

UTILISATION DES AMIDES EN FRANCE

- Amide
- France
- Enquête
- Utilisation
- Exposition professionnelle
- France

Cet article présente une étude de filière de l'INRS qui a concerné 28 secteurs industriels, parmi lesquels 10 117 établissements contactés au moyen d'un questionnaire auto-déclaré. Le taux de réponse est voisin de 45 %. Environ 20 000 salariés sont potentiellement exposés, ils se répartissent majoritairement dans les laboratoires de recherche et dans le secteur industriel de la chimie. Du point de vue des quantités mises en œuvre, une partition est effective entre les amides ayant des utilisations industrielles, diméthylformamide (DMF) et N,N-diméthylacétamide (DMAC), avec des quantités supérieures à 1 000 tonnes ; les amides n'ayant que des applications de laboratoire, formamide et acétamide, avec des quantités inférieures à 10 tonnes et ceux ayant des applications mixtes, N-méthylacétamide (NMAC) et N-méthylformamide (NMF), avec des quantités consommées comprises entre 50 et 150 tonnes.

Les substances cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) sont une composante du risque chimique qui a fait l'objet d'une prise de conscience importante ces dernières années [1]. L'étude de filière présentée dans cet article avait pour objectif d'apporter des connaissances sur les quantités mises en œuvre dans les secteurs industriels, sur le nombre de salariés potentiellement exposés et de mieux cibler les secteurs industriels à prospector en vue d'une campagne de métrologie. La cible de l'enquête est constituée par un échantillonnage de six amides sélectionnés parmi l'ensemble des agents chimiques de cette famille : le formamide, le N-méthylformamide (NMF), le N,N-diméthylformamide (DMF), l'acétamide, le N-méthylacétamide (NMAC) et le N,N-diméthylacétamide (DMAC).

Ils possèdent un caractère reprotoxique avéré (repro catégorie 2) ou cancérigène possible (carc catégorie 3) (cf. *Tableau 1*) et certains font l'objet d'une valeur limite réglementaire contraignante [2].

¹ Catégorie 2 : Substances devant être assimilées à des substances cancérigènes pour l'homme. On dispose de suffisamment d'éléments pour justifier une forte présomption que l'exposition de l'homme à de telles substances peut provoquer un cancer. Cette présomption est généralement fondée sur des études appropriées à long terme sur l'animal et/ou d'autres informations appropriées.

² Catégorie 3 : Substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles, mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante. Il existe des informations issues d'études adéquates sur les animaux, mais elles sont insuffisantes pour classer la substance dans la deuxième catégorie.

TABLEAU 1

Caractéristiques toxicologiques

Nom de la substance	Classement	VLEP
Formamide	Repro2-R61*	VLEP 8h : 30 mg/m ³
N-Méthylformamide	Repro2-R61*	
N,N-Diméthylformamide	Repro2-R61*	VLEP 8h : 30 mg/m ³
Acétamide	Carc 3**	
N-Méthylacétamide	Repro2-R61*	
N,N-Diméthylacétamide	Repro2-R61*	VLEP 8h : 7,2 mg/m ³ VLCT : 36 mg/m ³

* Repro2-R61 : Toxique pour la reproduction pour l'homme Catégorie 2¹

**Carc 3 : Cancérigène de Catégorie 3²

► Bertrand HONNERT, INRS, département Métrologie des polluants

► Michel GRZEBYK, INRS, département Epidémiologie en entreprise

USAGE OF AMIDES IN FRANCE

This paper presents an INRS industry study of 28 sectors comprising 10,117 industrial facilities surveyed by a self-declaration questionnaire. The level of response was approximately 45%. Around 20,000 employees are potentially exposed to amides and are mainly distributed amongst research laboratories and the industrial chemical sector. Concerning amide quantities implemented, there is a clear split between those with industrial usages (dimethylformamide (DMF) and N,N-dimethylacetamide (DMAC)), involving quantities greater than 1,000 tonnes, those only used for laboratory applications (formamide and acetamide), involving quantities less than 10 tonnes, and those with mixed applications (N-methylacetamide (NMAC) and N-methylformamide (NMF)), involving quantities ranging from 50 to 150 tonnes.

- Amide
- France
- Survey
- Usage
- Occupational exposure
- France

PRINCIPALES DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

SOURCES

La recherche de données actualisées s'est faite principalement au travers de la consultation de bases de données spécialisées. Trois bases de données ont fourni des éléments sur les secteurs concernés et sur des tonnages mis en œuvre :

■ **Colchic**, base de données de résultats de prélèvements d'aérosols atmosphériques alimentée par les LIC et l'INRS. Seuls trois amides sont concernés sur les 15 dernières années, sur les six retenus, le N,N-Diméthylacétamide, le N,N-diméthylformamide et le formamide avec respectivement 14, 294 et 36 prélèvements.

■ **Le kiosque de Bercy**, base de données du Ministère du budget, des comptes publics, de la fonction publique et de la réforme de l'Etat réalisée à partir de données des douanes françaises. Elle fait état des tonnages de N,N-Diméthylacétamide utilisés comme solvant de polymère ou de résine polyuréthane.

■ **Toxnet** qui permet d'accéder aux principaux domaines d'utilisation des six amides.

Parallèlement à la consultation de ces bases de données, l'étude menée à la demande du Ministère du travail [3] dans le cadre de la recherche des secteurs industriels concernés par les CMR a permis d'extraire des données actualisées. Elles ont été complétées par les informations issues des enquêtes de l'OCDE (Organisation de coopération et de développement économique) sur le N,N-Diméthylacétamide [4] et le N,N-Diméthylformamide [5]. Il ressort que la production des six amides est réalisée hors du territoire français en Europe et en Asie.

FORMAMIDE

Le formamide est un important intermédiaire de l'industrie chimique. Il est utilisé pour la synthèse des composés hétérocycliques dans l'industrie pharmaceutique. L'industrie agrochimique l'utilise lors de la fabrication de pesticides et de fongicides. Le secteur de la plasturgie le consomme en tant

que solvant pour ses propriétés d'agent antistatique. Il est utilisé comme agent de filage pour les copolymères d'acrylonitrile (ce type de fibre n'est pas fabriqué en France).

L'étude CMR [3] fait état de 7 500 salariés potentiellement exposés dont 5 010 dans le secteur pharmaceutique, le reste se répartit entre l'industrie chimique organique de base et la fabrication de produits agrochimiques et de produits chimiques à usage industriel. La consommation est évaluée à 3 800 tonnes. Son utilisation est avérée dans les laboratoires de chimie comme solvant de synthèse ou pour des analyses et dans les laboratoires de recherche en biologie comme dénaturant de l'ADN.

N-MÉTHYLFORMAMIDE

Il est utilisé comme intermédiaire de synthèse organique et comme solvant d'extraction des hydrocarbures aromatiques dans l'industrie pétrolière [6].

L'enquête CMR fait état de 300 salariés potentiellement exposés pour une consommation de 150 tonnes dans le secteur de la fabrication des produits chimiques.

N,N-DIMÉTHYLFORMAMIDE

Les utilisations du DMF sont liées à sa grande solubilité, à sa nature organique et à sa haute constante diélectrique qui en font un solvant industriel universel. Bien qu'en forte diminution, il constitue un solvant pour les fibres acryliques et polyuréthanes et rentre dans la formulation de certaines peintures et vernis industriels, d'adhésifs et des mastics dans le secteur de l'aéronautique. Il est toujours utilisé comme solvant des résines polyuréthanes aromatiques dans l'enduction, l'ennoblissement de tissus et dans la fabrication des cuirs synthétiques [7]. Il est également utilisé comme solvant de cristallisation dans l'industrie chimique et la pharmacie. Enfin, dans le secteur de la plasturgie, il était utilisé comme solvant de nettoyage des têtes d'injection. L'enquête CMR fait état de 16 000 salariés exposés dans les secteurs de la chimie, de la pharmacie et dans l'ennoblissement textile pour une utilisation voisine de 4 000 tonnes [3].

ACÉTAMIDE

Il est utilisé comme solvant et stabilisant en synthèse organique.

N-MÉTHYLACÉTAMIDE

Il est répertorié par l'EPA (Environmental protection agency) [8] comme constituant dans la fabrication de pesticide.

Quinze tonnes sont utilisées en tant que solvant lors de la réalisation de préparations intraveineuses destinées aux animaux [3].

N,N-DIMÉTHYLACÉTAMIDE

Les principales utilisations concernent la production de fibres synthétiques. Une enquête de l'OCDE mentionne son utilisation comme solvant de filage pour l'élaboration de fibres synthétiques telles qu'acrylique, polyuréthane et aramide [5].

Son utilisation comme solvant de copolymère est confirmée dans la base de données du Kiosque de Bercy. La présence de DMAC dans des proportions voisines de 50 % dans les préparations de polyuréthane permet d'en déduire un flux de matière de plusieurs milliers de tonnes pour l'année 2008. Comme le DMF, il rentre dans la formulation de certaines préparations industrielles telles que peintures (primaires de sous-couche), vernis ou mastics.

Les autres utilisations confirment son rôle de solvant réactionnel lors de la synthèse d'intermédiaires dans l'industrie des cosmétiques et pharmaceutique. L'enquête CMR mentionne une consommation de 59 tonnes dans ces secteurs.

Les six amides ne sont pas utilisés de façon homogène, seules la chimie et la parachimie semblent faire usage de l'ensemble d'entre eux. Il s'agit pour une bonne part d'une utilisation comme solvant de synthèse. Pour les autres branches, l'utilisation est généralement celle de solvant de nettoyage ou constituant de formulation (mastics, peintures, résines polymères...).

L'analyse de ces diverses sources d'information a permis de sélectionner les secteurs d'activité à interroger dans le cadre de cette enquête.

MÉTHODOLOGIE DE L'ENQUÊTE

SECTEURS D'ACTIVITÉ CONCERNÉS

Un tableau récapitulatif (cf. @*nnexe 1*) reprend l'ensemble des secteurs industriels potentiellement concernés pour chacun des amides ainsi que le nombre d'établissements que nous avons prospectés au cours de notre enquête de filière.

Il ressort quatre grandes branches d'activité à explorer :

- le textile,
- la plasturgie et le caoutchouc,
- la chimie et la parachimie,
- une catégorie plus transverse comprenant la fonderie, le raffinage du pétrole et la construction de moteurs pour avions.

CARACTÉRISTIQUES SPÉCIFIQUES

La collecte d'informations sur les amides au cours de l'enquête préliminaire a fait apparaître plusieurs caractéristiques spécifiques aux amides qu'il a été nécessaire de prendre en compte :

■ la dispersion : les amides sont des agents chimiques peu répandus ce qui a nécessité de réaliser l'enquête sur l'ensemble de la base de sondage constituée par les 10 556 établissements des 28 secteurs industriels retenus. (Le tableau en @*nnexe 1* fournit leur répartition par secteur).

■ l'identification : en raison de leur appartenance à une famille de la chimie organique, leur connaissance n'est familière qu'aux personnes issues du secteur de la chimie. Pour contourner cette difficulté et favoriser leur identification, un renvoi vers leur numéro EINECS et numéro CAS dans les fiches de données de sécurité (FDS) a été systématisé.

■ les quantités utilisées : pour répondre à la forte amplitude dans les quantités mises en œuvre d'un établissement à l'autre, un facteur 100 000 000 a été envisagé dans les unités proposées. Cet écart existe notamment entre des quantités nécessaires à des besoins analytiques de laboratoire et celles utilisées dans les réacteurs chimiques des ateliers de production. De même, le libellé de l'unité (volume ou masse) a été laissé à l'initiative de l'établissement contacté. L'homogénéisation des unités s'est faite à la réception des retours, en convertissant toutes les unités

en kg avec comme référence la densité de chacune des amides.

■ la forme : les amides peuvent être utilisés à l'état de solution ou en mélange dans des formulations. Pour en tenir compte, un traitement différentiel des deux formes a été réalisé notamment avec l'inscription du nom de l'amide ou de la formulation, du pourcentage d'amide contenu et du rôle de chacun d'eux dans les procédés industriels.

CONCEPTION DU QUESTIONNAIRE ET DÉROULEMENT DE L'ENQUÊTE

Le questionnaire a été conçu de manière à collecter les informations administratives de chaque établissement sondé, à savoir :

- l'activité via le code NAF révision 2 de 2008 ;
- l'activité réelle exercée ;
- les effectifs globaux et de production ;
- l'utilisation d'amides au travers d'un choix multiple constitué par quatre options : oui, non, ne sait pas, n'utilise plus.

Cette série de questions constituait la base commune à remplir par l'ensemble des établissements sondés.

L'utilisation d'amides dans l'établissement (réponse « oui ») introduisait une série de questions plus techniques ayant trait à :

- l'effectif potentiellement exposé ;
- le ou les types d'amides concernés ;
- les quantités mises en œuvre ;
- le rôle de l'amide utilisé ;
- la fréquence d'utilisation.

La conception et la rédaction du questionnaire ont fait l'objet d'une validation interne avant d'être testé auprès d'un échantillon d'établissements témoins. Pour ce faire, huit établissements ont été contactés parmi les secteurs de la chimie, de la pharmacie, de la peinture, de la fonderie, de la transformation de mousse polyuréthane, de l'enduction textile, de la transformation de matière plastique, de la fabrication de carte électronique. Il leur a été demandé de compléter le questionnaire et de nous faire part de leurs remarques concernant sa compréhension ou sa conception.

Une version définitive a été élaborée et diffusée à l'ensemble des établissements sélectionnés sous la forme d'un

questionnaire auto-déclaré et anonyme. Après une période de deux mois, un questionnaire de relance a été adressé aux non répondants.

ANALYSE DES RÉSULTATS

DONNÉES BRUTES

Au total, sur les 10 117 établissements contactés, 5 056 questionnaires ont fait l'objet d'un retour.

4 568 ont été enregistrés dans la base de données SPHINX et exploités pour cette étude. Le premier envoi et la relance constituent respectivement 60 et 40 % du volume des retours enregistrés,

488 n'ont pas été exploités et proviennent respectivement des trois rubriques : n'habite plus à l'adresse indiquée (377), cessation d'activité (57) et non concerné (54).

Le taux de réponses exploitables moyen est de 45,2 %. Il varie d'un secteur d'activité à l'autre : de 34,3 % dans le secteur du textile (1399Z – Fabrication de textile nca*) à 73,9 % dans le secteur de la chimie (2120Z – Fabrication de préparations pharmaceutiques). D'une façon générale, les établissements ont d'autant plus répondu qu'ils appartenaient à un secteur d'activité proche de la chimie (2030Z - Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics, 2059Z – Fabrication d'autres produits chimiques nca, 2060Z – Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques, 2110Z – Fabrication de produits pharmaceutiques de base, 2120Z).

DONNÉES REDRESSÉES

L'ensemble des données redressées utilisées pour l'exploitation de l'étude figure en @*nnexe 2*. Elles ont été établies à partir des données brutes de l'enquête en utilisant un estimateur stratifié pondéré pour corriger les effets de la non-réponse. Dans chaque secteur industriel sont indiqués la population potentiellement concernée, le tonnage utilisé et le nombre d'établissements impliqués.

* nca : non classé ailleurs.

Utilisation d'amides

Données générales

La réponse des établissements concernant l'utilisation d'amide est indiquée *Figure 1*.

Il apparaît que moins de 10 % des établissements contactés sont utilisateurs de l'un des six amides, ce qui justifie a posteriori le choix retenu de contacter l'ensemble des établissements de notre base de sondage, afin de collecter un nombre suffisamment représentatif.

Estimation de la population d'établissements utilisant des amides.

Il apparaît que 8,6 % des établissements déclarent utiliser un amide. Un ré-éclatement de cette estimation sur l'ensemble des codes d'activité montre que tous les secteurs interrogés sont concernés mais à des degrés divers (*cf. Figure 2*). Il est possible d'établir quatre classes qui prennent en compte cette fréquence d'utilisation :

- une classe 1, plus de 20 % d'établissements utilisateurs, regroupe les secteurs de la pharmacie (2110Z et 2120Z), de la recherche et du développement (7219Z – Recherche-développement en sciences physiques et naturelles) et de l'aéronautique (3030Z – Construction aéronautique et spatiale),

- une classe 2, entre 10 et 20 % d'établissements utilisateurs est essentiellement représentée par le secteur de la chimie (2012Z – Fabrication de colorants et de pigments, 2014Z – Fabrication de produits chimiques organiques de base, 2020Z – Fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques, 2060Z – Fabrication de fibres artificielles et synthétiques),

- une classe 3, entre 5 et 10 % d'établissements utilisateurs, représentée par le textile (1396Z – Fabrication d'autres textiles techniques), la chimie (2030Z – Fabrication de peinture et vernis, 2059Z – Fabrication d'autres produits chimiques nca) et la fonderie (2452Z – Fonderie d'acier, 2451Z – Fonderie de fonte).

- une classe 4 qui comprend les secteurs ayant moins de 5 % d'établissements utilisateurs. Pour ces derniers, les amides sont majoritairement utilisés comme solvant de nettoyage ou comme composant de préparations industrielles. Leur utilisation est concurrencée par d'autres solvants voire des préparations en base aqueuse. Dans le cas par-

FIGURE 1

Répartition des types de réponses

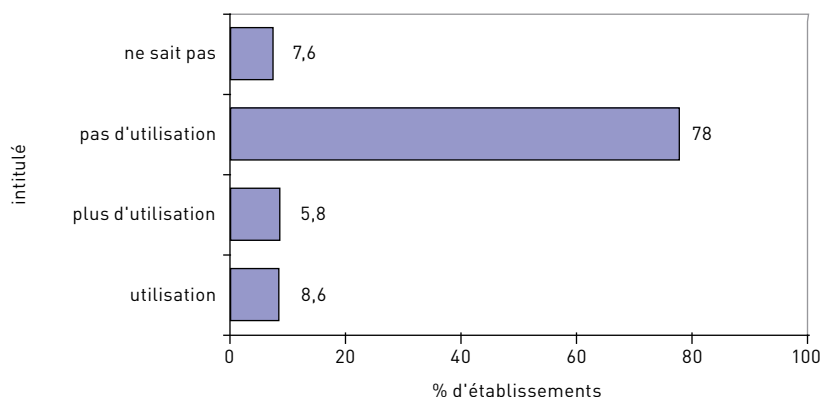
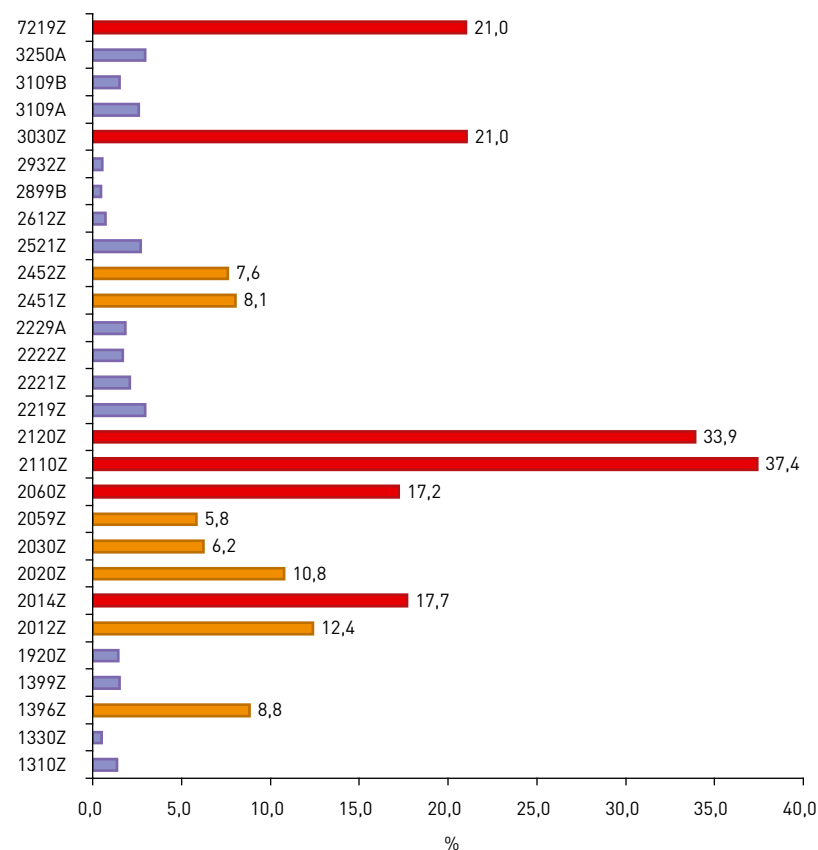


FIGURE 2

Répartition par code NAF de la population des établissements utilisateurs



ticulier du textile (1310Z – Préparation de fibres textiles et filature, 1330Z – Ennoblement textile et 1399Z – Fabrication d'autres textiles nca), l'utilisation concerne exclusivement l'enduction qui est une activité particulière à la profession.

Estimation de la population d'établissements ignorant l'utilisation d'amides

Il apparaît que 6,7 % des établissements ne savent pas s'ils utilisent des amides. Cette estimation pourrait être interprétée comme un indicateur d'une prise en compte du risque chimique par les établissements sondés. Une analyse, présentée *Figure 3*, indique que ce risque chimique est cependant mieux appré-

FIGURE 3

Répartition par code NAF de la population des établissements ignorant la présence d'amides

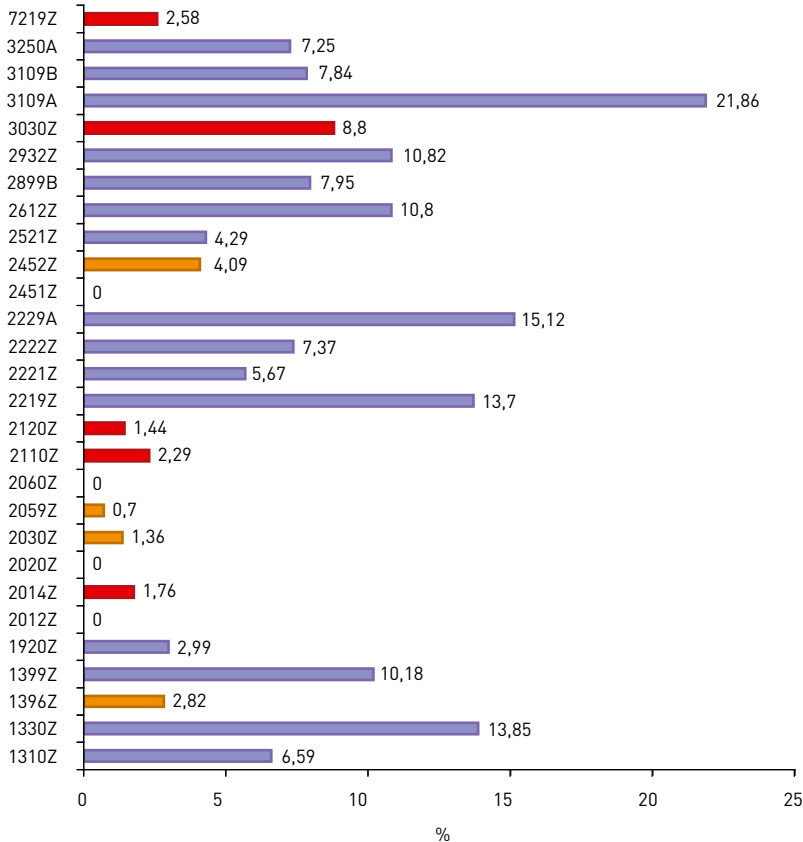
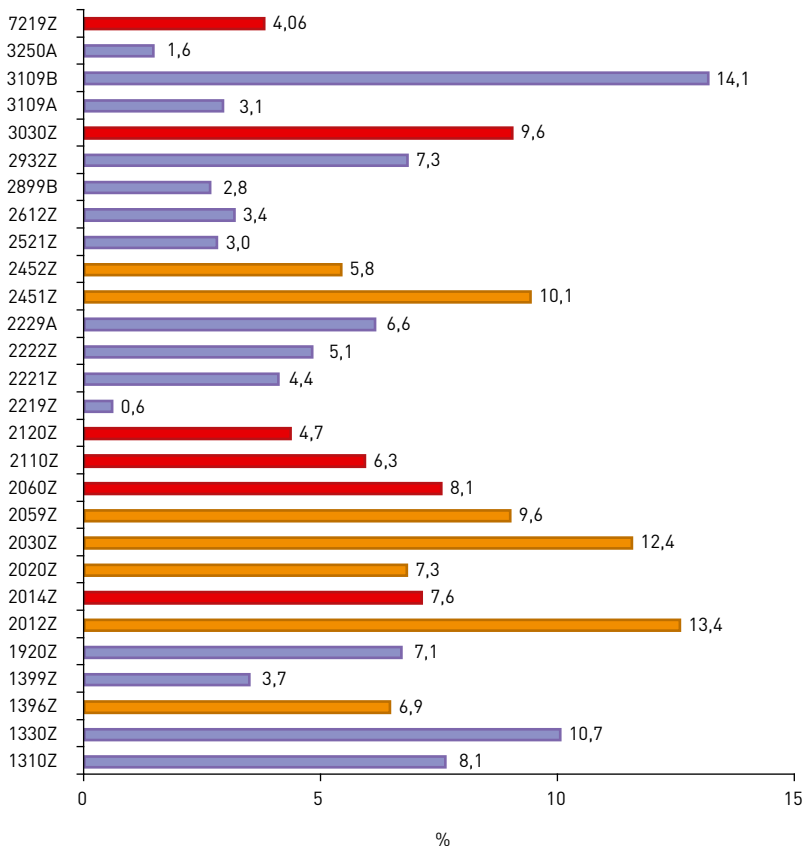


FIGURE 4

Répartition par code NAF de la population des établissements n'utilisant plus d'amides



héné dans les secteurs traditionnels de « culture » chimique (2012Z, 2014Z, 2020Z, 2030Z, 2059Z, 2060Z) et parmi ceux qui utilisent des amides en grandes quantités. Nous obtenons un profil de réponses complémentaire à celui obtenu pour les réponses « oui » : réponses proches de zéro dans les secteurs apparentés à la chimie (2012Z, 2014Z, 2020Z, 2030Z, 2059Z, 2060Z) ou à la pharmacie (2110Z, 2120Z), les autres secteurs présentent un score d'autant plus élevé que l'activité est éloignée de la chimie (3109B – Fabrication d'autres meubles et industries connexes de lameublement, 1330Z – Ennoblement textile, 2229A – Fabrication de pièces techniques à base de matières plastiques, 2219Z – Fabrication d'autres articles en caoutchouc). De plus, ce type de réponses est majoritairement le fait d'établissements ayant un nombre de salariés inférieur à 10.

Estimation de la population d'établissements n'utilisant plus d'amides

Les indications présentées Figure 4 permettraient d'estimer la substitution des amides dans les secteurs industriels. Cette substitution doit être cependant considérée avec prudence du fait de la disparition de nombreux établissements et, pour les établissements reconnaissant ne pas en utiliser, du manque d'information sur leurs utilisations antérieures. Malgré tout, il apparaît que cette substitution est effective dès lors que l'amide est utilisé en tant que solvant de nettoyage ou de dilution. Cette substitution concerne le DMF et dans une moindre mesure le DMAC. Ils sont alors facilement remplacés par d'autres solvants plus classiques : toluène, white-spirit, alcool, méthyléthylcétone... Ceci est particulièrement vrai pour les secteurs de la fonderie (2451Z), du textile (1396Z, 1330Z, 1310Z), de la chimie (2059Z, 2030Z, 2020Z, 2012Z), de la fabrication de peinture, de vernis ou de mastic (2030Z), de l'aéronautique (3109A - Fabrication de sièges d'ameublement d'intérieur, 3030Z) ou dans les secteurs utilisant des résines polyuréthanes (2932Z – Fabrication d'autres équipements automobiles, 2221Z – Fabrication de plaques, feuilles, tubes et profilés en matières plastiques). A contrario, il apparaît que dès lors qu'il s'agit d'amides utilisés dans des synthèses chimiques (médicaments, produits agrochimiques...), les protocoles de production figent les conditions d'utilisation des matières premières. La substitution ne peut alors être envisagée qu'à

l'issue d'une validation de travaux de recherche et développement. Ce constat explique les faibles pourcentages rencontrés dans le secteur de la pharmacie (2110Z, 2120Z) et de la recherche et du développement (7219Z).

Le cumul des réponses des établissements utilisateurs, anciens et actuels, permet de reconstituer le profil de l'utilisation des amides sur la sélection de secteurs retenus avant leur substitution (cf. Figure 5). Les quatre classes précédemment définies doivent être revues du fait de cette substitution qui est estimée à 5 %. Il n'apparaît plus que trois classes du fait de la modification de chacune des bornes (respectivement < 10 %, de 10 % à 20 %, et > à 20 %). Des modifications mineures dans la répartition des secteurs dans chacune des classes apparaissent dans le groupe de tête avec notamment la présence des secteurs du textile (1396Z), de la fonderie (2451Z) et de la chimie (2020Z et 2012Z).

UTILISATION DES AMIDES

Estimation des utilisations multiples

Chacun des secteurs de notre enquête est concerné par l'utilisation d'un des six amides. La Figure 6 indique, tous secteurs confondus, le nombre d'établissements qui mentionnent l'utilisation d'au moins un amide.

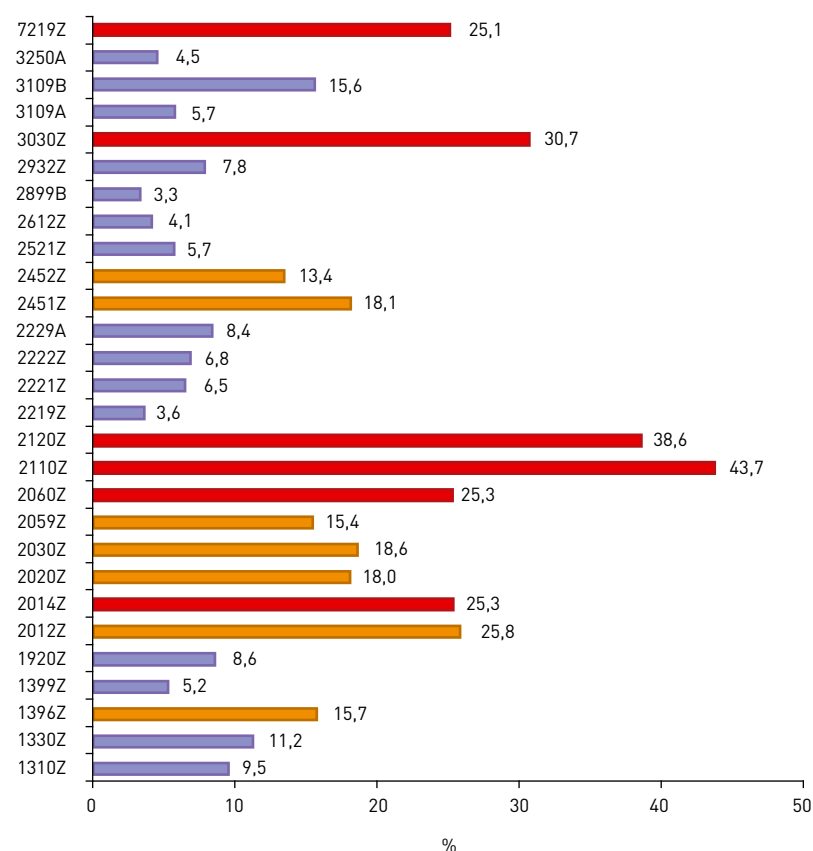
Ainsi l'utilisation d'un amide concerne :

- des établissements industriels de production proche des secteurs de la chimie. La spécificité de chaque amide ne les rend interchangeable ni dans les procédés industriels, ni à l'intérieur de formulations de produits. C'est pourquoi l'utilisation d'un amide unique se rencontre majoritairement dans les secteurs de production de l'industrie chimique (2014Z, 2020Z, 2030Z, 2059Z) ou pharmaceutique (2110Z, 2120Z). Les amides (DMF, DMAC, NMAC) utilisés en tant que matière première ou comme solvant sont absents des compositions finales du produit élaboré. Une partie de ces solvants est régénérée sur les sites de production ou sur des sites dédiés au recyclage de produits chimiques ;

- les établissements qui formulent des produits en contenant tels que vernis, peintures ou mastics (2030Z), cependant leur utilisation dans les formulations de peinture est en forte dimi-

FIGURE 5

Répartition par code NAF des populations cumulées des établissements utilisant ou n'utilisant plus d'amides

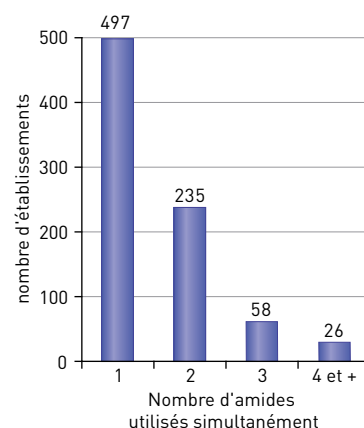


ution. Ainsi, il ne subsiste que dans le cas particulier de peinture primaire et à des taux voisins de 1 % (DMF ou DMAC) dans le produit final. De même, sont concernés certains secteurs de l'aéronautique (3030Z) qui utilisent des mastics de bouchage contenant du DMF ou du DMAC et, dans une plus faible mesure, les secteurs de l'ameublement (3109A, 3109B). Le secteur de l'industrie textile (1396Z) est également impliqué avec l'utilisation du DMF ou de DMAC comme agent de réglage de viscosité et de dissolution dans les préparations pour l'enduction ;

- les établissements qui utilisent des amides recyclés (DMF, DMAC) issus des sites industriels de régénération, comme solvants de nettoyage. En tant que solvant de nettoyage, il est encore cité de façon anecdotique dans la plasturgie (2229A) et dans la fonderie (2451Z, 2452Z) et tend à être substitué par d'autres solvants ou par des procédés de nettoyage par abrasion excluant les solvants.

FIGURE 6

Répartition de la fréquence de rencontre de plusieurs amides



Lorsque deux amides sont utilisés sur un même site, trois scénarios industriels sont possibles :

- les quantités utilisées comme solvant ou réactif sont importantes, c'est le cas des secteurs de la production pharmaceutique et chimique déjà cités,

- les quantités mises en œuvre sont dans des rapports très différents : un amide est utilisé sur le procédé industriel alors que le second est réservé à des usages analytiques de laboratoire ou intégré à des tests de qualité de production. Cette situation se retrouve dans l'industrie chimique et pharmaceutique et dans les laboratoires techniques (7219Z),

- les quantités des deux amides utilisés sont faibles. Ces utilisations sont le fait de laboratoires de recherche et développement de l'industrie chimique, pharmaceutique ou universitaire (7219Z).

La présence de trois amides est plus restreinte. Le nombre de secteurs industriels concernés se réduit à ceux de la synthèse dans l'industrie chimique (2014Z, 2020Z, 2059Z) et pharmaceutique (2110Z, 2120Z), et aux laboratoires de recherche et développement (7219Z). Pour les deux premiers, le scénario déjà mentionné se retrouve avec des quantités d'amides mises en jeu dans des proportions très différentes.

Répartition en fonction du type d'amide

On estime que 50,5 % des établissements utilisent le DMF, 26,5 % le formamide et 14,5 % le DMAC. Les trois autres amides ne sont évalués qu'à des pourcentages inférieurs à 4 %. Ce graphique fait ressortir le poids de l'utilisation du formamide dans le secteur 7219Z. En effet, le formamide est systématiquement utilisé comme agent dénaturant de l'ADN dans les laboratoires de biologie (cf. Figure 7).

Répartition en fonction des quantités utilisées

Les quantités d'amides estimées font apparaître un ordre différent de celui du paragraphe précédent (cf. Figure 8). Le DMF est le plus consommé (71 %, 4 550 tonnes) suivi par le DMAC (25 %, 1 510 tonnes) et le NMF (4 %, 219 tonnes). Les autres amides représentent moins de 1 % des quantités globales utilisées (pour le NMAC 0,9 % et 59 tonnes, pour le formamide 0,1 % et 6 tonnes et pour

FIGURE 7

Répartition de l'utilisation des amides

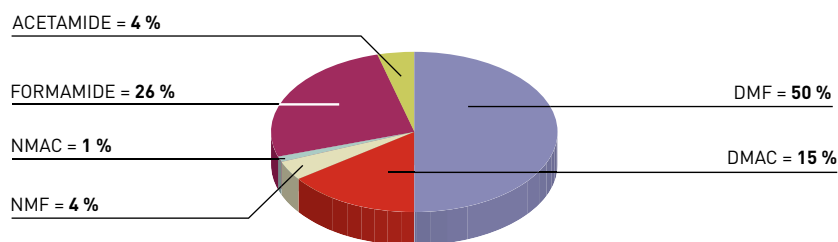
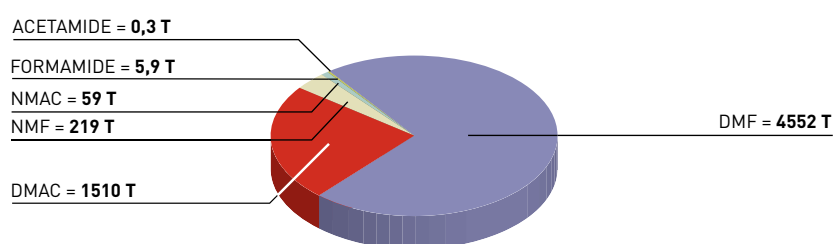


FIGURE 8

Répartition en masse



l'acétamide 0,005 % et 0,29 tonnes). Cette inversion de hiérarchie est due à l'utilisation des trois premiers dans des procédés de synthèse chimique, consommateur de grandes quantités, alors que le NMAC (à l'exception d'une utilisation comme matière première), le formamide et l'acétamide sont surtout utilisés comme réactifs de laboratoire.

FRÉQUENCE D'UTILISATION DES AMIDES

La fréquence d'utilisation a été évaluée à partir d'un découpage annuel qui prend en compte le temps cumulé d'utilisation de chaque amide. Quatre périodes ont été considérées :

- plus de six mois : utilisation permanente,
- de trois à six mois : utilisation fréquente,
- de trois à un mois : utilisation intermittente,
- inférieure à un mois : utilisation occasionnelle.

L'ensemble des résultats figure en @nnexe 3. Près de la moitié des effectifs potentiellement exposés l'est en raison d'une utilisation permanente, soit 8 573 personnes. L'ensemble des secteurs industriels prospectés est concerné, à l'exception des secteurs liés à la fabrication de cartes électroniques (2612Z), de

machines spécialisés (2899B) et d'équipements automobile (2932Z).

Par ailleurs, près de la moitié de cette population provient des secteurs de la recherche et développement (7219Z). Une forte proportion provient des secteurs de la chimie (2012Z, 2014Z), de la pharmacie (2110Z et 2120Z) et du textile (1330Z, 1396Z, 1399Z). Ces secteurs sont également les plus gros consommateurs en raison de procédés industriels de synthèse et d'enduction fonctionnant en continu.

Les utilisations fréquente et intermittente, avec respectivement 1 799 et 3 297 personnes potentiellement exposées, correspondent à des utilisations liées à des campagnes de production ponctuelle : synthèse chimique ou pharmaceutique ou sur les sites de régénération de solvants. Et c'est généralement le cas des établissements de l'industrie aéronautique (3030Z) qui utilisent les amides dans des formulations de produits.

Enfin, l'utilisation occasionnelle concerne un grand nombre d'établissements du secteur de la chimie et de la pharmacie qui utilisent les amides pour des raisons analytiques ou dans le cadre d'atelier pilote.

CONCLUSION - DISCUSSION

Cette étude de filière a permis de faire le point sur la mise en œuvre de produits CMR. D'un point de vue général, il s'avère qu'une substitution est opérée ou en cours de réalisation dès lors que l'amide était utilisé comme solvant de nettoyage. En tant que solvant de synthèse ou solvant réactionnel, les protocoles de fabrication étant figés, leur substitution demande des étapes de validation longues et coûteuses ce qui constitue un frein. Cependant, les travaux de recherche de synthèse réalisés actuellement dans les laboratoires excluent systématiquement l'emploi de solvant à base d'amides et, par conséquent, leurs utilisations dans les futures synthèses industrielles devraient aller en diminuant. Le DMSO (diméthylsulfoxyde) est proposé comme un des substituants possibles à ce type de solvants polaires aprotiques.

Aucun des six amides étudiés n'est fabriqué en France, ce sont les distributeurs qui se chargent de l'importation. Il existe cependant une production secondaire issue des unités de recyclage de solvant. Les amides issus de cette filière sont principalement valorisés comme solvant de nettoyage ou lors de synthèse ne nécessitant pas une pureté trop élevée des intrants.

Les composés de la famille du formamide sont utilisés de façon plus massive et concernent une population de salariés plus importante que leurs équi-

valents de la famille des acétamides. Par ailleurs, cette étude montre une partition entre les secteurs intégrant les amides dans leur production industrielle et les secteurs en utilisant pour des besoins de laboratoire.

La population potentiellement concernée peut être évaluée à moins de 20 000 salariés, avec près de 5 000 soumis à une co-exposition de plusieurs amides, principalement dans le secteur de la recherche et développement (7219Z).

Le DMF reste l'amide le plus utilisé avec une quantité estimée à 4 550 tonnes, il est suivi par le DMAC avec 1 510 tonnes et le NMF avec 219 tonnes. Ces quantités sont caractéristiques d'une utilisation en synthèse chimique dans la fabrication de composés chimiques et pharmaceutiques (secteurs 2014Z, 2020Z, 2110Z, 2120Z).

Les tonnages de DMF sont du même ordre de grandeur que ceux relevés lors de l'enquête CMR. Les tonnages de DMAC estimés sont, par contre, minimisés par rapport aux quantités indiquées par la base de données du ministère des finances. Cette dernière, fait état de plusieurs milliers de tonnes de DMAC utilisés comme agent de solubilisation du polyuréthane. Cette application n'a été que faiblement relevée au cours de notre enquête. Celle-ci n'a principalement révélé que des utilisations comme matière première en synthèse chimique et, dans une moindre mesure, comme solvant de nettoyage, ce qui expliquerait la différence constatée.

Avec un tonnage respectivement estimé à 59 tonnes, 6 tonnes et moins d'une tonne, le NMAC, le formamide et l'acétamide voient leurs utilisations centrées sur des applications analytiques de laboratoire telles que dosage, test de qualité de matériaux, conditionnement de matériel biologique (secteurs 7219Z, 2110Z, 2120Z, 2059Z).

Compte tenu de l'utilisation repérée du DMAC lors de cette enquête, le contrôle de la VLEP contraignante induite par le décret n°2009-1570 du 15 décembre 2009 devrait concerner environ 188 établissements en France. Une majorité est située dans les secteurs de la chimie, de la pharmacie et de la recherche et développement. Environ 6 000 salariés sont concernés dont une moitié soumise à une exposition permanente.

Reçu le : 23/03/2010

Accepté le : 12/04/2010

Remerciements

Les auteurs remercient Marilyne L'HUILLIER pour son implication dans la collecte des informations

BIBLIOGRAPHIE

[1] Anonyme, European Communities (Dangerous Substances and Preparations) (Marketing and Use) (Amendment), *Statutory Instruments N°503*, Regulations 2003, p19.

[2] Décret n° 2007-1539 du 26 octobre 2007 fixant des valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes pour certains agents chimiques et modifiant le code du travail ; *JO du 28/10/2007*, p13/52.

[3] VINCENT R., Inventaire des agents chimiques CMR utilisés en France en 2005, *Hygiène et Sécurité du Travail, Cahier de notes documentaires*, 4^e trimestre 2006, p.83/96.

[4] Anonyme, N,N-Diméthylacétamide (DMAC), OECD SIDS, 13 sept embre 1993, UNEP Publications. Site Internet www.inchem.org consulté le 10 mars 2009

[5] Anonyme, N,N-Diméthylformamide (DMF), OECD SIDS, 28 mai 2003, UNEP Publications. Site Internet www.inchem.org consulté le 10 mars 2009,

[6] BONNARDN., BRONDEAU M.T., MIRAVAL S., PILIÈRE F., PROTOIS J.C., SCHNEIDER O., N-méthylformamide, *Fiche toxicologique n°244*, édition 2002, INRS.

[7] REYNE M. et coll., Principe de l'enduction, *Pratique des plastiques et composites, Les Référentiels Dunod* (chapitre 9811), Août 2007, p10.

[8] Site Internet de l'EPA. <http://www.cdpr.ca.gov> consulté le 25 février 2008.

@annexe 1

SECTEURS D'ACTIVITÉ POTENTIELLEMENT CONCERNÉS ET PLAN DE SONDAGE ASSOCIÉ

Code	Intitulé	Dmf	Dmac	Nmf	Nmac	Formamide	Acétamide	Nombre d'établissements interrogés
1310Z	Préparation de fibres textiles et filature	x						241
1330Z	Ennoblement textile	x						352
1396Z	Fabrication d'autres textiles techniques et industriels	x						152
1399Z	Fabrication d'autres textiles nca	x						508
1920Z	Raffinage du pétrole			x				112
2012Z	Fabrication de colorants et de pigments	x						39
2014Z	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	x	x		x	x	x	286
2020Z	Fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques	x		x	x	x		124
2030Z	Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics	x	x					408
2059Z	Fabrication d'autres produits chimiques nca	x	x			x		290
2060Z	Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques	x	x			x		16
2110Z	Fabrication de produits pharmaceutiques de base	x	x		x	x	x	69
2120Z	Fabrication de préparations pharmaceutiques	x	x			x	x	563
2219Z	Fabrication d'autres articles en caoutchouc	x	x					454
2221Z	Fabrication de plaques, feuilles, tubes et profilés en matières plastiques	x				x		364
2222Z	Fabrication d'emballages en matières plastiques	x						678
2229A	Fabrication de pièces techniques à base de matières plastiques	x				x		1 492
2451Z	Fonderie de fonte	x						107
2452Z	Fonderie d'acier	x						38
2521Z	Fabrication de radiateurs et de chaudières pour le chauffage central	x						69
2612Z	Fabrication de cartes électroniques assemblées	x						454
2899B	Fabrication d'autres machines spécialisées	x	x					355
2932Z	Fabrication d'autres équipements automobiles	x	x					551
3030Z	Construction aéronautique et spatiale	x	x					188
3109A	Fabrication de sièges d'ameublement d'intérieur	x	x					183
3109B	Fabrication d'autres meubles et industries connexes de l'ameublement	x	x					99
3250A	Fabrication de matériels médico-chirurgical et dentaire	x						90
7219Z	Recherche-développement en sciences physiques et naturelles	x	x	x	x	x	x	1 835
Total								10 117

TABLEAU DES DONNÉES REDRESSÉES

Code NAF	FORMAMIDE			NMF			DMF			ACETAMIDE			NMAC			DMAC		
	P	Q	U	P	Q	U	P	Q	U	P	Q	U	P	Q	U	P	Q	U
1310Z Préparation de fibres textiles et filature																91	1 321	3
1330Z Ennoblement textile							34	7 216	2									
1396Z Fabrication d'autres textiles techniques et industriels				27	61 137	1	142	495 163	10							65	676	1
1399Z Fabrication d'autres textiles nca							46	46 118	7									
1920Z Raffinage du pétrole							15	451	2									
2012Z Fabrication de colorants et de pigments							308	174 946	5									
2014Z Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	25	12	4				1 644	1 859 568	44	14	5	1				499	168 823	16
2020Z Fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques	48	7	1	34	100 972	3	136	1 124 230	8	15	6	2				80	56 836	2
2030Z Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics	31	58	4				107	4 768	19							20	480	4
2059Z Fabrication d'autres produits chimiques nca	84	2 170	5	17	56 789	3	141	48 114	13				14	1	1	48	6	1
2060Z Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques							6	35	3							4	20	1
2110Z Fabrication de produits pharmaceutiques de base	261	986	7				1 077	417 926	24	214	77	1				576	1 122 586	7
2120Z Fabrication de préparations pharmaceutiques	1 913	453	107	202	18	6	2 800	56 700	156	56	2	5	311	59 332	6	1 303	151 702	45
2219Z Fabrication d'autres articles en caoutchouc							183	19 079	13							48	5 863	1
2221Z Fabrication de plaques, feuilles, tubes et profilés en matières plastiques	84	31	3				29	6 441	3	9	79	2						
2222Z Fabrication d'emballages en matières plastiques	90	39	8				55	2	2									
2229A Fabrication de pièces techniques à base de matières plastiques	25	25	3				52	479	16							63	210	6
2451Z Fonderie de fonte							82	14 789	8									
2452Z Fonderie d'acier							20	58	3									
2521Z Fabrication de radiateurs et de chaudières pour le chauffage central							5	339	2									
2612Z Fabrication de cartes électroniques assemblées	4		2				5	5	1									
2899B Fabrication d'autres machines spécialisées							8	96	2									
2932Z Fabrication d'autres équipements automobiles	14	1	1				7		1									
3030Z Construction aéronautique et spatiale				51	168	2	1 097	78	16							1 795	1 405	34
3109A Fabrication de sièges d'ameublement d'intérieur							14	2 340	5									
3109B Fabrication d'autres meubles et industries connexes de l'ameublement							6	112	1									
3250A Fabrication de matériels médico-chirurgical et dentaire							55	266 974	3									
7219Z Recherche-développement en sciences physiques	5 938	2 118	197	865	110	31	6 914	5 587	284	2 559	119	36	159	50	10	1 689	495	67
Total	8 517	5 900	342	1 196	219 194	46	14 988	4 551 614	653	2 867	288	47	484	59 383	17	6 281	1 510 423	188

avec P : nombre de salariés exposés, Q : quantité en kg, U : nombre d'établissements utilisateurs

@annexe 3

TABLEAU DES DONNÉES REDRESSÉES DE LA FRÉQUENCE D'UTILISATION

Code NAF	PERMANENTE (plus de six mois)		FREQUENTE (de trois à six mois)		INTERMITTENTE (de trois à un mois)		OCCASIONNELLE (inférieur à un mois)	
	P	U	P	U	P	U	P	U
1310Z Préparation de fibres textiles et filature	2	91						
1330Z Ennoblement textile	1	34						
1396Z Fabrication d'autres textiles techniques et industriels	7	233					1	2
1399Z Fabrication d'autres textiles nca	2	40					2	5
1920Z Raffinage du pétrole	1	15						
2012Z Fabrication de colorants et de pigments	3	308						
2014Z Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	15	1 081	3	77	8	247	11	279
2020Z Fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques	4	103	1	22	1	7	4	53
2030Z Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics	4	32	1	24	2	12	9	74
2059Z Fabrication d'autres produits chimiques nca	3	23	2	56	1	35	5	61
2060Z Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques							2	6
2110Z Fabrication de produits pharmaceutiques de base	10	765	1	34	3	105	8	177
2120Z Fabrication de préparations pharmaceutiques	17	968	6	382	27	882	47	773
2219Z Fabrication d'autres articles en caoutchouc	1	7	1	48	3	114	3	15
2221Z Fabrication de plaques, feuilles, tubes et profilés en matières plastiques	4	45					1	77
2222Z Fabrication d'emballages en matières plastiques	3	87					4	67
2229A Fabrication de pièces techniques à base de matières plastiques	1	23	2	46	1	18	7	54
2451Z Fonderie de fonte	4	72	1	5			1	5
2452Z Fonderie d'acier					1	14	1	6
2521Z Fabrication de radiateurs et de chaudières pour le chauffage central	1	5						
2612Z Fabrication de cartes électroniques assemblées					1	5	1	4
2899B Fabrication d'autres machines spécialisées							1	8
2932Z Fabrication d'autres équipements automobiles					1	7	1	14
3030Z Construction aéronautique et spatiale	4	376	2	419	7	664	7	403
3109A Fabrication de sièges d'ameublement d'intérieur	1	8					1	5
3109B Fabrication d'autres meubles et industries connexes de l'ameublement							1	6
3250A Fabrication de matériels médico-chirurgical et dentaire	1	55						
7219Z Recherche-développement en sciences physiques	36	4 293	17	686	34	1187	81	1 426
Total		8 573		1 799		3 297		3 520

avec P : nombre de salariés exposés, U : nombre d'établissements utilisateurs