effets cancérogènes possibles) selon le règlement européen CLP (classification, étiquetage et emballage) et deux sont classées comme toxiques pour la reproduction, soit l'amitrole (catégorie R2, susceptible de nuire au fœtus) et le monoxyde de carbone (catégorie R1A, peut nuire au fœtus) selon ce même règlement. Finalement, la directive européenne n° 2017/164 du 31 janvier 2017 concerne également trois autres agents absents de cette mise à jour, à savoir : le dichlorométhane, le bisphénol A et le perchloroéthylène, puisqu'ils possédaient déjà des VLEP contraignantes égales ou plus strictes, dans la réglementation française.

Par ailleurs, les valeurs limites d'exposition professionnelle court terme (VLEP-CT) pour l'acide acétique et l'acide acrylique, ainsi que la VLEP sur 8 heures (VLEP-8h) pour l'acide acrylique ont été revues à la hausse, principalement sur la base d'études menées au milieu des années 2000, et visent à prévenir la survenue d'effets irritants sur les muqueuses et les voies respiratoires [1-3]. À noter également que la nouvelle VLEP-CT pour l'acide acrylique est basée sur une durée de mesure d'une minute, comparativement à la durée de 15 minutes généralement utilisée pour les autres agents.

Les données de la base Colchic ont été exploitées afin de fournir un portrait des niveaux d'exposition mesurés récemment dans les milieux de travail français pour ces substances. L'extraction des données de la base a d'abord été restreinte aux mesures prélevées en zone respiratoire des travailleurs, avec pour objectif la comparaison des expositions à une VLEP-8h ou à une VLEP-CT sur une durée inférieure ou égale à 15 minutes. Le prélèvement et l'analyse des échantillons devaient également être réalisés selon des méthodes référencées. Finalement, les données ont été restreintes aux dix dernières années complètes d'évaluation (2010-2019).

Dans le but de faciliter la comparaison des distributions des niveaux d'exposition entre différents agents, des indices d'exposition (IE) ont été calculés. Les IE représentent le ratio entre la concentration mesurée et une VLEP. Par exemple, une mesure ayant une concentration supérieure à la VLEP aurait un IE supérieur à 1. Les IE ont été calculés pour chaque combinaison d'agents et de VLEP. Les valeurs dont la concentration était sous la limite de quantification (LQ) ont été remplacées par LQ/2.

Puisque la majorité des mesures enregistrées dans Colchic concernait l'exposition au manganèse inhalable et à l'acétate d'éthyle sur 8 heures, des analyses approfondies par secteur d'activité et par tâche ont été réalisées pour ces deux agents.

### Portrait global de l'exposition à l'ensemble des agents chimiques

Au total, 7834 mesures dans la base Colchic associées à neuf agents chimiques correspondaient aux critères de sélection (Cf. *Tableau 2*). Le manganèse représentait l'agent le plus fréquemment mesuré, principalement dans la fraction inhalable avec 5502 mesures (70 % du total), suivi de l'acétate d'éthyle (2103 mesures, 27% du total). À l'opposé, les données ne contenaient que deux mesures d'acide acrylique et huit mesures de formiate de méthyle. L'exploitation de la base Colchic a également révélé un faible nombre de mesures pour sept agents supplémentaires (1,4-dichlorobenzène, 2-éthylhexane 1-ol, acide cyanhydrique, amitrole, dihydroxyde de calcium, monoxyde d'azote et nitroéthane), qui n'ont pas été retenus puisque soit les mesures identifiées étaient antérieures à 2010, soit elles ne rencontraient pas les critères métrologiques minimaux définis pour cet article.

Le *Tableau 2* présente la distribution des niveaux d'exposition par combinaison d'agents chimiques et type de VLEP, ainsi que par fraction granulométrique. Il est à noter que les niveaux d'exposition ne sont pas rapportés lorsque le nombre de mesures disponibles est inférieur à 10. Le pourcentage de dépassements des anciennes VLEP réglementaires ou indicatives était relativement faible, représentant moins de 2% des mesures pour chacune des combinaisons agent/type de VLEP. En revanche, plus de 10% des mesures dépassent les nouvelles VLEP-8h pour l'acryaldéhyde, le dioxyde de soufre, le manganèse alvéolaire et le manganèse inhalable, tandis que 23% des mesures de dioxyde de soufre dépassent la nouvelle VLEP-CT. Finalement, il est à noter que dans les cas de l'acide acétique, de l'acroléine et du manganèse alvéolaire, plus de la moitié des mesures ont une concentration inférieure à la LQ.

Les secteurs associés à des dépassements des nouvelles VLEP-8h par agent, à l'exception de l'acétate d'éthyle et du manganèse inhalable (Cf. *Figures 1 et 3*), sont les suivants : location et exploitation de biens immobiliers propres ou loués (3 mesures) pour l'acroléine, les fonderies (6 mesures) et la transformation et conservation de poissons, de crustacés et de mollusques (1 mesure) pour le dioxyde de soufre, les fonderies pour le formiate de méthyle (3 mesures), les autres travaux de construction spécialisés (4 mesures) et la production, transport et distribution d'électricité (1 mesure) pour le manganèse alvéolaire, et les fonderies (4 mesures), la



	N° CAS	VLEP-8h (mg/m <sup>3</sup> )		VLEP-CT (mg/m <sup>3</sup> )		Notation	Type (année) de l'ancienne VLEP
		Nouvelle	Ancienne	Nouvelle	Ancienne		
<b>Arrêté du 27 septembre 2019 (valeurs réglementaires indicatives)</b>							
Acide acétique	64-19-7	25	–	50	25		VINR (1982)
Acide acrylique	79-10-7	29	6	59a	30		VINR (1996)
Acroléine	107-02-8	0,05	–	0,12	0,25		VINR (1982)
Amitrole	61-82-5	0,2	0,2	-	–	R2	VINR (1996)
But-2-yne-1,4-diol	110-65-6	0,5	–	–	–		
Diacétyle	431-03-8	0,07	–	0,36	–		
Ether diphenylique	101-84-8	7	7	14	–		VINR (1983)
2-Ethylhexan-1-ol	104-76-7	5,4	–	-	–		
Calcium (dihydroxyde de), fraction alvéolaire	1305-62-0	1	5	4	–		VINR (1987)
Calcium (oxyde de), fraction alvéolaire	1305-78-8	1	2	4	–		VINR (1987)
Formiate de méthyle	107-31-3	125	250	250	–	Peau	VINR (1987)
Lithium (hydrure de), fraction inhalable	7580-67-8	-	0,025	0,02	–		VINR (1987)
Manganèse et ses composés, fraction alvéolaire exprimée en manganèse	-	0,05	–	-	–		
Manganèse et ses composés, fraction inhalable exprimée en manganèse	-	0,2	1	-	–		VINR (1983)
Nitroéthane	79-24-3	62	310	312	–	Peau	VINR (1987)
Orthosilicate de tétraéthyle	78-10-4	44	85	-	–		VINR (1987)
Potassium (cyanure de), exprimé en cyanure	151-50-8	1	–	5	–	Peau	
Sodium (cyanure de), exprimé en cyanure	143-33-9	1	–	5	–	Peau	
Soufre (dioxyde de)	7446-09-05	1,3	–	2,7	–		
Terphényle hydrogéné	61788-32-7	19	–	48	–		
Trinitrate de glycérol	55-63-0	0,095	1	0,19	–	Peau	VINR (1995)
<b>Décret du 29 décembre 2019 (valeurs réglementaires contraignantes)</b>							
Acétate d'éthyle	141-78-6	734	1 400	1 468	–		VINR (1983)
Acide cyanhydrique, exprimé en cyanure	74-90-8	1	2	5	10	Peau	VRC (2007)
1,4-dichlorobenzène	106-46-7	4,5	4,5	60	306	C2, Peau	VRI (2004)
1,1-dichloroéthylène	75-35-4	8	20	20	–	C2	VINR (1987)
Dioxyde d'azote	10102-44-0 6	0,96	–	1,91	6		VINR (1982)
Monoxyde d'azote	10102-43-9	2,5	30	-	–		VINR (1987)
Monoxyde de carbone	630-08-0 3	23	55	117	–	R1A	VINR (1985)
Tétrachlorométhane	56-23-5	6,4	12	32	–	C2, Peau	VINR (1983)

Valeur court-terme basée sur une durée de 1 minute. VINR: VLEP indicative non-réglementaire; VRI: Valeur réglementaire indicative; VRC: Valeur réglementaire contraignante; R2: Reprotoxique de catégorie 2; Peau: risque de pénétration percutanée; C2: Cancérogène de catégorie 2; R1A: Reprotoxique de catégorie 1A.

↑ **TABLEAU 1**  
Liste des VLEP  
modifiées par  
arrêté ou décret  
et comparaison  
avec les anciennes  
VLEP en vigueur

transformation, conservation de la viande et préparation de produits à base de viande (1 mesure) ainsi que les activités récréatives et de loisirs (1 mesure) pour le monoxyde de carbone. Les dépassements de la VLEP-CT ont été enregistrés dans le secteur de

la fabrication de machines de formage des métaux et de machines-outils (3 mesures) pour le dioxyde de soufre, et dans la fabrication de produits en plastique (1 mesure) et la fabrication d'articles en papier et en carton (1 mesure) pour l'acétate d'éthyle.

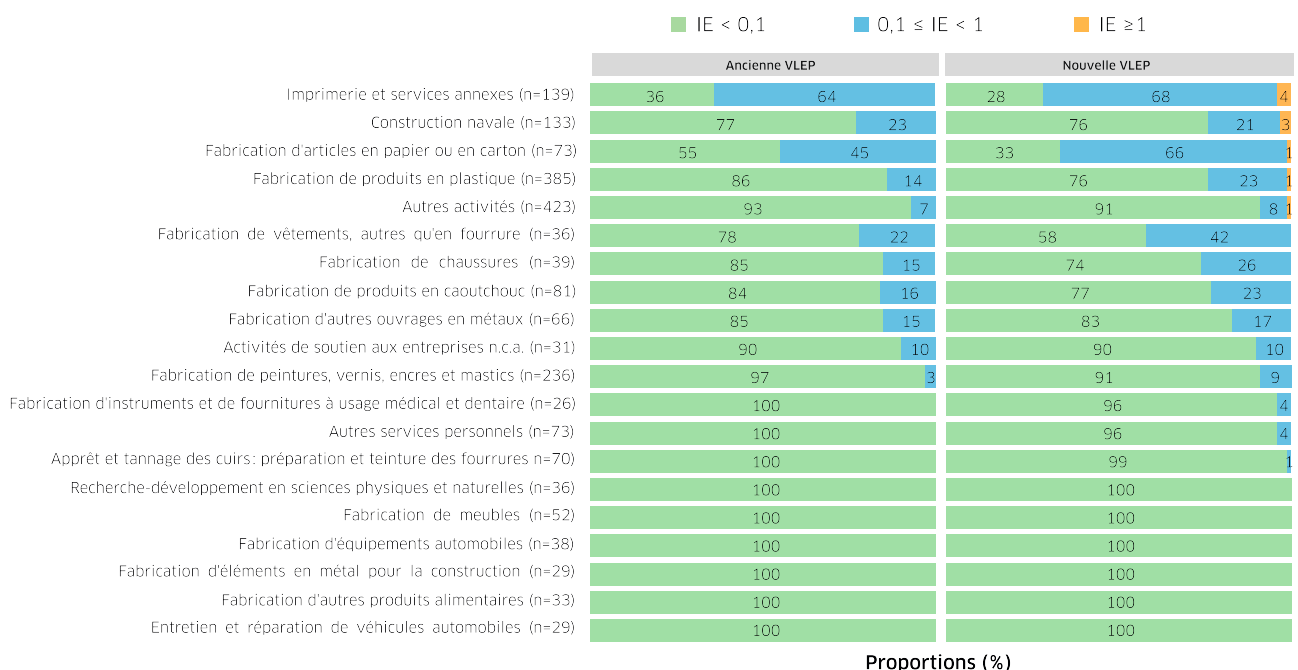
AGENT	TYPE DE VLEP	NOMBRE DE MESURES	% < LQ	CONCENTRATION (mg/m <sup>3</sup> )		ANCIENNE VLEP (mg/m <sup>3</sup> )		NOUVELLE VLEP (mg/m <sup>3</sup> )	
				Médiane	95 <sup>e</sup> centile	VLEP	% > VLEP	VLEP	% > VLEP
Acide acétique	8h	21	48	0,24	0,75	-	-	25	0
	CT	22	82	< LQ	9,49	25	0	50	0
Acide acrylique	CT	2				30		59	
Acroléine	8h	34	62	< LQ	1,84	-	-	0,05	9
	CT	8	-	-	-	0,25	-	0,12	
Dioxyde de soufre	8h	24	38	0,44	11,9			1,3	29
	CT	13	15	1,28	7,68			2,7	23
Formiate de méthyle	8h	8				250		125	
Manganèse (alvéolaire)	8h	18	56	< LQ	0,18			0,05	28
Manganèse (inhalable)	8h	5502	8	0,05	0,57	1	2	0,2	17
	CT	1							0
Acétate d'éthyle	8h	2028	26	4,69	344	1400	0	734	1
	CT	75	21	74,7	1212	-	-	1468	3
Dioxyde d'azote	8h	7	-	-	-	5,6	-	0,96	-
	CT	13	0	0,38	0,56	6	0	1,91	0
Monoxyde de carbone	8h	55	11	3,09	38,7	55	2	23	11
	CT	3	-	-	-	-	-	117	-

## Portrait de l'exposition à l'acétate d'éthyle et au manganèse par secteur d'activité et par tâche

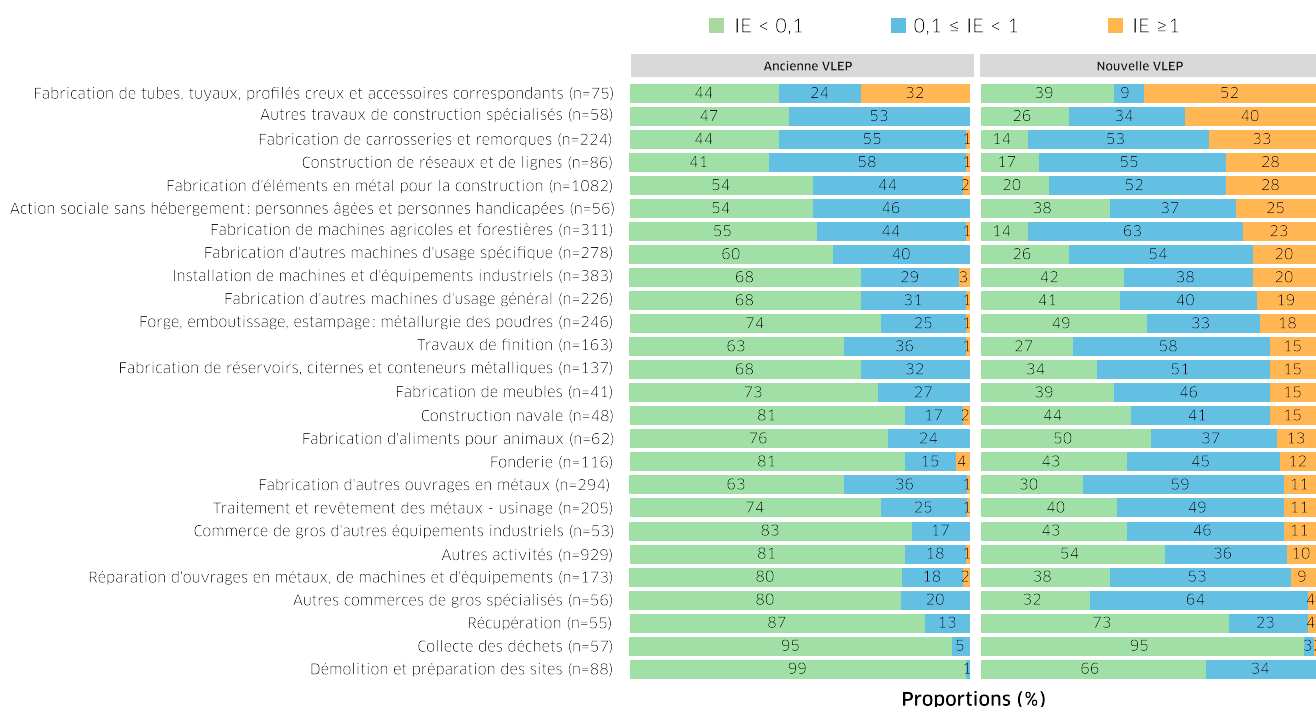
La Figure 1 présente la distribution des indices d'exposition à l'acétate d'éthyle par secteur d'activité. Pour cette figure et les suivantes, les catégories ont été ordonnées en ordre décroissant pour la proportion de concentrations dépassant la nouvelle VLEP, puis pour la proportion de concentrations supérieures à 10% de la nouvelle VLEP.

La Figure 1 montre l'étendue des secteurs d'activité où l'exposition à l'acétate d'éthyle a été évaluée, allant de la manufacture de produits divers (navires, vêtements/chaussures, automobiles, meubles, fournitures médicales...) au secteur des services. Globalement, aucun dépassement notable de l'ancienne VLEP-8h n'est observé. Quant à la nouvelle VLEP-8h, seuls les secteurs de l'imprimerie et des services annexes et de la construction

↑ TABLEAU 2  
Nombre de mesures identifiées dans la base Colchic stratifié par type de VLEP, médiane et 95<sup>e</sup> centile des concentrations, et proportion de mesures dépassant l'ancienne et la nouvelle VLEP par agent



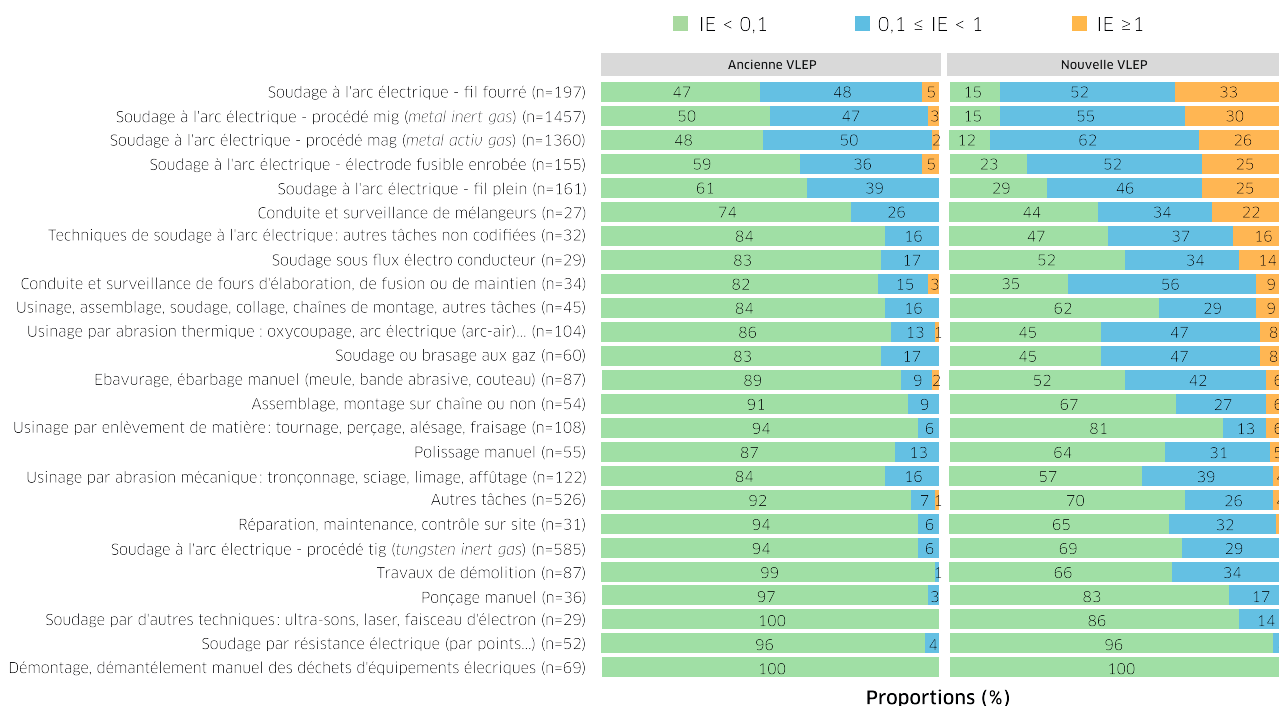
↑ FIGURE 1 Distribution des niveaux d'exposition à l'acétate d'éthyle par secteur d'activité



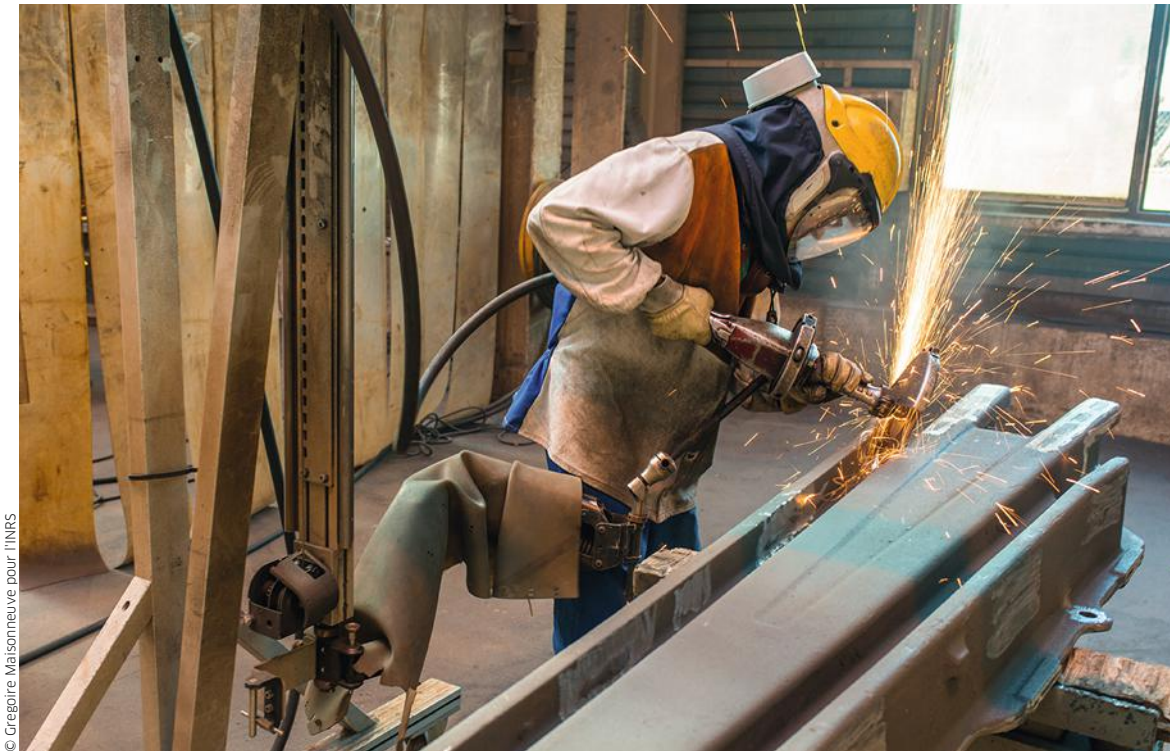
↑ FIGURE 2 Distribution des niveaux d'exposition au manganèse inhalable par secteur d'activité

navale enregistrent plus de 1% de dépassements. L'analyse par tâche montre que les dépassements dans le secteur de l'imprimerie sont surtout associés à des procédés d'impression par héliogravure et, dans une moindre mesure, à l'impression flexographique, procédé d'impression en relief. La Figure 2 présente la distribution des indices d'exposition par secteur d'activité pour le

manganèse inhalable. Le secteur présentant la plus grande proportion de dépassements de l'ancienne VLEP (32% des mesures) est celui de la fabrication de tubes, tuyaux, profilés creux et accessoires correspondants. Toutes les mesures de ce secteur dépassant la VLEP étaient associées à la tâche de soudage à l'arc électrique par le procédé MIG (*metal inert gas*). Aucune autre



↑ FIGURE 3 Distribution des niveaux d'exposition au manganèse inhalable par tâche



Fabrication d'aiguillages ferroviaires. Sur les postes d'ébarbage et de meulage des pièces en manganèse, les opérateurs sont équipés de masques à ventilation assistée avec un moteur directement sur le casque.

catégorie ne montre plus de 5% de dépassements avec l'ancienne VLEP. La comparaison avec la nouvelle VLEP propose un portrait différent, puisque quatre secteurs seulement présentent moins de 5% de dépassements.

La Figure 3 présente la distribution des indices d'exposition par tâche pour le manganèse inhalable. Les cinq tâches pour lesquelles au moins 25% des concentrations dépassent la VLEP-8h étaient toutes reliées à des procédés de soudage à l'arc électrique, incluant le soudage à l'arc en atmosphère inerte (procédé MIG), catégorie la plus fréquente avec 1457 mesures. Seul le procédé TIG (*tungsten inert gas*) donne une proportion de dépassements plus faible de la nouvelle VLEP-8h, avec 2%. Le soudage utilisant d'autres méthodes (par exemple, par ultra-sons ou par résistance électrique) présente également des niveaux plus faibles que le soudage par arc électrique, à l'exception du soudage par flux électro-conducteur. Notons également que 22% des mesures disponibles pour la tâche de conduite et surveillance de mélangeurs dépassent la nouvelle VLEP, bien que le nombre d'observations soit relativement faible ( $n = 27$ ). Ces mesures proviennent d'établissements du secteur de la fabrication d'aliments pour animaux et de la fabrication de matériaux de construction (briques, mortiers...). Parmi la catégorie des autres tâches, 4 des 18 mesures (29%) associées au décapage par sablage montrent une concentration supérieure à la nouvelle VLEP.

### Discussion

Malgré le grand nombre de mesures contenues dans la banque Colchic, il existe un manque d'information permettant d'établir un portrait de l'exposition professionnelle en France pour la majorité des substances concernées par l'ajustement de VLEP réglementaires. En effet, les données extraites de Colchic pour la période 2010 à 2019 n'ont couvert que neuf substances sur les 28 concernées par la mise à jour des VLEP, et seules deux d'entre-elles comportent suffisamment de mesures pour permettre une analyse approfondie des niveaux d'exposition rencontrés. Cette analyse portant sur l'acétate d'éthyle et le manganèse a permis d'identifier des contrastes dans les tendances observées dans les IE entre ces deux substances. Pour l'acétate d'éthyle, un solvant organique volatil, la baisse de la VLEP vise à prévenir l'irritation des voies respiratoires supérieures [4]. À la lumière des niveaux d'exposition documentés dans la base Colchic au cours des dix dernières années, cet abaissement devrait avoir une incidence limitée sur le respect de la VLEP par les entreprises, puisque les concentrations étaient globalement sous ce seuil.

Le constat est différent pour le manganèse inhalable, où l'abaissement de la VLEP vise à prévenir les atteintes neurologiques précoces associées à une exposition chronique [5]. Bien qu'aucun secteur d'activité ne montre plus de 5% de dépassements de la VLEP actuellement, l'abaissement de la VLEP mènerait à des proportions de dépassements supérieures à 10% pour la majorité de

secteurs recensés si les niveaux d'exposition restent constants. Les tâches où l'exposition au manganèse apparaît la plus problématique sont surtout liées au soudage à l'arc électrique. Une revue de la littérature récente effectuée par des chercheurs de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST, Québec, Canada) a permis de mettre en évidence quelques méthodes de maîtrise [6]. Pour le procédé MIG par exemple, l'augmentation du pourcentage de dioxyde de carbone et d'oxygène dans le mélange de gaz de protection permet de réduire les concentrations en manganèse, tandis que la littérature diverge quant à l'influence de la tension électrique sur les concentrations en manganèse. La nature du métal de base peut également influencer les niveaux d'exposition en manganèse, avec des concentrations plus faibles observées durant le soudage d'acier inoxydable, comparativement à l'acier doux. En contrepartie, l'utilisation d'électrodes en acier inoxydable est associée à une augmentation des concentrations en manganèse. Concernant le procédé par électrode enrobée, l'alimentation du courant à l'aide d'un onduleur est associée à une diminution des concentrations en manganèse [6].

Pour la tâche de décapage par sablage, une étude a montré la présence de quantités variables de manganèse dans six types d'abrasifs, incluant le sable et les particules solides de charbon (« *coal slag* ») [7]. Les risques pour la santé associés à cette tâche sont largement documentés, notamment ceux liés à l'exposition à la silice cristalline, nécessitant l'usage de protection respiratoire

appropriée, ce qui fut le cas pour la majorité des situations de travail ayant fait l'objet de mesures de manganèse disponibles pour cette tâche dans Colchic.

### Conclusion

À compter du 1<sup>er</sup> juillet 2020, de nouvelles VLEP réglementaires pour 28 substances chimiques entrent en vigueur dans le droit français. Les données collectées dans Colchic ont permis de dresser un portrait des expositions de neuf agents chimiques au regard de ces nouvelles valeurs.

Trois autres directives européennes concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail (directives 2017/2398 du 12 décembre 2017, 2019/130 du 16 janvier 2019 et 2019/983 du 5 juin 2019), ainsi qu'une quatrième directive portant sur l'établissement d'une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle (directive 2019/1831) ont communiqué des VLEP pour 37 substances chimiques. Ces dernières seront à transposer en droit français avant le 11 juillet 2021. ●

1. Arrêté du 27 septembre 2019 fixant des valeurs limites d'exposition professionnelle indicatives pour certains agents chimiques. Accessible sur <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000039165287>

2. Décret n° 2019-1487 du 27 décembre 2019 fixant des valeurs limites d'exposition professionnelles contraignantes pour certains agents chimiques. Accessible sur : <https://www.legifrance.gouv.fr/>

3. Liste des VLEP françaises. Valeurs limites d'exposition professionnelle établies pour les substances chimiques. Accessible sur : [www.inrs.fr/media.html?refINRS=outil65](http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=outil65)

## BIBLIOGRAPHIE

[1] ANSES. Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel: L'acide acétique. Avis de l'Anses, Rapport d'expertise collective. 2019. Accessible sur : <https://www.anses.fr/fr/system/files/VLEP2010SA0322-6Ra.pdf>

[2] SCOEL. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for acetic acid. Rapport SCOEL/SUM/98. 2012. Accessible sur : <http://ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=7877&langId=en>

[3] SCOEL. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for acrylic acid. 2012. Accessible sur : <http://ec.europa.eu/>

[4] SCOEL. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for ethyl acetate. SCOEL/SUM/1. 2008.

Accessible sur : <http://ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=6505&langId=en>

[5] SCOEL. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for manganese and inorganic manganese compounds. 2011. Accessible sur : <https://ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=6934&langId=en>

[6] SARAZIN P. ET AL. - Influence des paramètres de soudage à l'arc électrique sur les concentrations de fumées et leurs composantes métalliques: État des connaissances. Rapport scientifique R-1085. 2020. Accessible sur : <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-1085.pdf?v=2020-02-21>

[7] HUBBS A.F. ET AL. - Comparative Pulmonary Toxicity of 6 Abrasive Blasting Agents. Toxicological Sciences, 2001, 61(1), pp. 135-143.