

Notes techniques

PORTRAIT RÉTROSPECTIF DES EXPOSITIONS PROFESSIONNELLES AU NICKEL EN FRANCE

De par ses qualités, telles que la résistance à l'oxydation et à la corrosion ou ses propriétés catalytiques et ferromagnétiques, le nickel est un métal utilisé dans de nombreux secteurs d'activité. Cet article dresse un portrait des expositions professionnelles au nickel en France de 2009 à 2018 et présente les résultats d'une étude d'impact de la prise en compte de la valeur limite d'exposition professionnelle proposée par l'agence européenne des substances chimiques (Echa) pour la fraction inhalable.

BARBARA
SAVARY,
ANDREA EMILI,
JEAN-
FRANÇOIS
SAUVÉ,
GAUTIER
MATER
INRS,
département
Métrologie des
polluants

Production et utilisations du nickel

Le nickel est présent dans la croûte terrestre, sous forme de minerai blanc argenté. Les gisements nickélifères contiennent des sulfures, des antimoniures, des arséniates, des silicates et des oxydes. Seuls deux types de gisements sont exploités dans le monde : les gisements sulfurés, qui sont essentiellement des mines souterraines et les gisements oxydés (silicates et latérites), qui sont des mines à ciel ouvert. Après broyage, séchage et briquetage, le procédé d'extraction du nickel du minerai est fonction de la teneur en nickel. Si la teneur en nickel est élevée, l'extraction se fera par un procédé métallurgique thermique (pyrométallurgie), permettant la séparation et récupération des métaux. Dans le cas contraire, l'extraction se fera par procédé hydrométallurgique, qui consiste à solubiliser le nickel pour permettre sa purification.

En 2018, la production mondiale de nickel était de 2,3 millions de tonnes, réparties entre les principaux pays producteurs : Indonésie, Philippines, France, Russie, Australie, Chine... [1].

En France, l'exploitation minière est réalisée entièrement en Nouvelle-Calédonie. En 2018, la production était de 215 000 tonnes de nickel sous forme de minerais, intégralement transformés en ferronickel, un ferroalliage contenant de 20 à 40 % en poids de

nickel. Depuis 2017, la France ne produit plus de mattes de nickel, produits intermédiaires des procédés pyrométallurgiques d'extraction de métaux non ferreux utilisés pour la fabrication de métal pur et de sels de nickel. Pour satisfaire la demande nationale, les mattes de nickel sont désormais importées de Finlande (15 078 tonnes en 2018, mattes fabriquées à partir de minerais extraits dans la mine de Kevitsa ou achetés). La France importe également 8 281 tonnes de ferronickel, 27 414 tonnes de nickel pur, 539 tonnes de poudres de nickel et 3 248 tonnes d'alliages de nickel sous forme brute [2].

De par ses nombreuses qualités, telles que la résistance à l'oxydation et à la corrosion ou ses propriétés catalytiques et ferromagnétiques, le nickel est un métal utilisé dans de nombreux secteurs d'activité et très utilisé par l'industrie. Le nickel permet d'obtenir des alliages à faible dilatation, avec des caractéristiques magnétiques définies, à faible conductivité électrique et thermique, résistants à la corrosion et résistants à chaud à l'oxydation et au fluage (déformation irréversible différée).

Sous forme d'acier inoxydable, il est présent dans l'industrie pétrolière, chimique, de fabrication du papier, dans l'agroalimentaire, dans les transports et dans la fabrication de biens d'équipement (ciseaux, coutellerie, objets de décoration, lave-linge,

RÉSUMÉ

Le nickel et ses composés, à l'origine de pathologies professionnelles cutanées et respiratoires, sont utilisés dans de nombreux secteurs d'activité et notamment dans la métallurgie. L'étude présentée dans cet article a permis de synthétiser les connaissances concernant la production, les utilisations, la toxicité du nickel et de ses composés et d'analyser les données contenues dans la base de données Colchic, pour connaître les niveaux d'exposition par secteur d'activité. Des faibles niveaux

d'exposition par inhalation sont mis en évidence: plus de 75 % des prélèvements réalisés sont caractérisés par des concentrations inférieures à 10 % de la VLEP-8h (1 mg Ni/m³) et moins de 2 % par des concentrations supérieures à la VLEP. Ces niveaux d'exposition ont aussi été comparés avec les VLEP-8h préconisées par l'agence européenne des substances chimiques (Echa) pour une application au niveau européen. La proportion de situations de travail dépassant la valeur

proposée par l'Echa serait de 9,4 % sur les dix dernières années. Par ailleurs, la caractérisation de l'exposition cutanée, qui concerne toutes les surfaces avec lesquelles les salariés peuvent entrer en contact, est actuellement limitée par un manque de méthode standardisée et de disponibilité de mesures d'exposition dans les bases de données. La prise en compte du risque par les entreprises semble effective et s'est confirmée lors des visites d'établissement réalisées dans le cadre de l'étude.

Retrospective portrait of occupational exposure to nickel in France

This article draws a portrait of occupational exposure to nickel in France from 2009 to 2018 and presents the

results of an impact study on the consideration of the occupational exposure limit value proposed by the

European Chemicals Agency. (Echa) for the inhalable fraction.

lave-vaisselle, ascenseur...). Les alliages de nickel sont aussi largement utilisés dans l'industrie aéronautique.

Plusieurs procédés industriels utilisent le nickel. Par exemple, le nickelage, qui est le principal traitement de surface mettant en œuvre le nickel: il permet de déposer des couches épaisses et uniformes de nickel, qui rendent les pièces ainsi traitées plus résistantes à la corrosion. Ce procédé est, par exemple, utilisé pour la fabrication de bijoux.

Le nickel est également utilisé comme catalyseur dans de nombreux procédés chimiques, par exemple en alliage avec l'aluminium. Pur ou en mélange avec d'autres éléments chimiques comme le chrome, il est aussi utilisé dans la projection thermique [3]. Les oxydes de nickel sont utilisés comme pigments dans l'industrie de la céramique et du verre. Enfin, sous forme d'hydroxyde, il est présent dans les batteries rechargeables Nickel-Cadmium ou dans les batteries Nickel-Hydrures.

Toxicité et pathologies professionnelles

Le nickel et ses sels sont à l'origine d'affections cutanées et respiratoires, reconnues comme des maladies professionnelles par l'intermédiaire des tableaux n°s 37 (« Affections cutanées professionnelles causées par les oxydes et les sels de nickel »)

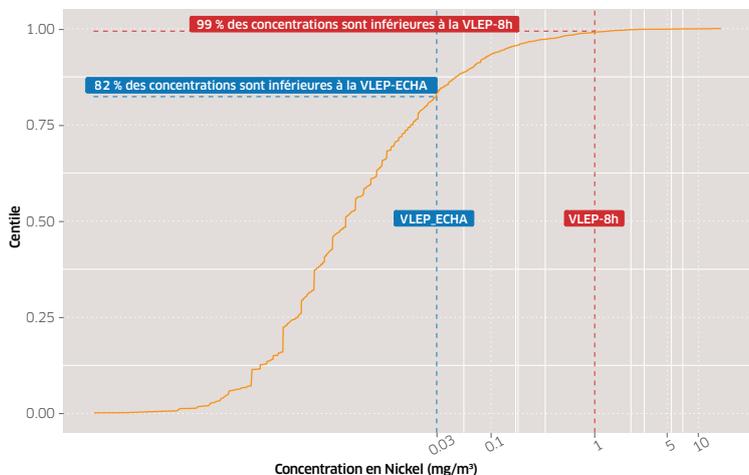
ENCADRÉ 1 LE NICKEL : QUELQUES RAPPELS [10]

- Symbole: Ni
- Métal blanc argenté
- Numéro CAS: 7440-02-2
- Numéro atomique: 28
- État physique: Solide
- Masse molaire: 58,69
- Température de fusion: 1453 °C
- Température d'ébullition: 2730 °C
- Densité: 8,90 g/cm³ (à 25 °C)
- Phrases de danger :
 - H351 – Susceptible de provoquer le cancer
 - H372 – Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
 - H317 – Peut provoquer une allergie cutanée
- Étiquetage:



| NOMBRE DE MESURES | MOYENNE ARITHMÉTIQUE | ÉCART-TYPE | MINIMUM | MÉDIANE | PERCENTILE 95 | MAXIMUM |
|-------------------|----------------------|------------|---------|---------|---------------|---------|
| 2977 | 0,06 | 0,532 | < 0,001 | 0,004 | 0,018 | 16,65 |

↑ TABLEAU 1 Indicateurs statistiques des niveaux d'exposition au nickel enregistrés dans Colchic de 2009 à 2018 (toutes lignes: en mg/m³).



↑ FIGURE 1 Courbes de fréquences cumulées pour les niveaux d'exposition au nickel sur la période 2009-2018.

et 37bis (« Affections respiratoires causées par les oxydes et les sels de nickel») du régime général de la Sécurité sociale [4]. De plus, les composés du nickel (sulfates, sulfures, oxydes...) ont été classés comme agents cancérigènes par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) en 1989. Ce dernier a confirmé, en 2012, la classification des composés du nickel comme cancérigènes pour l'Homme (en catégorie 1) [5]. Les cancers primitifs de l'ethmoïde, des sinus ou des bronches, provoqués par une exposition au nickel lors des opérations de grillage de mattes de nickel, sont reconnus comme maladies professionnelles dans les tableaux 37ter (« Cancers provoqués par les opérations de grillage des mattes de nickel»), avec un délai de prise en charge de 40 ans.

Selon les statistiques des déclarations de maladies professionnelles, depuis 2002 les cas d'affections cutanées en relation avec le tableau n° 37 ont diminué de 75%, pour atteindre 14 cas en 2017. En ce qui concerne les pathologies respiratoires, aucun cas n'a été reconnu au titre du tableau n° 37bis en 2018; les années précédentes, peu de cas avaient été reconnus, avec un maximum de trois en 2013. De 2010 à 2017, cinq cas ont été reconnus au titre du tableau n° 37ter. Pour ce dernier tableau, le procédé de grillage de mattes de nickel à l'origine de la pathologie a été arrêté à la fin des années 1970 : il ne devrait plus y avoir de maladie professionnelle déclarée au titre de ce tableau dans les prochaines années [6].

Les données du réseau national de vigilance et prévention des pathologies professionnelles (RNV3P) relatives aux allergies professionnelles indiquent

que, sur la période 2001-2010, le nickel était la première nuisance à l'origine de dermatites de contact professionnelles en France [7]. Les populations les plus fréquemment diagnostiquées avec une dermatite de contact due au nickel sont les coiffeurs/coiffeuses, le personnel de santé, le personnel d'entretien et les maçons, principalement à cause du contact prolongé avec des outils contenant du nickel. En ce qui concerne les cas de cancers des fosses nasales et des sinus déclarés, les données de RNV3P montrent que 2,5% d'entre eux étaient causés par l'exposition au nickel, la majorité étant causée par les poussières de bois [8].

Au niveau de la Communauté européenne, il n'existe pas de valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP). En mars 2018, l'agence européenne des substances chimiques (Echa) a publié une proposition de VLEP, pour une application au niveau européen, de 0,03 mg/m³ de Ni pour la fraction inhalable (composés inorganiques) et de 0,005 mg/m³ de Ni pour la fraction alvéolaire [9].

Actuellement, en France, trois VLEP-8h indicatives coexistent :

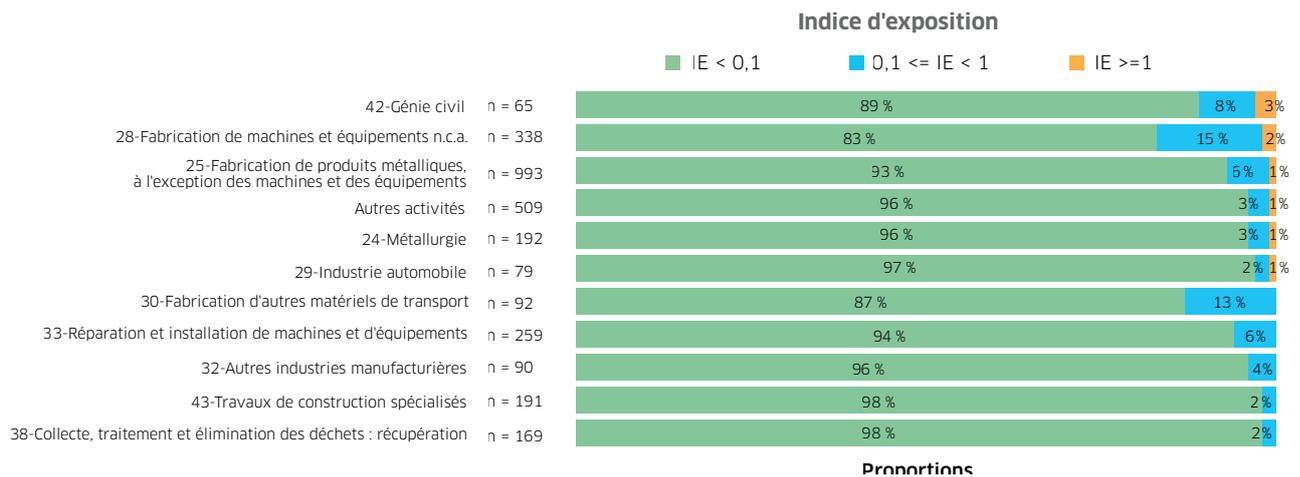
- 1 mg/m³ pour le nickel métallique et ses composés insolubles;
- 0,1 mg/m³ pour les composés solubles du nickel ;
- 0,12 mg/m³ pour le tétracarbonyl de nickel Ni(CO)₄.

Une étude réalisée en 2018 par l'INRS dénombre entre 99 500 et 147 340 salariés potentiellement exposés au nickel et ses dérivés, sauf inox, dont 7 300 à 11 000 dans les secteurs de la métallurgie et de la fabrication de produits métalliques (à l'exception des machines et équipements).

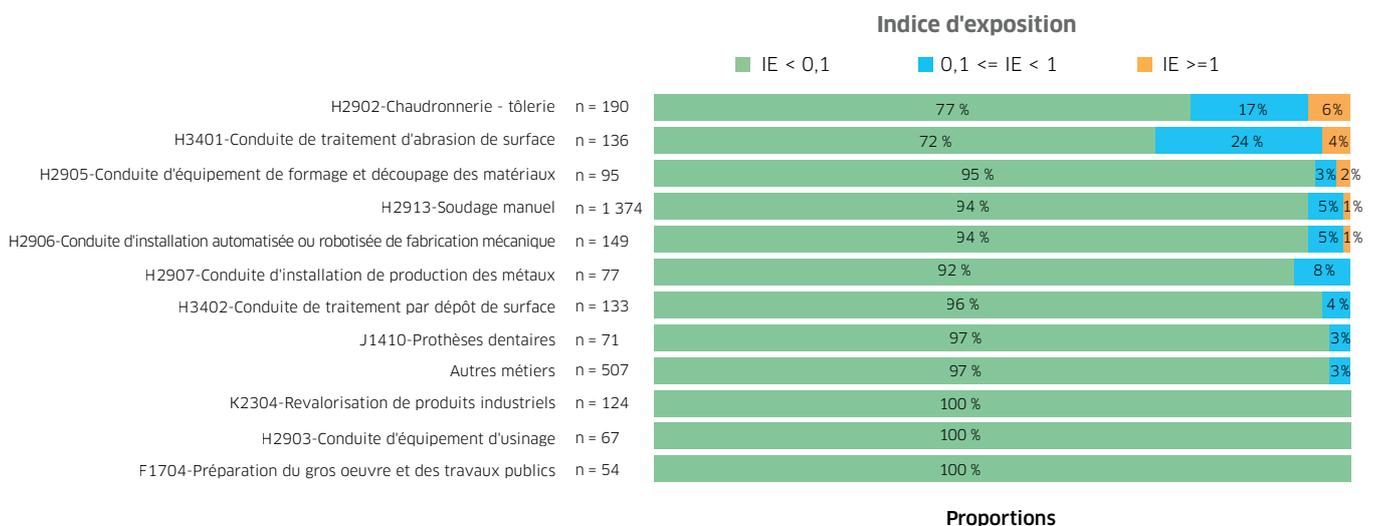
C'est dans ce contexte qu'un recueil des données d'expositions au nickel entre 2009 et 2018 a été réalisé et qu'une étude, visant à comparer les données contenues dans la base de données Colchic avec l'actuelle VLEP française et la VLEP proposée par l'Echa pour la fraction inhalable, a été conduite par l'INRS.

Mesures d'exposition

La base de données d'exposition professionnelle aux substances chimiques Colchic regroupe l'ensemble des mesures d'exposition effectuées, depuis 1987, sur les lieux de travail par les huit laboratoires interrégionaux de chimie des Carsat/Cramif et les laboratoires de l'INRS. Dans le cadre de ce portrait,



↑ FIGURE 2 Cartographie des niveaux d'exposition au nickel par secteurs d'activité en comparaison avec la VLEP française (source: base Colchic).

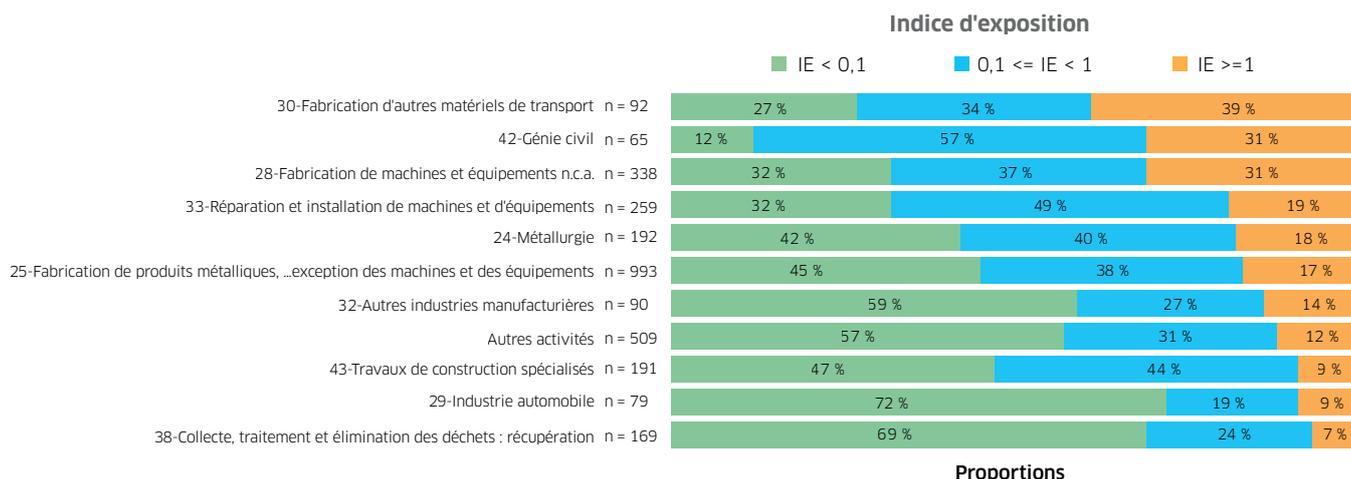


↑ FIGURE 3 Cartographie des niveaux d'exposition au nickel par métiers en comparaison avec la VLEP française (source: base Colchic).

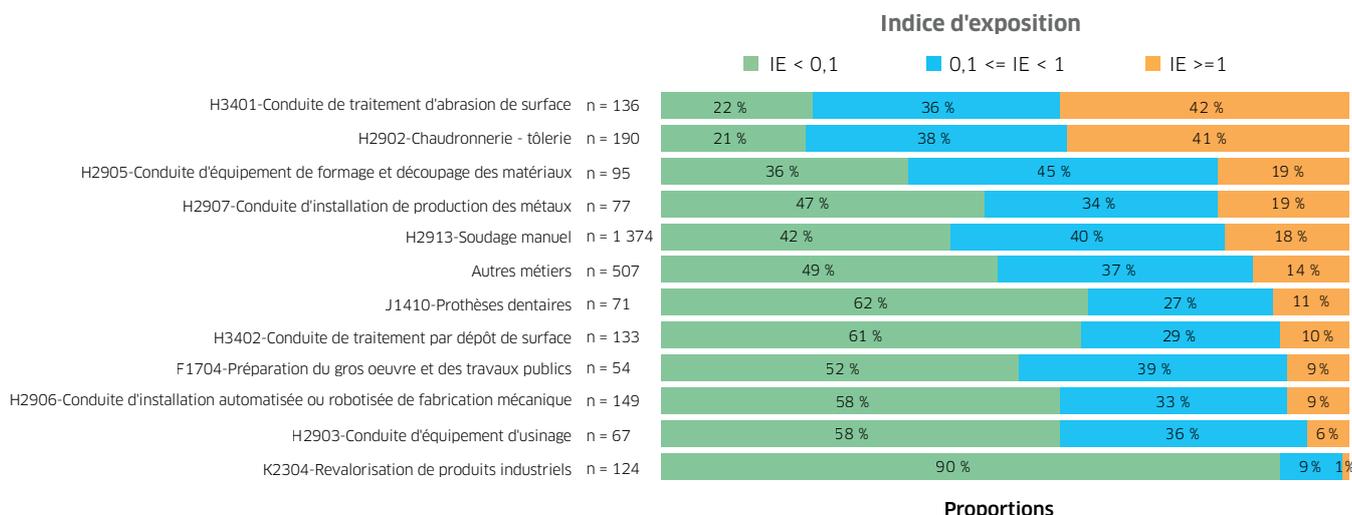
les niveaux d'exposition mesurés de 2009 à 2018 par prélèvements individuels de la fraction inhalable de l'aérosol, c'est-à-dire au niveau des voies respiratoires des travailleurs, ont été exploités. Ces prélèvements, effectués à des fins de comparaison avec la VLEP-8h, ont été réalisés sur filtres en quartz contenus dans une cassette de 37 mm ou dans un accu-cap (capsule interne à la cassette qui empêche les pertes de particules sur les parois), à un débit de 2L/min, pendant une durée comprise entre 120 et 480 minutes et analysés par spectrométrie. À partir des valeurs d'exposition mesurées, exprimées en nickel total, un indice d'exposition (IE) a été calculé. Il correspond au ratio entre la concentration en nickel et la VLEP correspondante. L'IE est classé en trois catégories selon la valeur des expositions: inférieures à 10% de la VLEP (en vert dans les graphiques), comprises entre 10% et 100% de la VLEP (en bleu) et supérieures à la VLEP (en orange). La figure 1 présente les fréquences cumulées des

niveaux d'exposition pour l'ensemble des mesures, avec les pourcentages de dépassement de la VLEP-8h française et de la VLEP-8h proposée par l'Echa. Les figures 2 à 5 présentent, par secteur d'activité (cf. Figures 2 et 4) et par métier (cf. Figures 3 et 5), le nombre de mesures (n) disponibles et la distribution des IE sur les dix dernières années. Pour faciliter la lecture des figures, les secteurs d'activité et les métiers présentés ont été restreints à ceux comptant plus de 50 mesures. Ils représentent 83% des mesures de nickel. La catégorie « Autres » regroupe les secteurs d'activité ou métiers comportant moins de 50 mesures. En complément des mesures atmosphériques, des prélèvements surfaciques réalisés sur la peau des salariés ou sur les surfaces de travail (exprimés en mg/m²) ont été exploités. En raison du faible nombre de mesures disponibles et afin d'obtenir un échantillon représentatif, la période d'analyse a été élargie de 1995 à 2017.





↑ FIGURE 4 Cartographie des niveaux d'expositions au nickel par secteurs d'activité en comparaison avec la valeur de l'Echa de 0,03 mg/m³ (source: base Colchic).



↑ FIGURE 5 Cartographie des niveaux d'expositions au nickel par métier en comparaison avec la valeur de l'Echa de 0,03 mg/m³ (source: base Colchic).

Résultats des mesures

Exposition par voie respiratoire

De 2009 à 2018, 2 977 mesures ont été enregistrées dans la base de données Colchic. Les indicateurs statistiques relatifs à ces données sont présentés dans le *tableau 1*. Sur cette période, respectivement 1% et 18% des niveaux d'exposition enregistrés dans Colchic sont supérieurs à la VLEP-8h et à celle de l'Echa (cf. *Figure 1*).

Dix secteurs d'activité regroupent 83% des mesures enregistrées dans Colchic et correspondent à des secteurs d'activité regroupant plus de 50 mesures, les 509 restant ayant été regroupées dans un secteur « Autre activité » (cf. *Figure 2*). Au regard de la VLEP-8h française, les niveaux d'exposition par secteur d'activité sont relativement faibles et la majorité est inférieure à 10% de la VLEP-8h. Cependant, quelques secteurs d'activité présentent des dépassements, n'excédant pas 3% des mesures réalisées dans

le secteur pour les dix secteurs retenus. Le secteur de la fabrication d'équipement électrique (NAF 27), ne faisant pas partie des dix secteurs retenus, regroupe 42 mesures, dont 7,1% dépassent la VLEP-8h.

Sur les 88 métiers répertoriés dans Colchic, et pour lesquels des mesures de nickel ont été réalisées, onze métiers correspondent à des ensembles de plus de 50 mesures, les métiers restant ayant été regroupés dans la catégorie « autres métiers » (cf. *Figure 3*). Au regard de la VLEP-8h française, parmi ces onze métiers, pour cinq d'entre eux, il existe des mesures dépassant la VLEP-8h : les métiers de la chaudronnerie-tôlerie, de la conduite de traitement d'abrasion de surface, de la conduite d'équipement de formage et de découpage de matériaux, de la conduite d'installation automatisée ou robotisée de fabrication mécanique et de soudage manuel. Ce dernier représente 46% des mesures, dont 0,5% dépassent la VLEP-8h française (cf. *Figure 3*).

| | NOMBRE DE MESURES | MOYENNE ARITHMÉTIQUE | ÉCART TYPE | MINIMUM | MÉDIANE | PERCENTILE 95 | MAXIMUM |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------|------------|---------|---------|---------------|---------|
| Surfaces de travail | 182 | 6,99 | 30,13 | 0,0005 | 0,51 | 25,6 | 223 |
| Peau/surface cutanée des salariés | 30 | 2,08 | 7,21 | 0,004 | 0,09 | 7,999 | 38,6 |

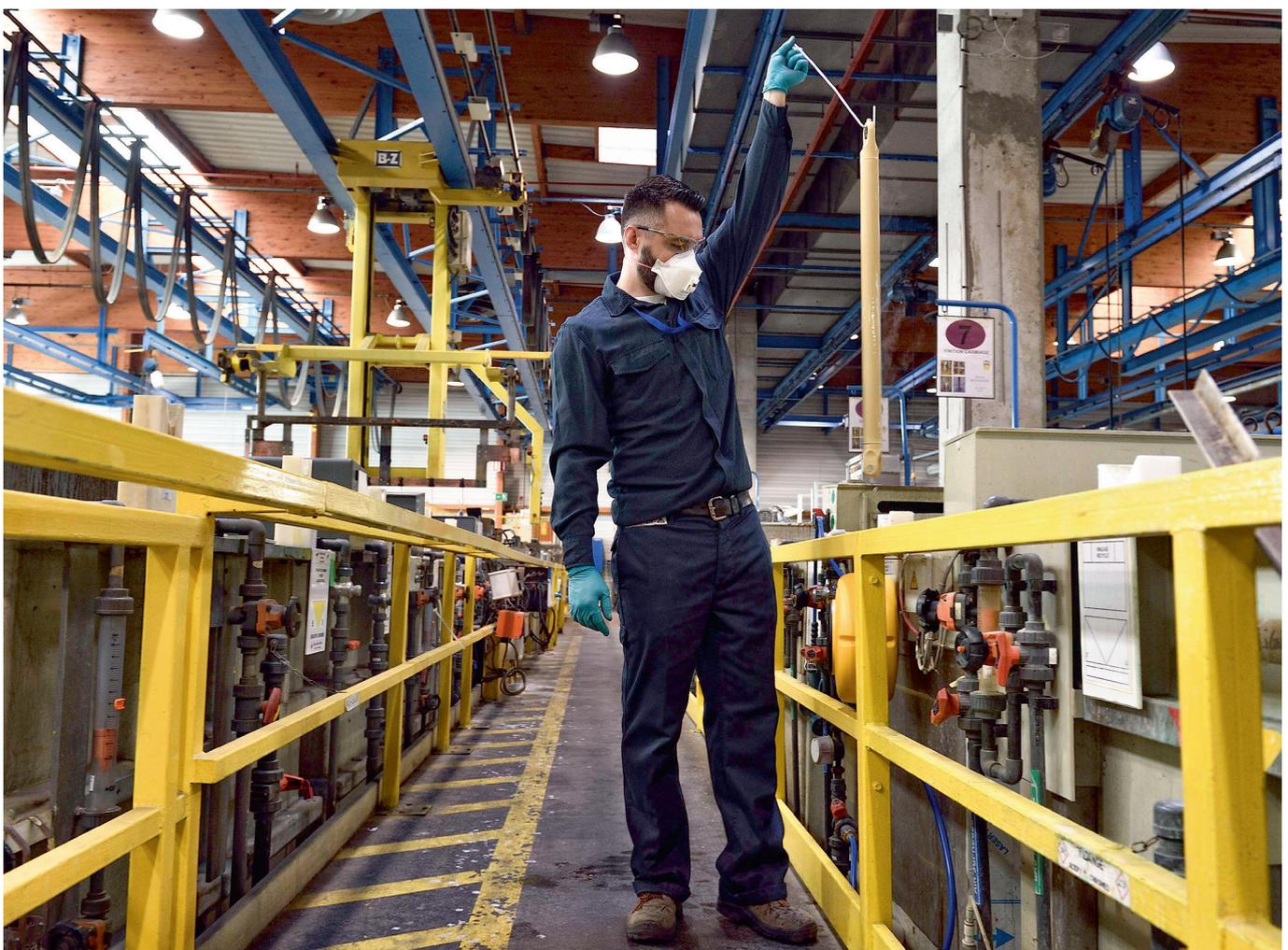
58 % des prélèvements ont été réalisés sur des postes de travail ne possédant pas de captage localisé, pour 36 % des postes le captage est inducteur et pour 4 %, il est enveloppant. Pour les autres cas (2 %), soit l'information est manquante, soit le dispositif est hors fonction, soit il s'agit d'une cabine ventilée, soit le salarié est éloigné de la source d'émission. Au regard de la VLEP-8h française, il n'existe pas de différence entre les mesures faites en l'absence ou en présence d'un captage localisé: le dépassement de la VLEP est constaté dans 1 % des cas environ. Dans les autres cas, le taux de dépassement de la VLEP est nul. Au regard de la VLEP proposée par l'Echa, le nombre de dépassements est de 18 % environ en présence ou absence d'un captage localisé. En cas de dispositif hors fonction, les dépassements atteignent 30 % des mesures. Enfin, dans le cas d'une cabine ventilée

de grande dimension, les concentrations dépassent cette VLEP dans 47 % des cas.

Près de 73 % des mesures ont été réalisées sur des salariés ne portant pas de protection respiratoire adaptée à l'exposition au nickel. Les niveaux d'exposition correspondant à l'absence de port de protection sont faibles, avec une moyenne arithmétique de 0,03 mg/m³. Cependant, la valeur la plus élevée est égale à 7,32 mg/m³. Le pourcentage de mesures dépassant la VLEP-8h française est de 0,3 % pour ce sous-ensemble de salariés travaillant sans protection. Lorsque le salarié porte une protection respiratoire, la moyenne des niveaux d'exposition mesurés à l'extérieur de celle-ci, et non corrigés par un facteur de protection, est de 0,17 mg/m³ et le pourcentage de mesures dépassant la VLEP-8h française est de 3,1 %.

↑ **TABLEAU 2**
Indicateurs statistiques des prélèvements surfaciques enregistrés dans Colchic de 1995 à 2017 (en mg/m³).

Fabrication d'hélices pour avions. Atelier de traitement de surfaces: bain de zinc et de nickel.



Au regard de la VLEP-8h de 0,03 mg/m³ de Ni proposée par l'Echa pour la fraction inhalable (composés inorganiques), le pourcentage de mesures dépassant cette valeur selon les secteurs d'activité est compris dans l'intervalle 7-39%, contre 0-3% par rapport à l'actuelle VLEP française (cf. Figure 4).

En ce qui concerne les métiers (cf. Figure 5), le pourcentage de mesures dépassant la VLEP proposée par l'Echa serait compris entre 1% et 42%, alors qu'actuellement il est compris entre 0% et 6%. Le nombre de métiers présentant des dépassements de la VLEP-8h française, actuellement au nombre de 5, pourrait atteindre 22 si la VLEP proposée par l'Echa était appliquée. Le métier de soudeur manuel serait un métier très impacté, passant de 0,5% à 18% de dépassements.

Exposition par voie cutanée et par ingestion

De manière générale, les prélèvements surfaciques permettent d'évaluer non seulement l'exposition cutanée des salariés, notamment pour le côté allergisant dans le cas du nickel, mais aussi l'exposition par ingestion liée au contact main-bouche.

De 1995 à 2017, 569 mesures surfaciques au nickel ont été enregistrées dans Colchic. Seules 182 d'entre elles, exprimées en mg/m², correspondent à des prélèvements sur les surfaces de travail et peuvent être exploitées (cf. Tableau 2). Les secteurs les plus exposants sont la fabrication d'appareils médico-chirurgicaux et dentaires, le commerce de détail d'articles de sports en magasin spécialisé, la fonderie de métaux légers, la réparation et la maintenance d'aéronefs et d'engins spatiaux et la fabrication d'articles en fils métalliques, de chaînes et de ressorts. Concernant les prélèvements effectués sur la peau/surface cutanée des salariés (cf. Tableau 2), seuls 30 résultats ont pu être exploités; les valeurs les plus élevées ont été mesurées sur des salariés du secteur du traitement et du revêtement des métaux.

Discussion et conclusions

L'analyse des données enregistrées dans la base Colchic montre que les salariés sont, de façon générale, faiblement exposés. Cependant, il faut noter qu'actuellement 1% des expositions atmosphériques sont supérieures à la VLEP-8h (1 mg/m³). Les postes de travail les plus exposants sont les postes dont le procédé émet des particules (ponçage, projection thermique, soudage...).

De manière générale, le risque semble être relativement bien maîtrisé. Au regard du nombre de salariés potentiellement exposés (estimé entre 99000 et 147000), le nombre de pathologies déclarées est relativement faible. Toutefois, la comparaison des niveaux d'exposition enregistrés dans Colchic avec la VLEP-8h proposée par l'Echa (0,03 mg/m³) indique que 18% des niveaux d'exposition seraient supérieurs à cette valeur. La mise en application

de cette valeur pourrait conduire à revoir les principes de prévention au sein de certaines entreprises, avec l'étude de substitution du nickel, lorsque cela est possible, et l'amélioration des équipements de protection collective.

Les techniques de prélèvement atmosphérique et d'analyse sont suffisamment fiables et sensibles pour évaluer l'exposition au regard des VLEP, même si elles ne permettent pas de différencier de manière simple et rapide les différents composés de nickel. Par contre, l'exposition cutanée, actuellement peu documentée, souffre du manque de méthode de prélèvement surfacique standardisée. L'hétérogénéité des méthodes de prélèvement surfacique et des unités de mesure utilisées pour la saisie des données rend les expositions par voie cutanée peu comparables entre elles. La mise au point d'une méthode standardisée, qui fait l'objet d'une étude en cours à l'INRS, permettra d'améliorer la connaissance de ces expositions. ●

BIBLIOGRAPHIE

- [1] US GEOLOGICAL SURVEY (2019) – Mineral Commodity Summaries 2019 – Nickel, pp 112-113. Accessible sur : www.usgs.gov/ (consulté le 4 septembre 2019).
- [2] LE CHIFFRE DU COMMERCE EXTÉRIEUR – Accessible sur : <https://lekiosque.finances.gouv.fr/> (consulté le 4 septembre 2019).
- [3] SAVARY B. – Panorama de la projection thermique – Résultats de l'enquête de 2012. INRS, Note Scientifique et technique, 2014, NS 326. Accessible sur : www.inrs.fr
- [4] INRS – Tableaux des maladies professionnelles. Accessibles sur : www.inrs.fr/publications/bdd/mp.html
- [5] CENTRE INTERNATIONAL DE RECHERCHE SUR LE CANCER (CIRC) – Volume 100 C. Arsenic, métaux, fibres, and dust. Lyon, IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum, 2012.
- [6] DIRECTION DES RISQUES PROFESSIONNELS (2019) – Statistiques de sinistralité 2017 tous CTN et par CTN. Accessibles sur : www.risquesprofessionnels.ameli.fr/statistiques-et-analyse/sinistralite-atmp/dossier/nos-statistiques-sur-les-accidents-du-travail-par-ctn.html
- [7] BENSEFA-COLAS ET AL. – Occupational allergic contact dermatitis and major allergens in France: temporal trends for period 2001-2010. *British Journal of Dermatology*, 2014, 171, pp. 1375-1385.
- [8] HERIN F., BENSEFA-COLAS L., PARIS C. ET AL. – Cancer naso-sinusal et expositions professionnelles: données du Réseau national de vigilance et de prévention des pathologies professionnelles (RNV3P) 2001-2016. *Arch Mal Prof Enviro*, 2018, 79(3), p. 431.
- [9] ECHA – Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for nickel and its compounds. Committee for Risk Assessment (RAC), 2018. Accessible sur : https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/nickel_opinion_en.pdf/9e050da5-b45c-8e5-9e5e-a1a2ce908335
- [10] FICHE TOXICOLOGIQUE FT 68 – Nickel et composés. INRS. Accessible sur : www.inrs.fr