



HAL
open science

Évaluation des niveaux d'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la production de silicium et ses alliages

Elise Martineau-Pauthier

► **To cite this version:**

Elise Martineau-Pauthier. Évaluation des niveaux d'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la production de silicium et ses alliages. Médecine humaine et pathologie. 2009. dumas-00820253

HAL Id: dumas-00820253

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-00820253>

Submitted on 3 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il n'a pas été réévalué depuis la date de soutenance.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact au SICD1 de Grenoble : thesebum@ujf-grenoble.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE

Année : 2009

N°

**EVALUATION DES NIVEAUX D'EXPOSITION
AUX HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)
DANS LA PRODUCTION DE SILICIUM ET SES ALLIAGES**

**THESE
PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DOCTORAT EN MEDECINE
DIPLOME D'ETAT**

Elise MARTINEAU-PAUTHIER
Née le 05/07/1978 à Bois-Guillaume (76)

THESE SOUTENUE PUBLIQUEMENT A LA FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE

Le: 6 juillet 2009

DEVANT LE JURY COMPOSE DE

PRESIDENT DU JURY : Monsieur le Professeur Régis De GAUDEMARIS

MEMBRES DU JURY : Professeur Anne MAITRE
Professeur Patrice FAURE
Docteur Gilbert LAFFITTE-RIGAUD

LISTE DES PROFESSEURS D'UNIVERSITES - PRATICIENS HOSPITALIERS

FEUERSTEIN	Claude	PHYSIOLOGIE	CHU
FONTAINE	Eric	NUTRITION PARENTERALE	CHU
FRANCO	Alain	GERIATRIE E. CHATIN	CHU
FRANCOIS	Patrice	EPIDEMIO ECONOMIE SANTE ET PREVENTION	CHU
GARNIER	Philippe	PEDIATRIE	CHU
GAUDIN	Philippe	RHUMATOLOGIE	CHU
GAY	Emmanuel	NEUROCHIRURGIE	CHU
GIRARDET	Pierre	(surnombre)	CHU
GUIDICELLI	Henri	(surnombre)	CHU
HALIMI	Serge	NUTRITION	CHU
HOMMEL	Marc	NEUROLOGIE	CHU
JOUK	Pierre- Simon	BIOLOGIE DU DEVELOPPEMENT ET DE LA REPRODUCTION	CHU
JUVIN	Robert	RHUMATOLOGIE	HOPITAL SUD
KAHANE	Philippe	POLE PSYCHIATRIE ET NEUROLOGIE	CHU
KRACK	Paul	NEUROLOGIE	CHU
LANTUEJOUL	Sylvie	Pathologie Cellulaire	CHU
LE BAS	Jean- François	UNITE IRM	CHU
LEBEAU	Jacques	CHIR. MAXILLO-FACIALE	CHU
LECCIA	Marie- Thérèse	DERMATOLOGIE	CHU
LEROUX	Dominique	GENETIQUE	CHU
LEROY	Vincent	CLINIQUE D'HEPATO GASTRO ENTEROLOGIE	CHU
LETOUBLON	Christian	CHIRURGIE DIGESTIVE	CHU
LEVERVE	Xavier	THERAPEUTIQUE	CHU
LEVY	Patrick	PHYSIOLOGIE FACULTE	CHU
LUNARDI	Joël	BIOCHIMIE ADN	CHU
MACHECOURT	Jacques	CARDIOLOGIE CHU	CHU
MAGNE	Jean-Luc	CHIRURGIE THORACIQUE VASCULAIRE CHU	CHU
MAITRE	Anne	Médecine du travail EPSP/DPT DE BIOLOGIE INTEGREE 4E ETAGE	JEAN ROGET FACULTE
MALLION	J. Michel	(surnombre)	CHU
MASSOT	Christian	MEDECINE INTERNE	CHU
MAURIN	Max	BACTERIOLOGIE-VIROLOGIE CHU	CHU
MERLOZ	Philippe	CHIR. ORTHOPEDIE ET TRAUMATOLOGIE CHU	CHU
MORAND	Patrice	Bactériologie-Virologie DPT DES AGENTS INFECTIEUX	CHU
MOREL	Françoise	BIOCHIMIE ET BIOLOGIE MOLECULAIRE CHU	CHU
MORO-SIBILOT	Denis	ONCOLOGIE THORACIQUE	CHU
MOUSSEAU	Mireille	CANCEROLOGIE	CHU
MOUTET	François	CHIR. PLASTIQUE ET RECONSTRUCTRICE ET ESTHETIQUE	CHU
PASQUIER	Basile	(surnombre)	CHU
PASSAGIA	Jean-Guy	ANATOMIE	CHU

LISTE DES PROFESSEURS D'UNIVERSITES - PRATICIENS HOSPITALIERS

PAYEN DE LA GARANDERIE	Jean-François	ANESTHESIOLOGIE	CHU
PELLOUX	Hervé	PARASITOLOGIE, MYCOLOGIE	CHU
PEPIN	Jean-Louis	LAB. EXPLORATION FONCTION. CARDIO-RESP.	CHU
PERNOD	Gilles	CLINIQUE DE MEDECINE VASCULAIRE	CHU
PISON	Christophe	PNEUMOLOGIE	CHU
PLANTAZ	Dominique	PEDIATRIE CHU	CHU
POLACK	Benoît	HEMATOLOGIE	CHU
POLLAK	Pierre	NEUROLOGIE	CHU
PONS	Jean-Claude	GYNECOLOGIE -OBSTETRIQUE	CHU
RAMBEAUD	J Jacques	UROLOGIE	CHU
REYT	Emile	O.R.L.	CHU
ROMANET	J. Paul	OPHTALMOLOGIE	CHU
ROUSSEAUX	Sophie	DPT DE GENETIQUE ET PROCREATION	CHU
SARAGAGLIA	Dominique	CHIR. ORTHOPEDIQUE ET TRAUMATOLOGIE	CHU
SCHAAL	Jean-Patrick	GYNECOLOGIE-OBSTETRIQUE ET MED. REPROD.	CHU
SCHMERBER	Sébastien	O.R.L.	CHU
SEIGNEURIN	Daniel	HISTOLOGIE, EMBRYOLOGIE, CYTOGENETIQUE	CHU
SEIGNEURIN	Jean-Marie	BACTERIOLOGIE, VIROLOGIE, HYGIENE BIOLOGIE DU DEVELOPPEMENT ET DE LA REPRODUCTION	CHU
SELE	Bernard	CHIRURGIE THORACIQUE VASCULAIRE	CHU
SESSA	Carmine	CHU	CHU
SOTTO	Jean-Jacques	(surnombre)	CHU
STAHL	Jean-Paul	MALADIES INFECTIEUSES	CHU
TIMSIT	Jean-François	REANIMATION MEDICALE	CHU
TONETTI	Jérôme	CLINIQUE D'ORTHOPEDIE ET DE TRAUMATOLOGIE	CHU
TOUSSAINT	Bertrand	Biochimie et Biologie Moléculaire	CHU
VANZETTO	Gérald	CARDIOLOGIE ET MALADIES VASCULAIRES	CHU
VUILLEZ	Jean-Philippe	BIOPHYSIQUE ET TRAITEMENT DE L'IMAGE	CHU
ZAUI	Philippe	NEPHROLOGIE CHU	CHU
ZARSKI	Jean-Pierre	HEPATO-GASTRO-ENTEROLOGIE	CHU

LISTE DES MAITRES DE CONFERENCES DES UNIVERSITES - PRATICIENS
HOSPITALIERS

ARTIGNAN	Xavier	Cancérologie et hématologie	CHU
BOTTARI	Serge	Biologie Cellulaire	CHU
BOUTONNAT	Jean	Département de Biologie et Pathologie de la Cellule	CHU
BRENIER-PINCHART	M.Pierre	Parasitologie	CHU
BRICAULT	Ivan	Radiologie et imagerie médicale	CHU
CALLANAN	Mary	Génétique	IAB
CARAVEL	Jean-Pierre	Biophysique et Traitement de l'Image	CHU
CRACOWSKI	Jean Luc	Laboratoire de Pharmacologie	CHU
CROIZE	Jacques	Bactériologie-Virologie	CHU
DEMATTEIS	Maurice	Lab. Exploration fonctionnelle cardio- respiratoire	CHU
DERANSART	Colin	Neurologie LAPSEN	UFR BIOLOGIE
DROUET	Christian	Immunologie	CHU
DUMESTRE-PERARD	Chantal	Immunologie SUD	CHU
FAURE	Anne-Karen	Département de génétique et procréation	CHU
FAURE	Julien		CHU
GARBAN	Frédéric	Hématologie Clinique	CHU
GAVAZZI	Gaëtan	Médecine gériatrique et communautaire	CHU
GRAND	Sylvie	Radiologie et Imagerie Médicale (I.R.M.)	CHU
GUERIN-EYSSERIC	Hélène	Médecine Légale	CHU
HENNEBICQ	Sylviane	Biologie du développement et de la reproduction	CHU
HOFFMANN	Pascale	Gynécologie Obstétrique	CHU
JACQUOT	Claude	Anesthésiologie et Réanimation Chirurgicale	CHU
KAHANE	Philippe	Physiologie	CHU
LABARERE	José	Dépt. de Veille Sanitaire	CHU
LAPORTE	François	Biochimie et Biologie Moléculaire	CHU
LARDY	Bernard	Laboratoire d'enzymologie 6 ^{ème} étage	CHU

LISTE DES MAITRES DE CONFERENCES DES UNIVERSITES - PRATICIENS
HOSPITALIERS

LAUNOIS-ROLLINAT	Sandrine	Lab. explor. fonct. cardio- respiratoires	CHU
MALLARET	Marie-Reine	Epidémiologie, économie de la Santé (Mal. Inf.)	CHU
MORAND	Patrice	Bactériologie-Virologie	CHU
MOREAU-GAUDRY	Alexandre		
MOUCHET	Patrick	Physiologie	CHU
PASQUIER	Dominique	Anatomie et Cytologie Pathologiques	CHU
PELLETIER	Laurent	Biologie Cellulaire	CHU
PERNOD	Gilles	Hématologie	CHU
RAY	Pierre	Génétique.BDR	CHU
RENVERSEZ	J.Charles	Biochimie et Biologie Moléculaire	CHU
RIALLE	Vincent	Information et informatique Médicale	CHU
RINGEISEN	François	Départ. de Cancérologie et d'Hématologie	CHU
ROSIER	Virginie	Radiologie et Imagerie médicale	CHU
PACLET	Marie-Hélène	Biochimie et Biologie moléculaire	CHU
PALOMBI	Olivier	Clinique de Neurochirurgie	CHU
SATRE	Véronique	Génétique chromosomique	CHU
STANKÉ-LABESQUE	Françoise	Laboratoire de Pharmacologie	CHU
STASIA	Marie-Josée	Biochimie et Biologie Moléculaire	CHU
TAMISIER	Renaud	Physiologie	CHU
WEIL	Georges	Biostatistiques et Informatique Médicales	CHU



SERMENT D'HIPPOCRATE

Qui dias memorem laudes, repetamque fideles
 Ingenij dotes, Hippocratisque decus.
 Democriti auditor Phœbea, ô, Coë propago,
 Certius an quis te tradidit artis opes?

En présence des Maîtres de cette Faculté, de mes chers condisciples et devant l'effigie d'HIPPOCRATE,

je promets et je jure d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la Médecine.

Je donnerai mes soins gratuitement à l'indigent et n'exigerai jamais un salaire au dessus de mon travail. Je ne participerai à aucun partage clandestin d'honoraires.

Admis dans l'intimité des maisons, mes yeux n'y verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs, ni à favoriser le crime.

Je ne permettrai pas que des considérations de religion, de nation, de race, de parti ou de classe sociale viennent s'interposer entre mon devoir et mon patient.

Je garderai le respect absolu de la vie humaine.

Même sous la menace, je n'admettrai pas de faire usage de mes connaissances médicales contre les lois de l'humanité.

Respectueux et reconnaissant envers mes Maîtres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

Remerciements

A Monsieur le Professeur Régis DE GAUDEMARIS, président de jury

Vous me faites l'honneur de présider cette thèse. Vous avez été présent tout au long de mon internat de spécialité, soyez remercié pour votre soutien et confiance pendant mes études. Vous faites partie des défenseurs de notre spécialité, soyez-en remercié.

A mes juges,

Madame le Professeur Anne MAITRE

J'ai eu la grande chance de travailler à tes côtés pendant mon internat. Tu as été un exemple pour moi par ta compétence en santé au travail et en toxicologie professionnelle. Tu m'as ouverte sur un domaine passionnant centré sur l'homme au travail. Je te remercie de m'avoir accompagnée et soutenue à chaque étape. Travailler avec toi a été un plaisir et j'espère continuer ce chemin entrepris quand je serai médecin en entreprise.

Monsieur le Professeur Patrice FAURE

Je vous remercie d'avoir accepté de juger ce travail. Nous avons pensé à votre regard éclairé de pharmacien biologiste pour nourrir cette thèse. Nous vous formulons toute notre reconnaissance.

Monsieur le Docteur Gilbert LAFITTE-RIGAUD

Recevez mes remerciements pour vos conseils avisés et votre disponibilité pendant ce travail. Vous m'avez fait découvrir votre expérience de médecin du travail de terrain dans la métallurgie au service des salariés. Cette rencontre avec les usines a été déterminante pour moi, recevez toute ma gratitude.

Mes remerciements vont aussi :

Aux salariés des entreprises pour leur participation à l'étude et leur collaboration.

Aux docteurs Marie-Claude LAURENT et Philippe THOUMELIN pour m'avoir ouvert les portes de leurs entreprises. Soyez remerciés chaleureusement pour votre accueil, disponibilité et conseils pendant ce travail ainsi que les **docteurs MISSOL, FINALDI et NIVON** des entreprises éloignées pour leur investissement.

Aux infirmières, responsables hygiène et sécurité, intervenants en prévention des entreprises participantes pour leurs précieuses informations et la récolte des échantillons tant atmosphériques qu'urinaires.

Au docteur Muriel STOKLOV, ton avis et tes conseils m'ont été précieux. J'ai beaucoup apprécié ta simplicité et ta bonne humeur. Tes connaissances et ta capacité de travail m'ont impressionnée. Un grand merci.

Au docteur Vincent BONNETERRE, un modèle pour moi ! merci pour ce que tu m'as transmis pendant ces années et merci pour ton humilité et ton dévouement pour promouvoir l'enseignement de qualité en santé au travail, j'espère continuer à collaborer avec toi.

Au docteur Alain PERDRIX, vous m'avez beaucoup donné et appris sur les pathologies pulmonaires et sur l'histoire des entreprises! Recevez toute ma profonde reconnaissance.

A l'équipe du laboratoire de toxicologie environnementale et professionnelle du CHU avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler: **Marie MARQUES, Loïc LEGALL, Sarah MONTLEVIER, Laurence PERRIN**, merci pour votre aide précieuse et vos analyses des HAP, sans vous cette étude n'existerait pas...et puis merci pour ces bons moments passés ensemble lors des interventions matinales en entreprises...et puis sans oublier le **docteur Renaud PERSOONS**, j'ai beaucoup apprécié travailler avec toi, merci.

A l'équipe de la faculté de médecine de Grenoble : **Pascale PALENZUELA**, pour ton dévouement et ton sourire, **Sylvette LIAUDY** pour ton aide précieuse dans la recherche des documents de la littérature, ta relecture de ma bibliographie et ta grande disponibilité, **Franck BALDUCCI** pour ton aide dans les statistiques, merci de ta patience.

A l'équipe du Service de Pathologies Professionnelles du CHU : **Chantal HEYER** pour ta gentillesse et ta disponibilité, **Francette VINAY** pour tes superbes EFR et ta joie, **Christine SANINI** pour ton dévouement auprès des internes et **Lynda...**

A Jennyfer pour ton aide précieuse à la forme de ma thèse, merci pour tes conseils, ta patience, ton sourire et ces moments partagés dans le bureau des étudiants en thèse, un grand merci et bon vent avec les moustiques ! Et à **Laurie** pour ces bons moments passés ensemble.

A mes co-internes : Cyril, Vanessa, Kiki, Caro, Manu, Sabine, Anne-Sylvie, Oana, Marie et Isa.

A mes tutrices de stage en entreprise et amies qui m'avez appris tant sur le plan professionnel qu'humain: les docteurs **Sophie DOUTRELEAU, Sylvie BRESSON, Françoise SERVE**.

A mes collègues au travail et amies : Catherine P., tu as été à mes côtés chez Caterpillar, merci pour ton aide et gentillesse, Céline F., Anne G.

...et aux patients et salariés que j'ai rencontrés, qui m'ont bouleversée et donnent sens à mon exercice de médecin.

A mes parents, vous qui m'avez donné vie, donné votre amour, je vous dois tout, merci pour ce que vous m'avez transmis: le goût du travail, l'amour et la joie de vivre, les bonheurs partagés en famille, vous êtes un exemple pour moi,

A toi Maman pour ta patience, ton écoute, ton soutien, ton dévouement depuis que je suis toute petite

A toi Papa, tu m'as transmis ta passion des molécules et de la chimie, tu m'as transmis cet amour des cimes et ce respect de la nature.

A toi Valéry, mon grand frère

A toi, Claire, ma grande sœur,

Vous qui m'avez fait grandir et accompagnée sur le chemin de la vie, vous qui partagez avec moi les mêmes racines, vous avez fait germer en moi des valeurs fondamentales,

Toi, Val, le refus de l'injustice, la générosité, l'amour de la terre et la simplicité de vie

Toi, Claire, le regard sur le plus faible, l'amour de la médecine et l'humilité.

A Agatha et Pierre-Eric, leurs compagnons de vie, c'est un bonheur de vivre ces moments de famille avec vous.

A mes petits neveux, petits êtres pleins de vie : Félix, Abel, Nina et Ysaline et aux autres à venir...

A mon grand-père Marcel qui est parti il y a maintenant 10 ans mais dont la présence bienveillante est à mes côtés.

A Tonton André et Tata Nicole pour venir de si loin me soutenir et à toute ma famille pour les bons moments passés ensemble.

A mes beau parents, Martine et Jean ainsi que mon beau frère **Nicolas** pour leur accueil au sein de leur famille, leur générosité et gentillesse.

Aux amis chers dans mon cœur : Toutoule, Jeannette, Gwen et Nico, Gaëlle et Eric, Peg et Luc, Camille et Cédric, Alix et Cyrille, Anne So et Nico, Christelle et Ludo, Phiphine et Benoît, Emilie et Tanguy, Fred et BNJ, Loïc, Etienne, Céline V., Pauline...et à tous les autres !

Aux Scouts, l'école de la vie et c'est vrai !

Et le meilleur pour la fin...

A toi Laurent, mon compagnon de cordée qui m'a soutenue pendant mes études, pour ton amour, ta patience et ta compréhension. J'espère t'avoir persuadé que la profession devait faire partie de l'interrogatoire chez un médecin généraliste et apporte beaucoup de renseignements sur le patient!

Quel beau chemin déjà parcouru ensemble depuis notre engagement: la Bolivie qui nous a transformés...l'arrivée d'un petit Oscar qui a illuminé notre vie...et encore tant de chemin à écrire ensemble...

A toi mon petit Oscar, mon trésor, tu me donnes tant, toi à qui j'aimerais transmettre ce que j'ai reçu...

Sommaire

ABREVIATIONS	7
1 INTRODUCTION	9
I LES HAP	10
1/ Sources d'exposition aux HAP	10
2/ Cancers et classifications	10
3/ Métabolisme des HAP	11
4/ Evaluation de l'exposition aux HAP	12
II PRODUCTION DE SILICIUM ET SES ALLIAGES ET EXPOSITION AUX HAP	14
1/ Utilisation du silicium et de ses alliages	14
2/ Emission d'HAP pendant la production du silicium et ses alliages	14
3/ Effets toxiques et production de silicium	17
4/ Evaluation de l'exposition aux HAP dans la production de silicium	18
III MISE EN PLACE D'UNE ETUDE DANS LES ENTREPRISES DE PRODUCTION DU SILICIUM	19
2 MATERIEL ET METHODES	20
I ENTREPRISES DE L'ETUDE	21
II POPULATION DE L'ETUDE ET DESCRIPTIF DES ACTIVITES	21
III EVALUATION DE L'EXPOSITION INDIVIDUELLE AUX HAP	24
1/ Prélèvements atmosphériques et analyses des HAP	24
2/ Prélèvements urinaires	25
3/ Analyse statistique	26
3 RESULTATS	28
I CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES EN HAP	29
1/ Concentrations atmosphériques en HAP en fonction de l'activité	29
2/ Concentrations atmosphériques en HAP lors du chargement d'électrodes composites	31
3/ Concentrations atmosphériques en HAP pour les autres activités proches des électrodes	35
4/ Activités éloignées des électrodes	35
II CONCENTRATIONS URINAIRES EN 1-OHP	36
1/ Concentrations urinaires en 1-OHP par activité	36
2/ Effets de l'âge et du tabagisme sur les concentrations urinaires en 1-OHP	38
3/ Variations des concentrations urinaires de 1-OHP en fonction du moment de prélèvement	39
4 DISCUSSION	42
5 CONCLUSION	52
BIBLIOGRAPHIE	55

ABREVIATIONS

nm : nanomètre

µg : microgramme

µmol : micromol

L/min : litre/minute

°C : degré Celsius

1-OHP : 1-hydroxypyrrène

Acen : acénaphthène

ACGIH : American Conference Government of Industrial Hygienists

AFSSET: Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail

Ant : Anthracène

BaA : Benzo(a)anthracène

BaP: Benzo(a)pyrrène

BaPEq: BaP Equivalent Toxique

BbF : Benzo(b)fluoranthène

BghiP : Benzo(ghi)pérylène

BkF : Benzo(k)fluoranthène

Chr : Chrysène

CIRC : Centre International de Recherche contre le Cancer

CNAM : Caisse Nationale d'Assurance Maladie

Creat : créatinine

DP : Début de Poste

DahA : Dibenzo(a,h)anthracène

DS : Début de Semaine

EPC : Equipement de Protection Collective

EPI : Equipement de Protection Individuelle

F : Fumeur

Flua : Fluoranthène

Fluo : Fluorène

FP : Fin de Poste

FS : Fin de semaine

GHE : Groupe Homogène d'Exposition

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HAPp : HAP particulaires

HAPg: HAP gazeux

HAPt: HAP totaux

HAPc : HAP cancérogènes

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance

IBE : Indice Biologique d'Exposition

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

INVS : Institut National de Veille Sanitaire

LD : Limite de détection

Naph : Naphtalène

NF : Non fumeur

Nb : Nombre

Phe : Phénanthrène

Pyr : Pyrène

Pyrt : Pyrène total

TEF : Toxic Equivalent Factor (ou FET)

UE: Union Européenne

VME: Valeur limite de moyenne d'exposition

1 INTRODUCTION

I LES HAP

1/ Sources d'exposition aux HAP

Les HAP sont des polluants ubiquitaires de l'environnement qui représentent une famille de plusieurs centaines de composés organiques constitués de 2 à 6 cycles aromatiques plus ou moins substitués.

En environnement général, ils se forment lors de la combustion incomplète de la matière organique de 500 à 900°C. Les sources d'émission sont d'origine naturelle (feux de forêts, volcans) ou anthropiques et les HAP sont retrouvés tant en environnement urbain (émissions industrielles, chauffages, émissions de véhicules) que domestiques (fumée de tabac, alimentation grillée ou fumée, chauffage au charbon ou au bois).

Les HAP sont également des produits industriels dérivés de la distillation de la houille ou du pétrole (1). Les niveaux d'exposition les plus élevés sont rapportés dans les secteurs industriels utilisant des produits dérivés de la houille : cokerie, production d'électrodes en carbone et électrolyse de l'aluminium, fonderie de fer et d'acier, application de créosote. L'exposition est nettement plus faible dans les secteurs d'incinération d'ordures ménagères, de production et d'utilisation du noir de carbone, d'isolation, d'application d'enrobés routiers, d'utilisation des huiles minérales et d'exposition aux gaz d'échappement.

De plus, dans de nombreux secteurs, l'exposition a largement diminué ces dernières années du fait de changements dans la composition des produits mais aussi dans leur mode d'utilisation : remplacement de dérivés de houille par des dérivés pétroliers dans les bitumes, utilisation d'huiles hautement raffinées ou synthétiques, suppression du procédé Söderberg à anode continue dans l'électrolyse de l'aluminium.

Les changements tant dans les niveaux d'exposition que dans la composition en différents HAP des sources d'émission imposent, en plus des cartographies des niveaux d'exposition dans les différents secteurs industriels, un suivi longitudinal et donc une traçabilité des expositions.

2/ Cancers et classifications

Les HAP sont associés depuis longtemps à un risque accru de cancers cutanés (épithélioma primitifs du scrotum et de la face), de cancers broncho-pulmonaires primitifs et de tumeurs bénignes ou malignes de la vessie (2). Rappelons que le premier cancer d'origine professionnelle a été décrit par Sir Percival Pott qui, en 1775, attribua le cancer du scrotum des ramoneurs de cheminées à l'action de la suie et donc des HAP. En France, les

affections cancéreuses (cutanées, pulmonaires et vésicales) provoquées par les goudrons, huiles et brais de houille sont reconnues en maladie professionnelle au titre du tableau n° 16 bis du régime général (3).

Dans leur méta-analyse reprenant les études épidémiologiques entre 1997 et 2005, Bosetti et Boffetta ont mis en évidence une augmentation de la mortalité par cancer du poumon et de la vessie dans les professions exposées à des niveaux élevés d'HAP (4). Ces risques restent plus modestes dans la plupart des industries sauf dans la gazéification du charbon.

Le Centre International du Cancer (CIRC) classe dans le groupe des professions reconnues comme étant cancérogènes certaines pour l'homme (groupe 1) la gazéification du charbon, la production de coke, la production d'aluminium mais aussi les fonderies de fer et d'acier. D'autres activités telles les émissions diesel, les raffineries de pétrole et la production d'électrodes en carbone sont classées cancérogènes probables pour l'homme (groupe 2A). Alors que 15 HAP sont considérés comme cancérogènes probables (2A) ou possibles (2B), le Benzo(a)pyrène (BaP) est le seul HAP classé cancérogène certain par le CIRC (5).

En France, la réglementation CMR (substances Cancérogènes Mutagènes ou Reprotoxiques) de 2001 (6) qui transcrit les dispositions de la directive 90/394/CEE du 28 juin 1990 s'impose en milieu professionnel.

Dans notre pays près de 1,6 millions de salariés seraient exposés aux HAP selon l'enquête Sumer de 2003 (7) plaçant ainsi cette famille au premier rang des composés cancérogènes d'origine professionnelle. Huit HAP particuliers sont classés parmi les substances cancérogènes (catégorie 2 de l'union européenne) (8).

3/ Métabolisme des HAP

Les HAP sont absorbés en milieu professionnel essentiellement par voie pulmonaire mais aussi cutanée ou digestive du fait de leur liposolubilité.

Au niveau hépatique, ils sont oxydés par la voie des cytochromes P450 en époxydes qui vont subir soit un réarrangement spontané en phénols ou une conjugaison au glutathion avant d'être éliminés, soit une hydrolyse en transdihydrodiols puis une oxydation qui va donner naissance à des dihydrodiolépoxydes, composés considérés comme les agents cancérogènes ultimes.

En effet, ces métabolites très électrophiles vont pouvoir se lier de façon covalente à l'ADN et ainsi permettre la formation d'adduits d'ADN puis de mutation, étape initiale au développement d'un cancer. L'excrétion des HAP est rapide, surtout fécale sous forme conjuguée, les métabolites hydroxylés étant éliminés dans les urines.

4/ Evaluation de l'exposition aux HAP

L'évaluation de l'exposition aux HAP des individus se fait par métrologie atmosphérique et biologique.

Dans l'atmosphère, les HAP sont présents sous forme gazeuse pour les composés les plus légers (< 4 cycles), sous forme particulaire pour les plus lourds (> 3 cycles) et sous les deux formes pour les intermédiaires (fluoranthène, pyrène).

La composition de l'aérosol varie de façon importante en fonction de la source d'émission mais aussi des conditions environnementales. L'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (US-EPA) propose de mesurer dans l'atmosphère 16 HAP gazeux et particulaires.

Aux Etats-Unis, la TLV-TWA qui correspond à la valeur moyenne d'exposition (VME) en France est de 0,2 mg/m³ de CTPV (fraction volatile de goudron ou brai de houille). Au Canada et en Allemagne, la VME du B(a)P est de 2 µg/m³.

En France, la valeur recommandée par la CNAM pour le B(a)P est plus de 10 fois plus basse et est égale à 150 ng/m³ (9). Parmi les HAP gazeux, seul le naphthalène dispose d'une VME de 50 mg/m³.

L'importance de la voie d'absorption cutanée explique que l'évaluation de l'exposition des sujets aux HAP passe souvent par la surveillance biologique. Cette approche présente également l'avantage de prendre en compte l'ensemble des sources d'exposition, les moyens de protection et les facteurs individuels des sujets.

Le dosage urinaire du 1-hydroxypyrène (1-OHP), métabolite du pyrène, a été proposé par Jongeneelen en 1986 (10) et reste actuellement l'indicateur le plus utilisé pour la surveillance biologique de l'exposition aux HAP. Ce dosage est sensible, spécifique et reproductible.

Bien que le pyrène ne soit pas cancérigène, il présente l'avantage d'être toujours présent en grande quantité parmi les HAP et on le retrouve à 70% sous forme particulaire. Le 1-OHP urinaire représente seulement quelques pourcentages du pyrène total éliminé mais correspond à une fraction constante de ce total dans les urines et les fèces (11).

Après une exposition atmosphérique ou orale, le temps de demi-vie de l'excrétion urinaire du 1-OHP est rapide variant entre 2 et 4,6 heures (12). Les prélèvements urinaires se font alors en début et fin de poste (DP et FP) avec des niveaux urinaires plus élevés en FP qu'en DP (13). Lors d'une exposition où la voie cutanée est majoritaire, l'excrétion urinaire du 1-OHP est biphasique avec une première phase ayant un temps de demi-vie de 10,75 heures suivi d'une deuxième phase ayant un temps de demi-vie de 20 heures.

Cette élimination plus lente peut correspondre au stockage du pyrène au niveau du derme suivi d'un relargage secondaire au niveau sanguin. On peut ainsi observer une accumulation tout au long de la semaine. Les prélèvements sont alors réalisés en fin de semaine fin de

poste (FSFP) et généralement 9 heures après la fin du poste (FSFP+9), soit le lendemain matin. En plus de ces prélèvements, un échantillon urinaire est prélevé en début de semaine début de poste (DSDP) pour déterminer le niveau du bruit de fond de chaque individu.

Le 1-OHP est exprimé en référence à la créatinine urinaire afin de corriger l'effet de dilution ou de concentration des urines, le plus souvent en micromole par mole de créatinine ($\mu\text{mol}/\text{mol}$ créat) ou encore en microgrammes par gramme de créatinine ($\mu\text{g}/\text{g}$ créat).

Au total, il est intéressant de faire un dosage du 1-OHP :

- en Début de Semaine Début de Poste (DSDP) : cela correspond au « bruit de fond » ou niveau de base après 48h de non exposition
- en Fin de Semaine Fin de Poste (FSFP) : cela correspond à l'exposition sur la semaine et reflète surtout l'absorption respiratoire des HAP
- en Fin de Semaine Fin de Poste + 9h (FSFP+9) : cela correspond à sur la semaine et reflète surtout l'absorption cutanée des HAP

En population générale, les concentrations urinaires de 1-OHP sont inférieures à $0,15 \mu\text{mol}/\text{mol}$ créat (soit $0,28 \mu\text{g}/\text{g}$ créat) chez les sujets non-fumeurs et à $0,53 \mu\text{mol}/\text{mol}$ créat (soit $1,02 \mu\text{g}/\text{g}$ de créatinine) chez les sujets fumeurs (14).

Chez des sujets non exposés professionnellement, l'excrétion du 1-OHP est significativement plus élevée chez les fumeurs que les non fumeurs (15). Chez les sujets exposés professionnellement à des niveaux élevés d' HAP, le tabagisme semble être un facteur de confusion mineur (16).

En milieu professionnel, il n'existe pas d'indice biologique d'exposition (IBE) ou de valeur guide pour le 1-OHP. Cet indicateur a été bien étudié dans le secteur de l'aluminium où une valeur guide a été proposée à $2,3 \mu\text{mol}/\text{mol}$ créat en FSFP soit $4,5 \mu\text{g}/\text{g}$ de créat correspondant une exposition atmosphérique de l'ordre de la TLV américaine ($0,2 \text{ mg}/\text{m}^3$ de CTPV) (17). La valeur de $1,4 \mu\text{mol}/\text{mol}$ créat en FSFP (soit $2,7 \mu\text{g}/\text{g}$ créat) correspond au seuil au delà duquel des anomalies cytogénétiques ont été retrouvées chez des salariés travaillant dans les cokeries et à la fabrication d'anodes en graphite (16).

La valeur seuil proposée par l'ACGIH comme valeur au-delà de laquelle on peut considérer qu'un sujet est exposé professionnellement est de $1 \mu\text{g}/\text{L}$. Les HAP étant des substances cancérigènes, le but à atteindre est de ne pas être au dessus des valeurs de la population générale et de rester au dessous de $1 \mu\text{mol}/\text{mol}$ creat.

II PRODUCTION DE SILICIUM ET SES ALLIAGES ET EXPOSITION AUX HAP

1/ Utilisation du silicium et de ses alliages

L'utilisation de ces produits est multiple mais une large part est utilisée dans le secteur de l'automobile :

* Le Silicium métal (Si) a une pureté supérieure au 98,5% et est utilisé pour l'obtention d'alliages d'aluminium et dans l'industrie chimique pour la production des silicones. Il est pauvre en fer.

* Le Ferro-silicium (FeSi) est composé de 75 à 78 % de silicium, de fer, d'aluminium (1% maximum), de carbone (0.12% max.), de calcium (0.50% max.), de soufre (0.01 % max.) et de phosphore (0.02 % max.). Il est utilisé pour la production des aciers et en fonderie : il apporte de la dureté aux aciers et sert à leur désoxydation; en alliage avec d'autres produits, on le retrouve aussi dans la production d'aciers inoxydables (profils, roulements, pièces de machines électriques...).

* Le Silico-calcium (CaSi) est utilisé dans la fabrication de l'acier principalement : l'apport de calcium permet le traitement inclusionnaire, la désoxydation et aussi la désulfuration de l'acier liquide. Il permet ainsi d'améliorer la propreté inclusionnaire, la coulabilité en coulée continue, les propriétés mécaniques transverses, l'usinabilité.

On utilise aussi le CaSi pour la protection des coquilles de coulée centrifuge des tuyaux en fonte, dans les poudres de soudure et en pyrotechnie.

2/ Emission d'HAP pendant la production du silicium et ses alliages

Les HAP proviennent des électrodes des fours de fusion qui sont composées de brai de houille (15 à 30%) et d'antracite calciné (70 à 85%) ou d'un mélange d'antracite calciné, de coke calciné et de graphite.

L'émission d'HAP se produit pendant la cuisson de ces électrodes placées dans les fours.

Le silicium métal est obtenu par réaction de carboréduction à partir de la silice (SiO₂) qui est introduite dans un four sous forme de galets ou de morceaux de quartz en mélange avec des réducteurs tels que le bois, le charbon de bois, la houille, le coke de pétrole appelés aussi matières premières (Figure n°1 niveau 1). La formule de cette réduction est la suivante :



Le monoxyde de carbone s'oxyde à la surface du four pour donner du CO₂. Cette réduction s'effectue dans un four vertical (18) à arc électrique ouvert dont la puissance peut aller jusqu'à environ 30 MW et qui possède 3 électrodes faites de brai approvisionnées régulièrement (Figure n°1 niveau 3).

Les matières premières sont déversées dans un creuset de plusieurs mètres de diamètre dans lequel plongent les électrodes cylindriques qui apportent puissance électrique et permettent d'atteindre les très hautes températures nécessaires à la réaction (autour de 3000 °C dans la région de l'arc électrique, à la pointe des électrodes).

L'arc électrique se produit du fait de la forte intensité (80 000A) et de la faible tension qui règnent au niveau des plaques électriques en bas de chaque virole de l'électrode et c'est à ce niveau que se forme le silicium.

Le silicium liquide est déversé dans des poches de coulée par des orifices situés dans la partie inférieure du creuset (Figure n°1 niveau 0).

Il existe des différences de température de coulée selon le produit : 1500°C pour le Si, 1700°C pour le CaSi et entre 1350 à 1550 °C pour le FeSi.

L'affinage du silicium se fait par injection de gaz au fond de la poche de coulée (air + O₂) afin d'oxyder les impuretés (Al et Ca) contenues dans le silicium. Le silicium qui se solidifie à partir de 1430°C est alors refroidit à température ambiante en le versant dans des moules (2 m x 2 m, épaisseur de 20 cm) pour produire des lingots.

Les réactions intermédiaires conduisant à la réduction du silicium produisent aussi une très fine poussière de silice amorphe, qui est entraînée par les gaz chauds (essentiellement air et dioxyde de carbone) émis par le four; ces gaz sont filtrés pour recueillir la poussière de silice amorphe qui est utilisée comme élément d'addition dans les bétons à haute performance.

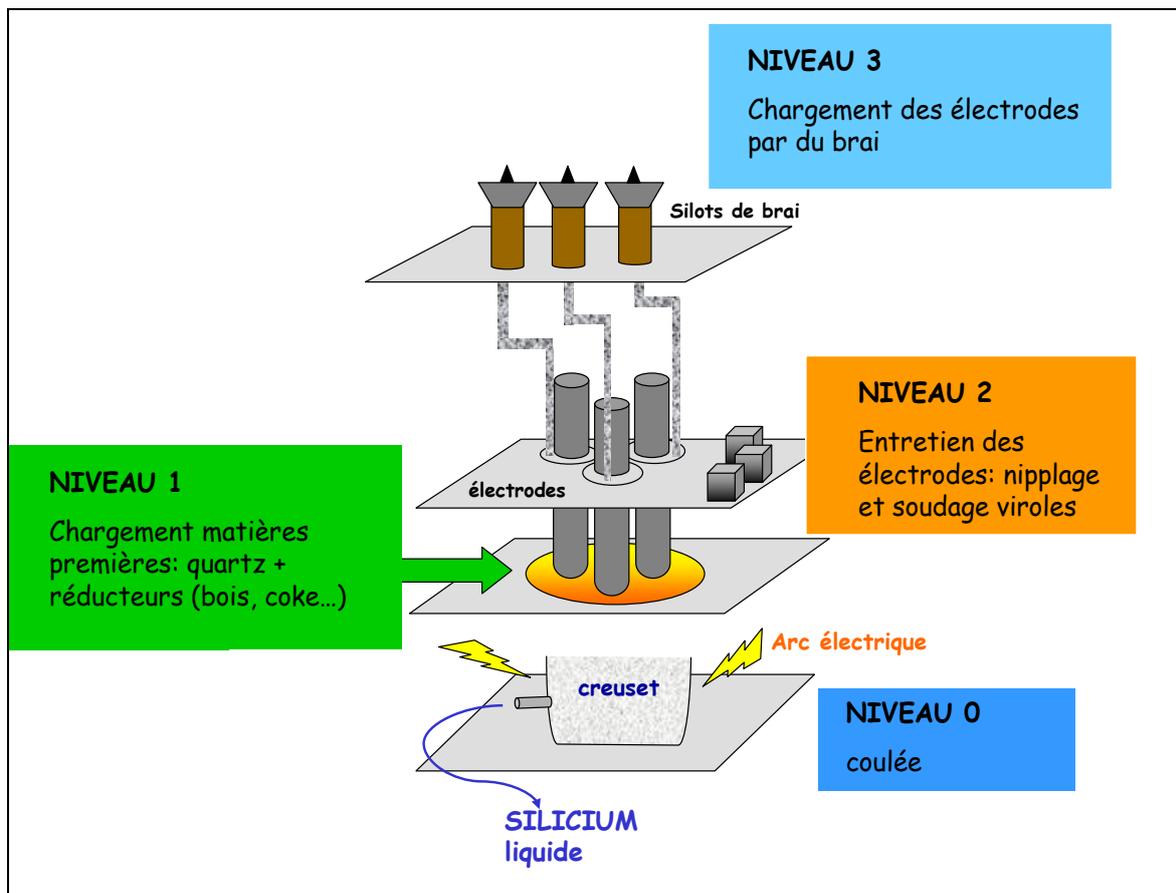


Figure n°1 : Schéma général d'un four de production de silicium (automatique)

En fonction de la production de silicium ou de silico-alliages, le type d'électrodes utilisées dans le four varie : la production de silicium est faite à partir d'électrodes composites alors que la production de silico-alliages requiert des électrodes Söderberg.

- Les électrodes composites (1.2 m de diamètre et 13 m de haut) sont composées d'une virole externe métallique en fer, d'un noyau interne en graphite avec entre les deux de la pâte de brai sous forme de boulets. Le brai solide se ramollit à 100°C puis se liquéfie vers 300°C en descendant vers le four. L'électrode cuit progressivement et se solidifie après cuisson quand elle est dans le four. L'électrode est extrudée de la virole avec le noyau graphite ce qui explique que le produit fini, le silicium soit pauvre en fer et ait peu d'impuretés.

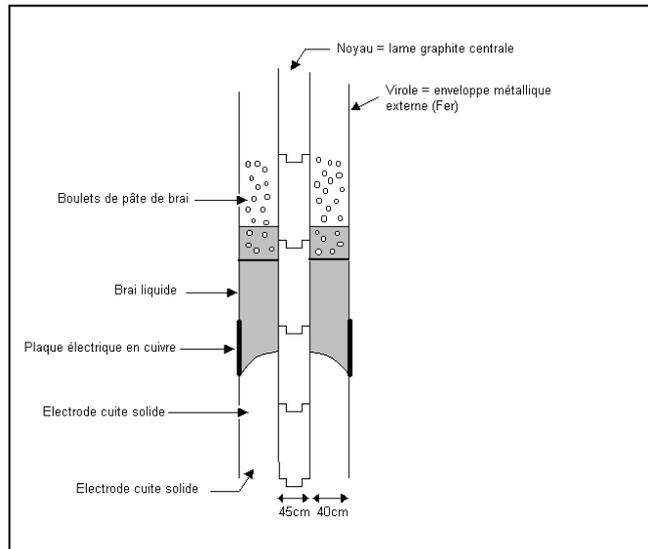


Figure n°2 : électrode composite

- Pour la production de silico-alliages sont utilisées des électrodes Söderberg : il s'agit de pains (1,2 m de hauteur sur 50 cm de diamètre) entourés d'une virole qui apportent une grande quantité de fer car les pains descendent dans le four en même temps que les viroles en fer.

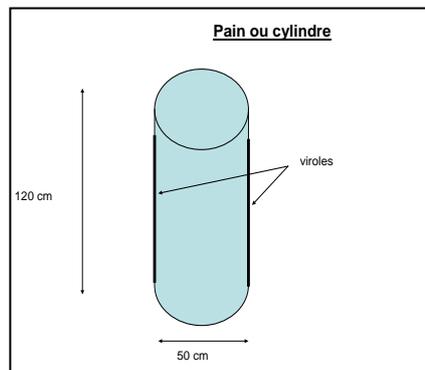


Figure n° 3 : électrode Söderberg

3/ Effets toxiques et production de silicium

Plusieurs études de mortalité par maladies respiratoires ou par cancers ont été conduites dans la production de silicium ou de ses alliages. La première a mis en évidence un

accroissement de la mortalité par bronchite, emphysème et asthme chez les opérateurs des fours au sein d'une cohorte de 14 730 salariés dans la production de ferrosilicium et silicium métal en Norvège en 1997 (19).

Une autre étude norvégienne de 2007 s'est intéressée à la dégradation de la fonction respiratoire de 3924 employés et a montré qu'après un an d'exposition, la baisse de la fonction respiratoire des opérateurs de production était significativement plus importante que celle de sujets non exposés (20).

Dans l'étude de Kjuus, un excès de cancer du poumon et de la prostate a été mis en évidence en 1986 (21).

Dans celle d'Hobbesland, un excès de cancer du poumon et des testicules a été retrouvé pour les activités près des fours alors qu'un excès de cancer de la prostate a été rapporté pour les activités loin des fours au sein d'une cohorte de 8530 employés de 8 entreprises norvégiennes produisant du ferrosilicium et du silicium métal (22).

Les agents toxiques incriminés dans ces études étaient les poussières notamment celles de silice amorphe et les gaz en général sans citer spécifiquement les HAP.

4/ Evaluation de l'exposition aux HAP dans la production de silicium

La seule étude présentant une évaluation des niveaux atmosphériques d'exposition aux produits chimiques (silice cristalline, métaux, dioxyde de soufre...) et notamment aux HAP a été conduite en 1991 dans 4 usines françaises de fabrication de silicium, de carbure de silicium et de silicoalliages (23).

Les postes où les concentrations en BaP dépassaient 1 µg/m³ étaient le chargement de la pâte et le soudage des viroles au niveau des électrodes mais le nombre de mesures était insuffisant pour établir une cartographie des zones à risque de ce secteur industriel. Aucune étude n'est publiée concernant les concentrations urinaires en 1-OHP dans ce secteur industriel.

III MISE EN PLACE D'UNE ETUDE DANS LES ENTREPRISES DE PRODUCTION DU SILICIUM

Au niveau de l'électrometallurgie, la production de silicium (Si) et de silico-alliages (ferro-silicium (FeSi) et silico-calcium (CaSi)) est un secteur largement représenté dans la région Rhône-Alpes mais les niveaux d'exposition aux HAP sont très peu documentés dans la littérature. Le secteur de l'électrometallurgie le plus étudié est celui de la fabrication du carbure de silicium mais les procédés de fabrication sont différents.

Afin de mieux estimer les risques sanitaires liés à l'exposition aux HAP dans la production de silicium et des silico-alliages, une étude a été mise en place en 2007 et 2008 dans les six usines françaises de production du silicium et de ses alliages visant à quantifier les niveaux d'exposition individuelle aux HAP aux différents postes de travail par des mesures atmosphériques et biologiques, mais aussi à déterminer les facteurs techniques expliquant les niveaux élevés.

Cette étude a été conduite par l'Equipe de Médecine et Santé au Travail de Grenoble et les Services de Santé au Travail des entreprises, avec le soutien de l'AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail).

Elle s'intègre dans une étude plus large, Exporisq-HAP, qui vise à terme de développer un réseau de surveillance des expositions aux HAP dans la région Rhône-Alpes puis dans un second temps au niveau national.

Les données de cette étude serviront à mieux connaître les niveaux d'exposition aux HAP dans les différents secteurs industriels et assurer la traçabilité de l'exposition à ces substances cancérigènes, à définir les groupes de sujets à risques en fonction de l'activité du poste de travail pour mettre en place des actions de prévention, et participera à la constitution d'une matrice emploi-exposition aux HAP conduite par l'INVS (Institut National de Veille Sanitaire).

2 MATERIEL ET METHODES

I ENTREPRISES DE L'ETUDE

L'étude s'est déroulée en 2007 et 2008 dans les 6 entreprises françaises qui produisent du silicium métal et des silico-alliages : trois d'entre elles (entreprises A, B et C) ne produisent que du silicium métal (Si), deux (entreprises D et E) ont une production mixte de silicium métal et des silico-alliages (FeSi et CaSi pour D, FeSi pour E) et enfin une (entreprise F) ne produit que du ferro-silicium.

Ces entreprises ont toutes débuté leur production entre les années 60 et 70. La production annuelle est d'environ 30 000 tonnes par an sauf pour l'entreprise F qui n'a qu'un four (15 000 tonnes/an) alors que les entreprises A, B et E en ont 2 et les entreprises C et D en ont 3.

II POPULATION DE L'ETUDE ET DESCRIPTIF DES ACTIVITES

Au total, deux cent opérateurs effectuant 8 activités différentes sont impliqués dans l'étude :

1. 61 sujets travaillent à proximité des électrodes au dessus des fours près des sources d'émission d'HAP : 12 sujets effectuent le **chargement de boulets** des électrodes composites et 7 sujets le **chargement des pains** des électrodes Söderberg. 22 sujets sont au **nipplage** et 20 au **soudage des viroles**. Ces opérations durent de 30 à 60 min pendant lesquelles les opérateurs portent un masque respiratoire.
2. 90 sujets ont une activité plus éloignée des électrodes mais qui dure la totalité du poste (8 h) pendant laquelle ils ne portent pas de masque respiratoire : 16 sont au **chargement de matières premières**, 38 à la **coulée**, 23 sont **chefs de poste** et 13 sont à la **fumisterie** où ils effectuent la réfection des becs et des poches de coulée avec des pâtes pauvres en BaP dans un atelier proche du four.
3. 49 sujets effectuent la **réfection des fours** où ils posent sur les parois du four une pâte carbonée dont la composition est quasiment identique à celle de la pâte de brai pour les électrodes. Cette opération est effectuée une fois par an quand la production est arrêtée.

Le chargement des électrodes consiste à apporter des big-bag (sacs de 500 Kg) contenant du brai sous forme de boulets pour les électrodes composites ou de pains de brai pour les électrodes Söderberg.

Quel que soit le type d'électrodes la composition des boulets ou des pains est la même : de 15 à 30% de brai de houille et de 50 à 85% d'anhracite calciné ou de noir de carbone. En moyenne, une tonne de pâte de brai est ajoutée par jour et par électrode.

Dans le cas des électrodes composites, le chargement est soit automatique soit manuel.

Le chargement automatique se déroule au niveau de la plate-forme la plus haute au dessus du four : le big-bag est amené au dessus d'un éperon situé au sommet des électrodes par un pont de levage commandé à distance par un opérateur, où après percement automatique du sac les boulets se déversent dans une trémie.

Le chargement manuel est fait par un opérateur qui ouvre le big-bag à l'aide d'un cutter juste au dessus des fours et le déverse sur un plan incliné vers la trémie. En fin de déversement, il est souvent nécessaire de secouer le sac afin de le vider complètement. Environ 5 big-bag sont nécessaires pour le chargement des 3 électrodes d'un four.

Dans le cas des électrodes Söderberg, le chargement se fait de manière « semi-automatique » : l'opérateur place le pain directement dans la virole à l'aide d'un pont de levage.

Quel que soit le mode de chargement, les opérateurs portent une cagoule à ventilation assistée type Jupiter™ ou un demi-masque facial avec cartouche filtrante type A2P3. Ils portent des gants de manutention ainsi qu'une combinaison et une sur-combinaison jetable.

Au cours du niplage des noyaux de carbone des électrodes composites, les opérateurs placent à l'aide d'un palan un nouveau noyau au centre de l'électrode composite. En moyenne, 2 m de noyau sont rajoutés par électrode tous les deux jours. Les opérateurs sont protégés par des masques Jupiter™ ou des masques filtrants 4255 FFP3.

Pendant le soudage des viroles, les opérateurs fixent l'enveloppe métallique autour des électrodes, activité qui a lieu toutes les trois semaines (consommation d'environ 10 cm de virole par jour).

Pour les activités à distance des électrodes, le chargement des matières premières se fait au niveau de la plate-forme de chargement où l'opérateur étale les matières premières (bois et quartz) dans le four à l'aide d'une chargeuse en surpression.

Au poste de coulée situé au dessous du four, les opérateurs surveillent le déversement du silicium métal dans des poches de coulée. Ils portent des gants de manutention et une visière anti feu.

Les chefs de poste se déplacent à tous les étages du four et leur activité est très variable en fonction de la production. Ils portent une protection respiratoire de type masque Jupiter™ en fonction de l'activité (chargement des électrodes).

III EVALUATION DE L'EXPOSITION INDIVIDUELLE AUX HAP

1/ Prélèvements atmosphériques et analyses des HAP

181 prélèvements individuels sont réalisés:

- 86 prélèvements de courte durée pendant la durée de l'activité (durée moyenne d'une heure) : 33 au chargement des électrodes, 19 au niplage et 34 au soudage des viroles.
- 95 prélèvements de longue durée sur la durée du poste : 29 au chargement de matières premières, 43 à la coulée, 12 au niveau des chefs de poste, 5 à la fumisterie et 6 pendant la réfection des fours.

Les prélèvements atmosphériques et les analyses d'HAP gazeux et particulaires sont conformes à la norme AFNOR NF X43-294 (24): les prélèvements sont réalisés à l'aide de pompes portatives autonomes à compensation automatique de perte de charges portées à la ceinture par l'opérateur et reliées par des tuyaux flexibles à des cassettes fermées en propylène de 25 mm de diamètre contenant un filtre en quartz (pour piéger les HAP particulaires) placées en série avec des tubes contenant une résine de type XAD-2 (pour les HAP gazeux).

Le débit des pompes est réglé en début de prélèvement à 500 ml/min et contrôlé en fin de prélèvement à l'aide d'un débitmètre. Si la variation de débit entre le début et la fin du prélèvement est supérieure à 5%, l'échantillon n'est pas analysé. Après prélèvement, les supports sont conservés à -20°C jusqu'à l'analyse.

Les filtres sont ultrasonnés dans 15 ml de dichlorométhane.

Les HAP particulaires extraits sont ensuite concentrés par évaporation du solvant puis reprise du résidu sec dans 1 ml d'acétonitrile. Pour les tubes de type XAD-2, les HAP gazeux sont extraits avec 2 ml d'acétonitrile.

Les HAP sont analysés en chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec une détection par fluorescence (HPLC Alliance 2695 et d'un détecteur de fluorescence 2475 Multi λ de chez Waters®). La séparation chromatographique est réalisée en injectant 30 μ l dans une colonne C18 (Supelco® 250 \times 2.1 mm ID, taille de particule: 5 μ m) selon un gradient acétonitrile/eau, la température de la colonne étant de 32°C. Au niveau de la phase gazeuse sont quantifiés le Naphtalène (Naph), l'Acénaphthène (Acen), le Fluorène (Fluo), le Phénanthrène (Phe), l'Anthracène (Ant), le Fluoranthène (Flua) et le Pyrène (Pyr)), et au niveau de la phase particulaire le Fluoranthène (Flua), le Pyrène (Pyr), le

Benzo(a)anthracène (BaA), le Chrysène (Chr), le Benzo(b)fluoranthène (BbF), le Benzo(k)fluoranthène (BkF), le Benzo(a)pyrène (BaP), le Dibenzo(a,h)anthracène (DahA) et le Benzo(ghi)perylène (BghiP).

Les longueurs d'onde (excitation/émission) utilisées sont de 276/323 nm pour détecter Naph, Acen et Fluo ; de 249/362 nm pour Phe, 250/400 nm pour Ant, 285/450 nm pour Flua et 333/390 nm pour Pyr , 265/380 nm pour BaA et Chr, 295/425 nm pour BbF, et 296/405 nm pour BkF, BaP, DahA et BghiP.

Les limites de détection varient de 0.05 to 0.30 ng/tube ou filtre. Les concentrations atmosphériques d'HAP sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La somme des HAP gazeux (HAPg), particulaires (HAPp) et totaux (HAPt) sont calculés ainsi que le profil des HAPp qui correspond à l'abondance relative de chaque HAP et le Pyr total (Pyr_t) correspondant à la somme du Pyr particulaire et du Pyr gazeux.

La somme des HAP cancérogènes (HAPc) correspond à la somme des HAP classés dans le groupe 2 des produits probablement cancérogènes pour l'homme de l'Union Européenne (25).

Pour tenir compte des toxicités respectives des HAP, la concentration toxique équivalente en BaP est calculée. Elle est égale à la somme de la concentration de chaque HAP pondérée par leur Facteur Equivalent Toxique (FET ou TEF) qui caractérise le pouvoir cancérogène de chaque HAP par rapport à celui du BaP (26): $[\text{BaP}]_{\text{éq}} = \sum([\text{HAP}] \times \text{TEF})$.

Le rapport BaP/ Pyr qui est calculé est constant pour une source d'émission donnée et car au niveau urinaire c'est le métabolite du Pyr qui est mesuré et non celui du BaP.

Les facteurs techniques pouvant expliquer des variations de concentrations d'HAP sont étudiés tel le type de pâte utilisée ou le type de production (boulets pour les électrodes composites dans la production de silicium ou pains pour les électrodes Söderberg dans la production de silico-alliages), le type de chargement (automatique ou manuel au niveau des électrodes composites) et la présence ou non d'une aspiration au dessus des électrodes (composites ou Söderberg).

2/ Prélèvements urinaires

Chez les 200 sujets de l'étude, 629 prélèvements urinaires sont réalisés : 217 prélèvements en début de semaine début de poste (DSDP) représentant le bruit de fond, 137 prélèvements en début de semaine fin de poste (DSFP) représentant l'exposition du premier jour, 207 prélèvements en fin de semaine fin de poste (FSFP) représentant l'exposition de la semaine et surtout l'absorption par voie respiratoire et 68 prélèvements le lendemain matin (FSFP+9) représentant l'exposition de la semaine et surtout l'absorption cutanée. Après prélèvement, les échantillons urinaires sont conservés à -20°C jusqu'à l'analyse.

L'hydroxypyrrène (1-OHP) est analysé après hydrolyse enzymatique par chromatographie liquide haute performance à l'aide d'une détection fluorimétrique : un aliquot de 2 ml d'urine est dilué dans 2 ml de tampon acétate de pH 4,6 (0.1 M, pH 4.66, Merck®, Darmstadt, Germany).

Les échantillons sont ensuite incubés pendant 12 heures avec 20 µl de glucuronidase-arylsulphatase (Roche® diagnostics, Basel, Switzerland) à 37°C dans un bain-marie, avant d'être injectés sur un système HPLC-Fluorescence Waters® (Guyancourt, France), composé d'une HPLC Alliance 2695, d'une pompe 510, d'un sélecteur de solvant et d'une vanne 10 positions et 2 voies, permettant l'extraction en ligne du 1-OHP. La précolonne de purification est une colonne Supelguard (20x4.6 mm i.d. 5 µm particle size; Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France). Après injection de l'urine, la précolonne est rincée pendant 7,20 min avec un mélange eau-méthanol (H₂O:MeOH, 50:50, v/v), puis le 1-OHP est élué dans 100% de MeOH et injecté sur une colonne analytique Licrospher C18 (250x4 mm i.d. 5 µm) de Merck (Darmstad, Allemagne).

Le gradient d'éluion est linéaire de 15 à 94% de MeOH dans l'eau pendant 10 min, à débit de 1 ml/min. Les longueurs d'ondes utilisées pour la détection du 1-OHP par fluorescence (détecteur de fluorescence 2475 Multi λ de Waters®) sont de 333/390 nm (excitation/émission). La limite de détection est de 20 ng/l (0.092 nmol/l).

Le laboratoire participe pour le dosage du 1-OHP aux contrôles externes de qualité Allemand tant pour des niveaux professionnels qu'environnementaux.

La créatinine urinaire est mesurée par spectrophotométrie selon la méthode de Jaffé (27). Les concentrations de 1-OHP sont rapportées à la créatinine pour tenir compte de la dilution des échantillons. Les résultats sont exprimés en µmol de 1-OHP /mol de créatinine.

Les taux de variation du jour (Δ_{jour}) et de la semaine (Δ_{semaine}) sont calculés :

$$\Delta_{\text{jour}} = \frac{\text{DSFP}-\text{DSDP}}{\text{DSDP}} \times 100 \quad \Delta_{\text{semaine}} = \frac{\text{FSFP}-\text{DSDP}}{\text{DSDP}} \times 100$$

3/ Analyse statistique

L'analyse statistique est conduite à l'aide du logiciel SPSS version 10.0. Pour chaque activité, sont calculés les médianes (méd), minimum (min) et maximum (max) des concentrations atmosphériques et biologiques, et les distributions sont représentées graphiquement par box blot (boîte de distribution) : le trait à l'intérieur de la boîte représente la médiane, les bornes les 25^{ième} et 75^{ième} percentiles, et les traits au dessous et au dessus des boîtes indiquent respectivement le minimum et le maximum. Les valeurs extrêmes se

situant au delà des valeurs maximales de la boîte ne sont pas prises en compte et figurent sous forme de points ou sous forme d'étoiles.

Les profils des HAP particulières sont représentés sous forme d'histogramme.

Pour comparer les concentrations de 1-OHP entre les différents moments de prélèvements, des tests statistiques non paramétriques sont utilisés : test de Kruskal Wallis, test de Mann-Whitney pour séries indépendantes ou test de Wilcoxon pour séries appariées.

Les caractéristiques de la population pour les facteurs âge et tabac sont étudiées par des tableaux croisés et le test du Khi-deux. L'âge, variable quantitative, est transformée en une variable qualitative à deux classes de même effectif pour pouvoir étudier par des analyses de variance l'influence du facteur âge sur les concentrations de 1-OHP.

Pour étudier l'influence éventuelle du tabac sur les concentrations de 1-OHP, une transformation logarithmique de ces données est réalisée afin de normaliser leur distribution et de réaliser des tests paramétriques (analyses de variance univariée).

3 RESULTATS

I CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES EN HAP

1/ Concentrations atmosphériques en HAP en fonction de l'activité

Les concentrations atmosphériques des HAP gazeux (Naph et HAPg), des HAP particuliers (BaP, BaPeq, Pyrt, HAPc et HAPp) et des HAP totaux (HAPt) sont représentées en fonction de l'activité ou groupe homogène d'exposition (GHE) dans le tableau n°1.

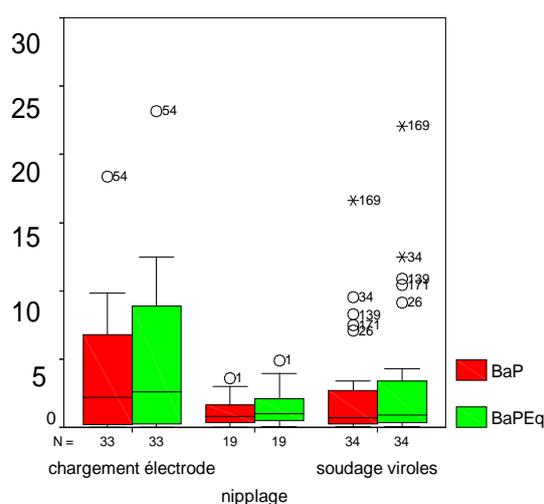
GHE (n)	Naph (µg/m ³) Méd [min-max]	HAPg (µg/m ³) Méd [min-max]	Pyrt (µg/m ³) Méd [min-max]	BaP (µg/m ³) Méd [min-max]	BaPEq (µg/m ³) Méd [min-max]	HAPp (µg/m ³) Méd [min-max]	HAPc (µg/m ³) Méd [min-max]	HAPt (µg/m ³) Méd [min-max]
Chargement électrodes (33)	1,55 [0,35-14,03]	3,32 [0,96-28,47]	1,86 [0,07-126,38]	2,2 [0,02-131,05]	2,59 [0,02-155,62]	14,7 [0,28-894,2]	7,4 [0,09-439,5]	18,9 [1,85-910,81]
Nipplage (19)	2,6 [0,19-20,59]	5,43 [0,27-27,56]	0,88 [0,03-6,71]	0,81 [0,02-3,6]	0,98 [0,02-4,9]	6,59 [0,18-30,7]	3,21 [0,08-16,35]	14,15 [0,46-55,8]
Soudage Viroles (34)	2,13 [0,28-49,9]	4,31 [0,66-116,43]	1,05 [0,06-41,79]	0,69 [0,04-16,65]	0,9 [0,05-22,07]	5,79 [0,36-222,23]	3,05 [0,16-99,01]	16,26 [1,12-320,95]
Chargement MP (29)	0,87 [0,19-4,54]	1,74 [0,46-20,75]	0,04 [0,01-0,54]	0,02 [<0,01-0,32]	0,02 [<0,01-0,42]	0,18 [<0,01-2,5]	0,07 [<0,01-1,38]	2,1 [0,59-21,54]
Coulée (43)	1,1 [0,18-39,89]	2,76 [<0,01-195,3]	0,052 [<0,01-7,8]	0,02 [<0,1-0,23]	0,02 [<0,01-0,33]	0,25 [<0,01-14,52]	0,08 [<0,01-1,63]	3,16 [<0,01-209,83]
Chefs de poste (12)	0,81 [0,15-20,4]	1,32 [0,67-23,99]	0,06 [0,02-0,67]	0,04 [0,01-0,47]	0,05 [0,01-0,58]	0,38 [0,09-4,05]	0,14 [0,03-1,86]	1,8 [0,94-28,05]
Réfection four (6)	277,4 [153,16-801,66]	383,1 [165,04-895,24]	0,24 [0,09-0,34]	0,16 [0,04-0,24]	0,21 [0,05-0,31]	0,14 [0,50-2,12]	0,65 [0,22-1,02]	384,53 [165,57-896,95]
Fumisterie (5)	1,51 [0,85-275,33]	5,9 [3,28-285,53]	0,07 [<0,01-0,14]	0,01 [<0,01-0,02]	0,02 [0,10-0,03]	0,20 [0,07-0,39]	0,05 [<0,01-0,11]	6,22 [3,48-285,66]
Total (181)	1,51 [0,15-801,66]	3,28 [<0,01-895,24]	0,17 [<0,01-126,38]	0,09 [<0,01-131,05]	0,1 [<0,01-155,62]	0,97 [<0,01-894,2]	0,427 [<0,01-439,5]	6,39 [<0,01-910,81]

Tableau n°1 : Concentrations atmosphériques des HAP (µg/m³) en fonction de l'activité

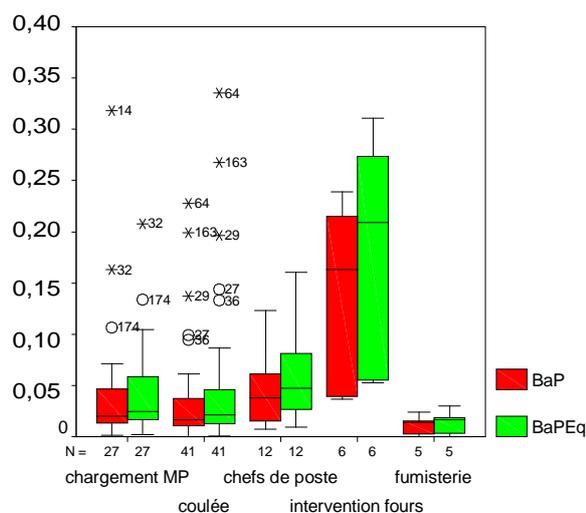
Les concentrations atmosphériques en BaP et BaPEq pour les **activités proches des électrodes** (chargement des électrodes, niplage et soudage des viroles) sont 100 fois plus élevées que celles à **distance des électrodes** (chargement de matières premières, coulée, chefs de poste, fumisterie) et 10 fois plus que pendant la réfection des fours. Dans ce dernier groupe, les concentrations maximales en BaP ne dépassent pas $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ces résultats sont quasiment similaires pour les HAPp et HAPc.

Par contre pour les HAPg, les concentrations les plus élevées sont retrouvées à la réfection des fours où les concentrations sont 100 fois plus élevées que pour les autres activités.



GHE



GHE

Figure n°4 : Concentrations en BaP et BaPEq ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Figure n°4A : activités proches des électrodes

Figure n°4B : activités éloignées des électrodes

Les niveaux les plus élevés en BaP et BaPEq (figure n°4) sont retrouvés au chargement d'électrodes (méd BaP = $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un max allant jusqu'à $131 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et méd BaPEq = $2,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un max $155,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$) puis au soudage de viroles (méd = $0,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$; max = $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et méd BaPEq = $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un max $22,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et au niplage (méd = $0,81 \mu\text{g}/\text{m}^3$; max : $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et méd BaPEq = $0,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un max $4,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Rappelons que ces opérations sont de courte durée (de 20 min à 1 H) et qu'elles ne représentent donc pas l'exposition des salariés sur 8 heures de poste.

Les profils en HAP particuliers (figure n°5) sont assez comparables au niveau des différentes activités sauf au niveau de la coulée et surtout de la fumisterie où le Flua et le Pyr représentent respectivement 50% et 70% des HAPp. Au niveau des HAP gazeux, le Naph est toujours majoritaire (environ 50%).

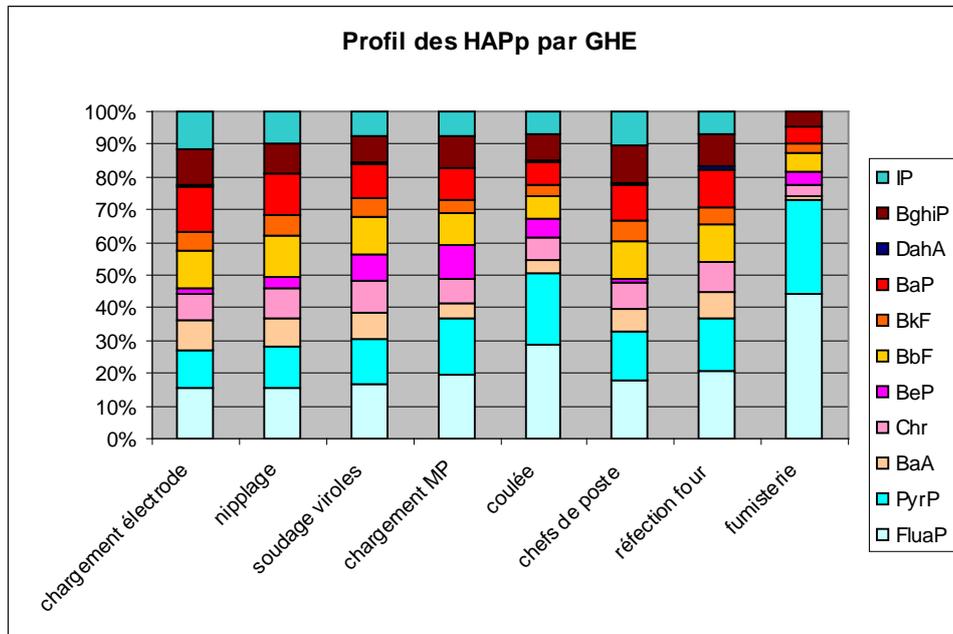


Figure n°5 : Profils en HAP particulières en fonction de l'activité

2/ Concentrations atmosphériques en HAP lors du chargement d'électrodes composites ou Söderberg

Les concentrations atmosphériques en HAP particulières et gazeux sont représentées dans le tableau n°2 en fonction de différents facteurs techniques : type de pâte, type de chargement (électrodes composites), et présence ou non d'une aspiration au dessus des électrodes.

FACTEURS DE VARIATION	Naph ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Méd [min-max]	SHAPg ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Méd [min-max]	Pyrt ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Méd [min-max]	BaP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Méd [min-max]	BaPEq ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Méd [min-max]	SHAPp ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Méd [min-max]	SHAPc ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Méd [min-max]	SHAPt ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Méd [min-max]
TYPE DE PATE								
Boulets (22)	2,38 [0,6-14,04]	3,99 [1,03-28,47]	6,01 [0,19-126,38]	5,41 [0,34-131,05]	6,53 [0,45-155,62]	42,59 [2,37-894,2]	21,60 [1,56-439,5]	55,36 [4,5-910,81]
Pains (11)	1,11 [0,35-2,31]	2,79 [0,96-6,48]	0,16 [0,07-1,16]	0,13 [0,02-0,49]	0,15 [0,02-0,65]	0,89 [0,28-5,71]	0,42 [0,09-2,24]	3,73 [1,86-8,17]
TYPE DE CHARGEMENT								
Manuel (16)	2,45 [0,64-14,04]	4,73 [1,41-28,47]	7,78 [0,19-126,38]	7,12 [0,34-131,05]	8,63 [0,45-155,62]	53,04 [2,37-894,2]	27,03 [1,56-439,5]	66,21 [4,5-910,81]
Automatique (6)	2,29 [0,6-8,59]	3,11 [1,03-13,21]	2,98 [0,30-6,83]	3,07 [0,51-6,77]	3,8 [0,61-8,88]	21,9 [3,27-52,2]	10,84 [1,84-26,3]	24,52 [5,73-65,41]
ASPIRATION								
Non (13)	1,66 [0,64-14,04]	5,48 [1,41-28,47]	5,85 [0,16-126,38]	5,28 [0,13-131,05]	6,4 [0,18-155,62]	41,14 [1,34-894,2]	19,93 [0,73-439,5]	56,86 [3,25-910,81]
Oui (20)	1,51 [0,35-8,59]	2,99 [0,96-13,21]	1,1 [0,07-126,38]	0,75 [0,02-69,66]	0,95 [0,02-155,62]	6,71 [0,28-504,31]	2,99 [0,09-246,62]	9,4 [1,85-515,37]

Tableau n°2 : Concentrations en HAP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) au chargement d'électrodes en fonction de différents facteurs de variation

Le chargement des boulets de pâte de brai au niveau des électrodes composites produit 40 fois plus d'HAP que le chargement de pains (figure n°6) au niveau des électrodes Söderberg (respectivement méd = $5,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Cette activité dure environ 1 heure. Ramenées à la durée du poste, ces concentrations correspondraient à des niveaux médians de BaP de $0,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans le cas des boulets (max = $16,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et de $0,015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans le cas des pains (max = $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

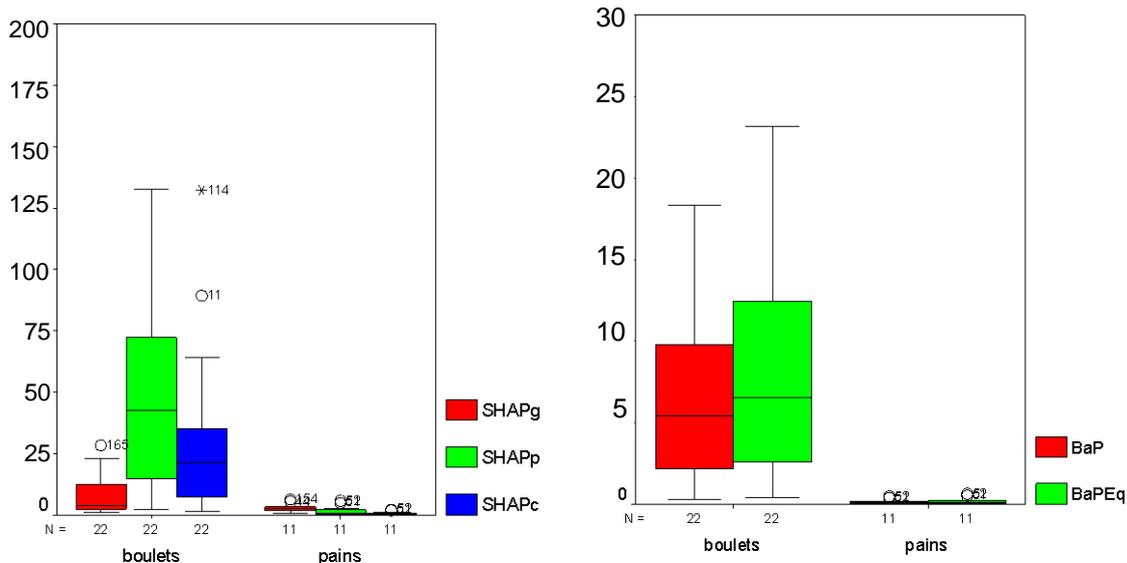


Figure n°6 : Concentrations en HAPg, HAPp et HAPc ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) au niveau du chargement d'électrodes selon le type de pâte

Alors que les HAP particulaires représentent plus de 90% des HAP totaux lors du chargement de boulets au niveau des électrodes composites, cette proportion est inférieure à 30% lors du chargement des pains au niveau des électrodes Söderberg (figure n°7).

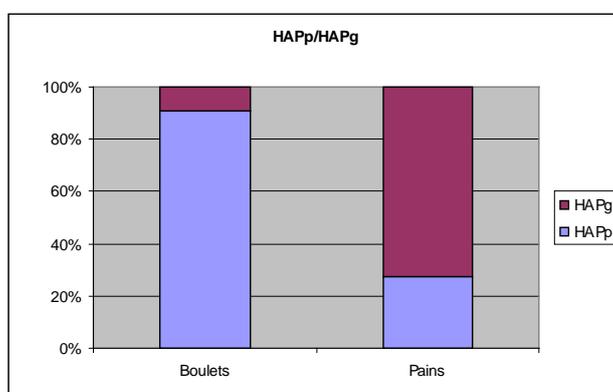


Figure n°7 : Rapport HAPp/HAPg suivant le type de pâte utilisée au chargement d'électrodes composites ou Söderberg

Au niveau du profil des HAP particulaires (figure n°8), les proportions d'HAPc sont comparables au niveau du chargement des 2 types d'électrodes (respectivement 51% et 47%). Par contre, l'abondance relative en BaP est plus importante au niveau du chargement des électrodes composites (respectivement de 14 % et 9%) et le rapport BaP/Pyr est 2 fois plus élevé (respectivement de 0,96 et 0,45).

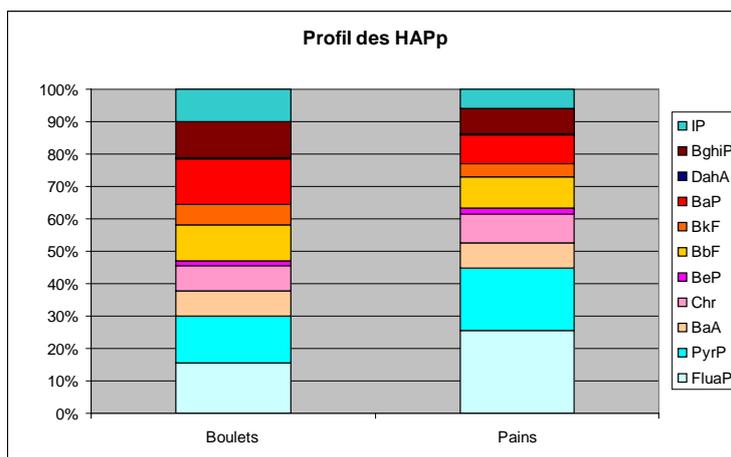


Figure n°8 : Profil des HAP particuliers pendant le chargement en fonction du type d'électrodes

Lors du chargement des électrodes composites, les concentrations atmosphériques en BaP pendant le déversement manuel des boulets sont 2,5 fois plus élevées que pendant le chargement automatique.

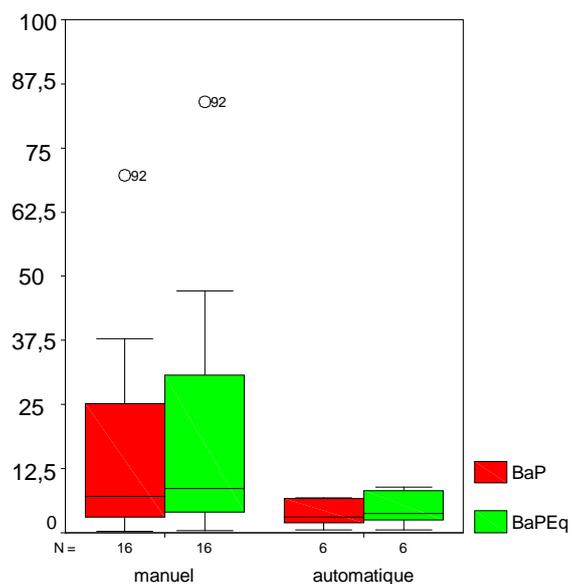


Figure n°9 : Concentrations en BaP et BaPEq ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) selon le type de chargement des électrodes composites

La présence d'une aspiration au dessus des fours diminue de 7 fois les niveaux de BaP quel que soit le type d'électrodes.

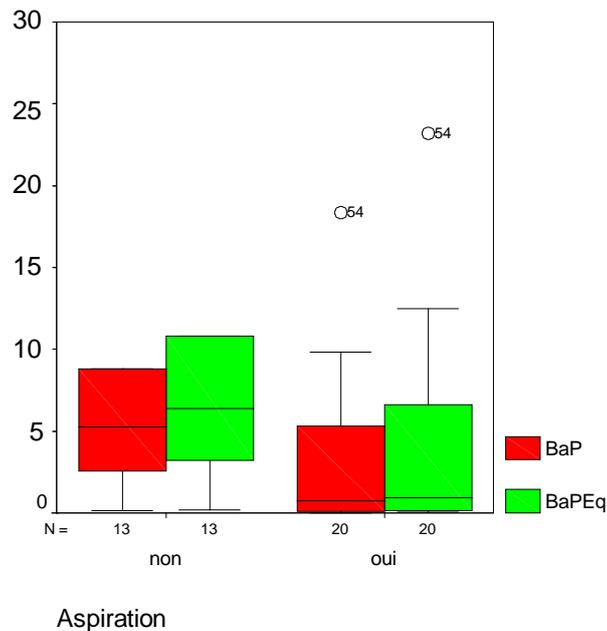


Figure n°10 : Concentrations en BaP et BaPEq ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) selon la présence d'une aspiration au niveau des électrodes

3/ Concentrations atmosphériques en HAP pour les autres activités proches des électrodes

Au niveau de niplage qui ne concerne que les électrodes composites, les concentrations atmosphériques de BaP (méd = $0,81 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sont 6 fois moins élevées que celles pendant le chargement de boulets.

Cette activité est de courte durée et la concentration de BaP ramenée à un poste de 8 heures correspondrait à $0,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (max = $0,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Au niveau du soudage des viroles, activité qui concerne les deux types d'électrodes, les niveaux de BaP sont 3 fois moins élevés que ceux mesurés pendant le chargement des électrodes. Ramenés à la durée du poste, les niveaux de BaP seraient de $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (max = $2,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Il n'apparaît pas de différence de concentrations d'HAP à ce poste selon le type d'électrodes.

4/ Activités éloignées des électrodes

Pendant le chargement de matières premières, les niveaux d'HAP sont très nettement inférieurs à ceux retrouvés pendant les activités proches des électrodes. Ainsi sur le poste d'une durée de 8 heures, les niveaux de BaP sont 14 fois inférieurs à ceux retrouvés au chargement d'électrodes.

Les niveaux de BaP à la coulée sont comparables à ceux du chargement de matières premières. Les niveaux pour les chefs de poste sont légèrement plus élevés.

Ces constatations sont les mêmes pour le BaPEq.

Les niveaux de BaP sont les moins élevés à la fumisterie (méd BaP= 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Concernant la réfection des fours, les HAPg sont prédominants (100 fois plus que proche des électrodes) et les niveaux de BaP (méd = 0,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et de BaPEq (méd = 0,21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).se situent entre ceux trouvés pour les activités proches des électrodes et les niveaux des activités plus éloignées.

II CONCENTRATIONS URINAIRES EN 1-OHP

1/ Concentrations urinaires en 1-OHP par activité

Les concentrations en 1-OHP des différents moments de prélèvement des mictions urinaires sont représentées en fonction de l'activité des sujets dans le tableau n°3.

Ces niveaux sont statistiquement différents en fonction de l'activité des sujets en FSFP ($p=0,001$) et sont à la limite de la signficativité en FSFP+9 ($p=0,058$) et en DSDP ($p=0,073$). Par contre, ils ne diffèrent pas en DSFP.

En FSFP (figure n°11), les concentrations urinaires de 1-OHP les plus élevées sont retrouvées pendant les activités de nippage (méd = 0,61 $\mu\text{mol}/\text{mol}$), de fumisterie (méd = 0,55 $\mu\text{mol}/\text{mol}$), de chargement d'électrodes (méd = 0,51 $\mu\text{mol}/\text{mol}$) et de réfection des fours (méd = 0,48 $\mu\text{mol}/\text{mol}$).

Les niveaux sont 6 fois moins élevés lors du chargement d'électrodes Söderberg avec des pains (méd = 0,18 $\mu\text{mol}/\text{mol}$) que lors du chargement d'électrodes composites avec des boulets (méd = 1,06 $\mu\text{mol}/\text{mol}$).

Les niveaux des chefs de poste sont comparables à ceux mesurés au niveau du soudage de viroles (méd = 0,36 $\mu\text{mol}/\text{mol}$).

Les niveaux les plus faibles sont retrouvés pendant le chargement matières premières (méd = 0,25 $\mu\text{mol}/\text{mol}$) et à la coulée (méd = 0,31 $\mu\text{mol}/\text{mol}$).

Activité	1-OHP méd (n) [min-max] DSDP	1-OHP méd (n) [min-max] DSFP	1-OHP méd (n) [min-max] FSFP	1-OHP méd (n) [min-max] FSFP+9
Chargement électrodes	0,18 (23) [0,04-0,36]	0,31 (14) [0,07-3,17]	0,51 (23) [0,08-3,21]	1,08 (12) [0,1-5,49]
<i>Boulets</i>	0,19 (16) [0,04-0,32]	0,77 (9) [0,07-3,17]	1,06 (17) [0,08-3,21]	1,3 (11) [0,10-5,49]
<i>Pains</i>	0,06 (7) [0,04-0,36]	0,19 (5) [0,07-0,4]	0,18 (6) [0,09-0,51]	
Niplage	0,12 (21) [0,02-0,76]	0,18 (13) [0,06-1,16]	0,61 (22) [0,15-1,98]	0,39 (6) [0,06-1,42]
Soudage viroles	0,18 (14) [0,01-0,52]	0,24 (9) [0,09-0,45]	0,26 (19) [0,10-4,12]	0,26 (7) [0,13-1,38]
Chargement MP	0,11 (15) [0,04-0,52]	0,22 (9) [0,13-0,37]	0,25 (16) [0,06-1,08]	0,22 (7) [0,05-0,38]
Coulée	0,11 (42) [0,03-0,71]	0,21 (30) [0,03-0,94]	0,31 (40) [0,02-3,48]	0,24 (17) [0,09-1,17]
Chefs de poste	0,09 (20) [0,03-0,37]	0,17 (11) [0-1,14]	0,36 (20) [0,06-1,77]	0,39 (7) [0,11-1,17]
Réfection four	0,16 (67) [0-1,54]	0,30 (46) [0,04-1,42]	0,53 (52) [0,13-2,26]	0,61 (9) [0,21-1,27]
Fumisterie	0,13 (13) [0,04-1,15]	0,15 (5) [0,08-0,58]	0,55 (13) [0,07-5,30]	0,26 (4) [0,18-0,82]
Total	0,13 (215) [0-1,54]	0,23 (137) [0-3,17]	0,41 (205) [0,02-5,30]	0,32 (67) [0,05-5,49]

Tableau n°3 : Concentrations urinaires de 1-OHP ($\mu\text{mol/mol}$) en DSDP, DSFP, FSFP, FSFP+9 par activité

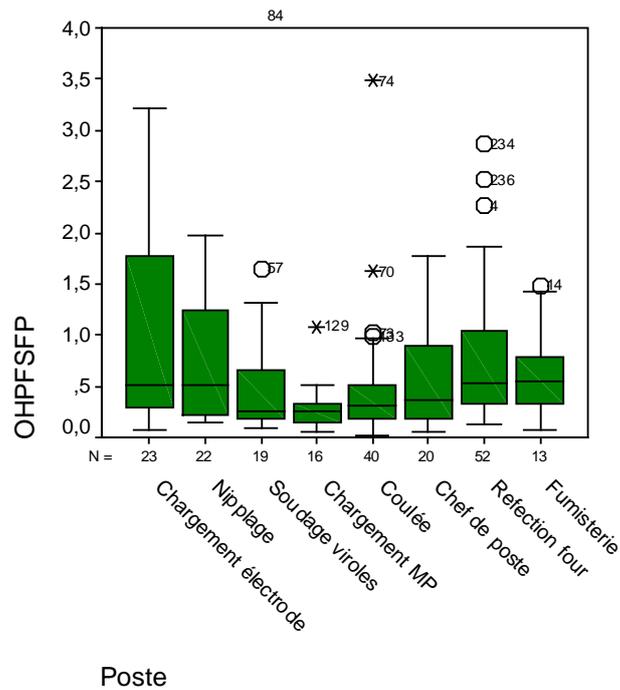


Figure n°11 : Concentrations urinaires de 1-OHP ($\mu\text{mol/mol}$) en FSFP par activité

2/ Effets de l'âge et du tabagisme sur les concentrations urinaires en 1-OHP

L'âge moyen des sujets est de 42 ans et varie de 21 à 65 ans. Après transformation de cette variable en 2 classes (21-41 ans et 42-65 ans), aucun effet significatif de l'âge n'est observé sur les concentrations urinaires de 1-OHP quel que soit le moment du prélèvement.

Par contre, il existe un lien entre le tabagisme des sujets et les niveaux urinaires de 1-OHP. Quand le tabagisme est pris en compte, il existe une différence significative en DSFP ($p < 0,001$) en fonction de l'activité du sujet, en plus de celle qui avait déjà été trouvée en FSFP. Chez les fumeurs, les niveaux de 1-OHP sont significativement supérieurs à ceux des non-fumeurs en DSDP, DSFP et FSFP ($p < 0,001$).

La proportion de sujets fumeurs n'est pas la même dans chacun des groupes : par exemple, 75% des sujets sont fumeurs en fumisterie alors que seulement 24% le sont au chargement d'électrodes.

A tabagisme égal, il existe une différence statistique des concentrations de 1-OHP au niveau des différentes activités en FSFP, FSFP+9 et DSFP mais pas en DSDP.

Moment du prélèvement	Moyenne géométrique log (1-OHP) (e ^{ln})		Significativité (p)
DSDP	Non fumeurs	0,108	0,572
	Fumeurs	0,193	
DSFP	Non fumeurs	0,196	0,047*
	Fumeurs	0,365	
FSFP	Non fumeurs	0,299	0,003**
	Fumeurs	0,651	
FSFP+9	Non fumeurs	0,236	0,029*
	Fumeurs	0,341	

Tableau n° 4 : Significativité du 1-OHP après transformation logarithmique en fonction du moment du poste et du tabagisme

3/ Variations des concentrations urinaires de 1-OHP en fonction du moment de prélèvement

Au niveau de l'ensemble des sujets, les concentrations de 1-OHP sont significativement plus élevées en DSFP qu'en DSDP et en FSFP qu'en DSDP ($p < 0,001$). Les taux de variation du 1-OHP augmentent de 75% sur la journée et de 200% sur la semaine.

Au niveau du chargement des électrodes, les niveaux de 1-OHP en DSFP (méd = 0,22 $\mu\text{mol/mol}$) sont significativement plus élevés qu'en DSDP (méd = 0,11 $\mu\text{mol/mol}$; $p < 0,001$), ce qui montre une augmentation des niveaux de 1-OHP liée à l'activité journalière du salarié (taux variation de 72%).

De même, les niveaux de 1-OHP en FSFP (méd = 0,25 $\mu\text{mol/mol}$) sont significativement plus élevés qu'en DSDP ($p < 0,001$), ce qui montre un « effet-semaine » (taux de variation de 183%).

En FSFP+9, les niveaux sont significativement plus élevés qu'en FSFP (méd = 1,08 $\mu\text{mol/mol}$) mettant ainsi en évidence une absorption cutanée.

Ces résultats sont les mêmes quel que soit le type d'électrodes (ou de chargement) (figure n°12).

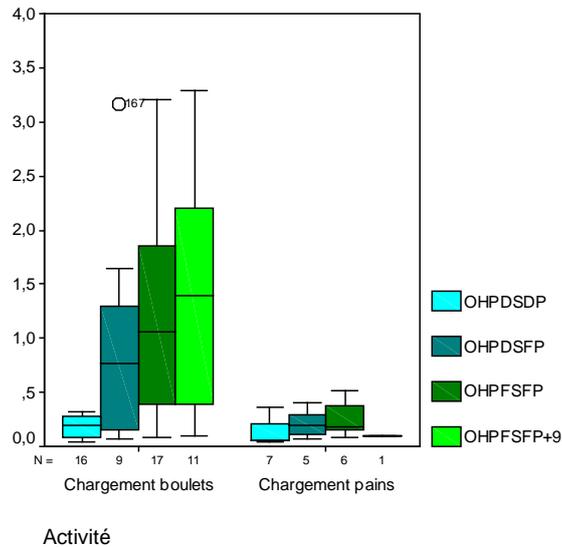


Figure n°12 : Concentrations urinaires de 1-OHP ($\mu\text{mol/mol}$) selon le type de chargement (boulets ou pains) en DSDP, DSFP, FSFP, FSFP+9

Au niveau du niplage (figure n°13) des électrodes composites, les niveaux de 1-OHP en FSFP sont 1,7 fois inférieurs à ceux du chargement de boulets. Il existe une variation journalière de 50% et une variation sur la semaine de 408%. Alors que les niveaux en FSFP et FSDP sont significativement plus élevées qu'en DSDP, il n'existe pas de différence entre les niveaux de 1-OHP en FSFP et FSFP+9, ne mettant ainsi pas en évidence d'absorption cutanée.

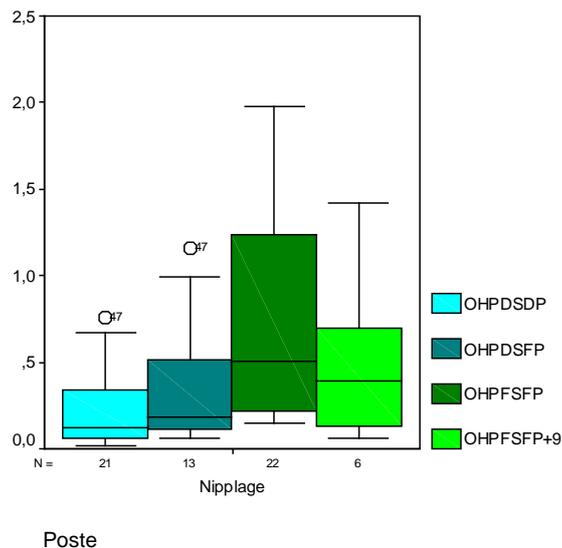


Figure n°13 : Concentrations urinaires de 1-OHP ($\mu\text{mol/mol}$) pendant le niplage en DSDP, DSFP, FSFP, FSFP+9

Au niveau du soudage des viroles (figure n°14), les concentrations en 1-OHP en FSFP (méd = 0,26 $\mu\text{mol/mol}$) sont 2 fois plus faibles à ceux observés au chargement d'électrode. Une variation jour de 33% et une variation semaine de 44% sont mises en évidence ($p < 0.001$). Les niveaux en FSFP+9 sont comparables à ceux de FSFP.

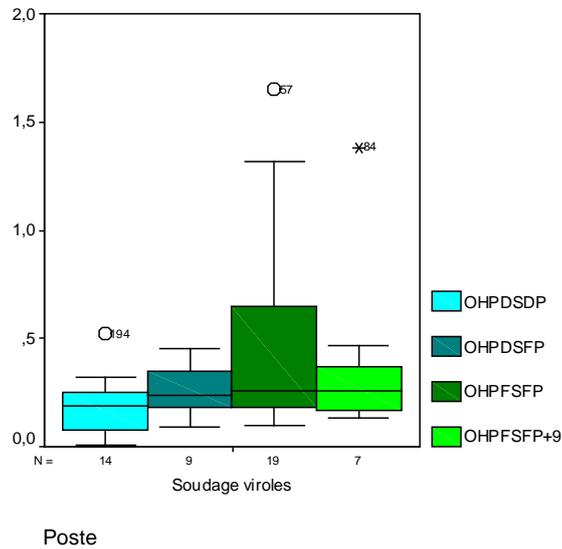


Figure n°14 : Concentrations urinaires de 1-OHP ($\mu\text{mol/mol}$) pendant le soudage des viroles en DSDP, DSFP, FSFP, FSFP+9

Ces résultats sont identiques aux autres postes. Pendant la réfection des fours, la variation jour est de 87% et la variation semaine de 200%. A la fumisterie, aucun effet jour n'est mis en évidence mais la variation semaine est de 350% avec une médiane à 0,68 $\mu\text{mol/mol}$.

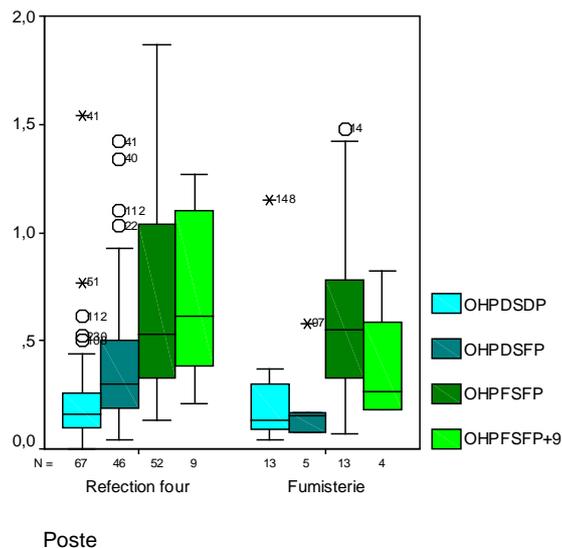


Figure n°15 : Concentrations urinaires en 1-OHP ($\mu\text{mol/mol}$) pendant la réfection des fours et au niveau de la fumisterie en DSDP, DSFP, FSFP, FSFP+9

4 DISCUSSION

Les HAP représentent la première famille d'agents cancérigènes rapportée par l'étude SUMER (28) avec 1 600 000 de sujets exposés dans différents secteurs industriels. Au vu de la réglementation CMR (6) et du rapport concernant la traçabilité de l'exposition aux agents cancérigènes publiés par l'IGAS (29) il est nécessaire de quantifier l'exposition des sujets exposés professionnellement aux HAP, notamment des 92 000 salariés exposés aux fumées de métallurgie.

Cependant, alors qu'il existe de nombreuses publications concernant les niveaux d'exposition aux HAP dans les secteurs de la cokerie (30, 31, 32) dans la production d'aluminium (33 et 34) et dans la production d'électrodes en carbone (35 et 36), peu de données ont été publiées dans la production de silicium et de ses alliages.

Les seules mesures atmosphériques publiées sont celles réalisées en 1990 (Héry et al.) par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) dans les 2 usines françaises productrices de ferro-silicium. Dans cette étude, seul le BaP avait été mesuré dans 2 groupes d'activité : le premier regroupait le chargement de pains et le soudage d'électrodes Söderberg et le deuxième correspondait au poste de coulée (23).

Afin d'évaluer les niveaux d'exposition des opérateurs de la production du silicium et de ses alliages, nous avons réalisé une métrologie atmosphérique des HAP particuliers et gazeux pour identifier les sources d'exposition ainsi que les facteurs techniques responsables des niveaux élevés. La comparaison des niveaux mesurés par rapport à ceux de la littérature est parfois difficile car en plus des différences entre les secteurs d'activité et les procédés, de nombreux paramètres méthodologiques varient : méthodes de prélèvement et d'analyse (prélèvement des HAP gazeux et/ou HAP particuliers, analyse de 1 à 16 HAP), durée du prélèvement (pendant les pics d'exposition et/ou sur la totalité du poste), lieu de prélèvement (prélèvement à la source, à poste fixe au milieu de l'atelier ou prélèvement individuel).

Afin de représenter au mieux l'exposition des opérateurs, seuls des prélèvements individuels ont été réalisés en associant des prélèvements de courte durée pendant les opérations particulièrement polluantes près des sources à des prélèvements de longue durée quand l'exposition du poste était relativement constante. Seules les médianes des concentrations atmosphériques ont été calculées et non les moyennes du fait des distributions des expositions qui suivent une loi log-normale.

Parallèlement aux prélèvements atmosphériques et biologiques, nous avons recueilli des données précises sur l'activité des sujets : produits utilisés, quantités, facteurs techniques de production, moyens de prévention mais aussi facteurs individuels (tabagisme) afin d'interpréter au mieux les mesures d'exposition et identifier les facteurs expliquant les niveaux élevés pour proposer la mise en place d'actions de prévention.

Notre travail a étudié les 8 types d'activités retrouvées dans la production du silicium et de ses alliages où les opérateurs sont potentiellement exposés aux HAP.

Trois activités (chargement, niplage et soudage des électrodes) se situent près des sources d'émission des HAP au dessus des fours et sont des opérations de courte durée.

Alors qu'il est important de mesurer ce type d'exposition et d'étudier l'influence des facteurs techniques sur ces niveaux, seules les concentrations individuelles mesurées sur la durée totale du poste de travail peuvent être comparées aux VME afin d'estimer les risques sanitaires.

En France, la valeur recommandée par la CNAM en tant que VME du BaP est de 150 ng/m³ (9). Afin d'estimer au mieux l'exposition des individus pendant les 8 heures de travail, nous avons considéré le reste de l'exposition de chaque individu en dehors de ces pics d'exposition comme étant égale à zéro.

La concentration ainsi calculée correspond à la concentration minimale du sujet pendant la totalité de son poste et est probablement très proche de la concentration mesurée sur la totalité du poste car les niveaux atmosphériques mesurés dans l'entreprise dans des lieux éloignés de la production sont très bas de l'ordre de quelques ng/m³ pour le BaP (non présentés dans ce travail).

Les niveaux les plus élevés en HAP sont retrouvés au niveau du chargement des électrodes, avec des concentrations en BaP au niveau du chargement des boulets des électrodes composites qui sont 40 fois plus élevées que pendant le chargement des pains au niveau des électrodes Söderberg. Ramené à 8 heures de poste du travail, la concentration médiane de BaP au niveau du chargement d'électrodes composites est de 6 fois la VME (avec un maximum à 100 fois la VME) alors que celle au niveau du chargement des électrodes Söderberg correspond à 10% de la VME avec un maximum à 50% de la VME. Au niveau du chargement des boulets des électrodes composites, les HAP particuliers représentent 90% des HAP totaux et le BaP 14% des HAP particuliers.

Ces proportions sont respectivement de 30% et de 9% au niveau du chargement des pains. Le rapport BaP/Pyr est 2 fois plus élevé pour les électrodes composites (0,96) que les électrodes Söderberg (0,45).

Concernant le BaPeqT, les niveaux sont 6 fois plus élevés pour les électrodes composites (méd BaPeq= 6,53 µg/m³ avec max= 155,62 µg/m³) que les électrodes Söderberg (méd BaPeq= 0,15 µg/m³ avec max= 0,65 µg/m³). Ces différences tant des niveaux d'exposition que de la composition en HAP s'expliquent par des différences dans les sources d'émission. Au niveau des électrodes composites, le chargement de boulets dans la trémie émet un importante phase particulière qui une fois retombée sur le sol est remise en suspension par la circulation tant des individus sur les plateformes que des engins au niveau du sol. Si le four est équipé d'un chargement automatique, les niveaux de BaP sont 2,5 fois plus bas que

si le chargement est manuel. Au niveau des électrodes Söderberg, le chargement des pains n'émet pas d'aérosol visible, et l'importante quantité d'HAP gazeux est émise essentiellement par la combustion des électrodes de brai dans le four. Enfin, la présence d'une aspiration efficace au niveau des électrodes diminue de 7 fois les niveaux de BaP quelque soit le type d'électrodes ce qui souligne l'importance des moyens de protection collective.

Pour les autres activités à proximité des électrodes, les concentrations médianes en BaP ramenées à la durée du poste représentent pour le niplage des électrodes composites et le soudage des viroles des 2 types d'électrodes, respectivement 67 % et 57% de la VME. Il n'existe pas de différence significative entre les niveaux d'HAP au soudage des viroles des électrodes composites et celles des électrodes Söderberg.

Les concentrations atmosphériques de BaP mesurées au niveau du chargement et du soudage des électrodes Söderberg dans les entreprises de production de Ferro-silicium [4-730 ng/m³] sont tout à fait comparables à celles précédemment publiées [10-940 ng/m³] (23).

Au total, la production de silico-alliages qui impose l'utilisation d'électrodes Söderberg du fait de la nécessité d'un apport important en fer est nettement moins polluante que la production de silicium qui nécessite l'utilisation d'électrodes composites. Ces électrodes composites ont remplacé les électrodes en carbone du fait d'un coût nettement moins élevé mais sont une source importante d'émission d'HAP notamment pendant le chargement des boulets au niveau des électrodes.

Plus l'activité des opérateurs est éloignée des électrodes et donc de la source d'émission d'HAP, plus les niveaux en HAP diminuent. Ainsi au niveau du chargement de matières premières et au niveau de la coulée, les concentrations atmosphériques mesurées sur 8 heures sont 14 fois inférieures à celles retrouvées au chargement d'électrodes (ramenés à la durée du poste). Au niveau du chargement de matières premières et de la coulée, respectivement 8% et 20% des valeurs dépassent 70% de la VME. Pour les prélèvements au niveau de la coulée, les concentrations atmosphériques en BaP sont comparables d'une entreprise à une autre.

Les niveaux rapportés dans la littérature sont beaucoup plus variables : de 10 à 160 ng/m³ dans une entreprise et de 54 à 1500 ng/m³ dans une autre (Héry). Ce dernier résultat semble très élevé pour un poste de coulée et pourrait être expliqué par un problème technique au niveau de la production le jour des prélèvements.

Les niveaux d'HAP chez les chefs de poste sont plus élevés et surtout très variables en fonction de l'activité car ils supervisent la production et interviennent là où des problèmes

techniques apparaissent dans l'entreprise. Ceci est classiquement retrouvé quelque soit le type de production. Les niveaux au niveau de la fumisterie pendant la réfection des becs et poches de coulée sont nettement plus faibles avec des niveaux qui ne dépassent pas 20% de la VME.

Enfin pendant la phase d'arrêt de production, la concentration médiane en BaP au cours de la réfection des fours est de l'ordre de la VME et il serait important de compléter ces résultats du fait du faible nombre de prélèvements.

Les concentrations en HAPg sont très élevées (100 fois plus que pour les activités proches des électrodes), ceci s'explique par le fait que les opérateurs chauffent de la pâte carbonée à 25°C pour la déposer sur les parois du four en arrêt. Ce chauffage dégage donc des HAP sous forme gazeuse.

Mais ces prélèvements atmosphériques ne sont pas faciles à réaliser car cette opération n'est réalisée qu'une fois par an pendant le mois d'arrêt de la production par des salariés d'une entreprise extérieure qui ne sont pas toujours présents dans l'entreprise.

Par contre, le service médical de l'entreprise a pu collecté un plus grand nombre d'échantillons urinaires chez plus d'une quarantaine de sujets soulignant ainsi la plus grande facilité de la mise en œuvre de la surveillance biologique qui ne nécessite pas un important matériel de prélèvement.

Par rapport aux secteurs industriels décrits dans la littérature comme très exposés aux HAP, les niveaux atmosphériques mesurés dans la production de silicium sont globalement inférieurs à ceux mesurés en cokerie où les niveaux moyens peuvent atteindre 30 à 50 µg/m³ (37, 31).

Dans la fabrication d'électrodes, les niveaux médians de BaP sont de 1,15 µg/m³ avec des maximum à 3,9 µg/m³ (35), l'étude de Vandelft (36, 1998) montre des niveaux équivalents aux nôtres. Ces résultats montrent donc des niveaux proches de ceux retrouvés au chargement des électrodes composites dans notre étude.

Des niveaux médians de BaP de 2,8 µg/m³ [1,9-36] sont décrits (38) dans l'électrolyse de l'aluminium avec procédé Söderberg (anodes crues) alors que des niveaux plus faibles sont retrouvés dans l'électrolyse de l'aluminium utilisant des anodes cuites : 0,71 µg/m³ [0,002-6,640] (39).

Cependant, les concentrations atmosphériques ne représentent pas la dose absorbée par les opérateurs car ceux-ci portent des moyens de protection individuelle qui sont d'autant plus performants que les expositions sont élevées et car en plus de l'absorption respiratoire, la voie cutanée est une voie d'absorption très importante pour les HAP. Dans notre étude, les gants quand ils sont portés sont toujours des gants de manutention.

Concernant les résultats biologiques, les niveaux de 1-OHP les plus élevés en FSFP sont retrouvés au chargement et au nippage d'électrodes composites, lors des opérations de fumisterie et lors de la réfection annuelle des fours.

Au niveau du chargement des électrodes, alors que les niveaux atmosphériques de pyrène sont 30 fois plus élevés au niveau des électrodes composites qu'au niveau des électrodes Söderberg, les concentrations urinaires de 1-OHP ne sont que 6 fois plus élevées. Ceci s'explique par le port de cagoule avec une cartouche filtrante de type ABEKP2 par 75% des opérateurs effectuant le chargement des boulets alors que pendant le chargement de pains les sujets portent des demi-masques filtrants de type P3 qui assurent une protection respiratoire moins efficace.

A l'inverse, la voie cutanée semble être une voie d'absorption importante pendant le chargement des boulets comme le montrent les niveaux de 1-OHP qui sont plus élevés en FSFP+9 qu'en FSFP chez ces opérateurs.

Alors que les niveaux de pyrène mesurés au nippage sont 6 fois moins élevés que ceux du chargement d'électrodes composites et que l'absorption cutanée est négligeable, les concentrations de 1-OHP en FSFP sont seulement 0.6 fois moins élevées pour le nippage car pendant cette activité les opérateurs portent là encore des demi-masques filtrants de type P3.

Ces résultats sont concordants avec les niveaux atmosphériques à l'exception de la fumisterie où les niveaux en HAP étaient relativement bas par rapport aux autres postes mais rappelons que nous disposons de très peu d'échantillons atmosphériques (5).

Les activités de fumisterie correspondent à des activités de réfection de becs ou de poches de coulée où les opérateurs utilisent une pâte pauvre en HAP (BaP<0,1% de la composition), les niveaux élevés de 1-OHP en FSFP imposent de mieux étudier ce secteur et nous pouvons nous questionner sur la bonne utilisation des EPI.

Au niveau du soudage des viroles, les niveaux de 1-OHP sont plus bas que ceux attendus car pendant cette activité les opérateurs portent le plus souvent des cagoules ou demi-masques filtrants avec une cartouche de type ABEKP2 et car le contact cutané est peu important. A l'inverse au niveau de la réfection annuelle des fours, les concentrations en 1-OHP en FSFP sont élevées en FSFP et même en DSFP car les opérateurs intérimaires appartenant souvent à une entreprise de sous-traitance ne portent que des demi-masques filtrants de type P3.

Les concentrations médianes au niveau du chargement de matières premières et au niveau de la coulée sont plus faibles que celles des activités proches des électrodes ce qui est tout à fait concordant avec les niveaux atmosphériques. Les opérateurs ne portent pas de

protection respiratoire au niveau du chargement alors que les couleurs portent des visières anti-feu.

L'ensemble de ces résultats souligne l'intérêt de la surveillance biologique de l'exposition dans la prise en compte de l'efficacité des moyens de protection individuelle (masque, combinaison, gants, douche en fin de poste) ainsi que de l'ensemble des voies d'absorption ce que ne font pas les mesures atmosphériques.

Quelle que soit l'activité des opérateurs, il existe une accumulation du 1-OHP sur le jour (différence DSFP-DSDP) mais aussi sur la semaine (différence FSFP-DSDP) en rapport avec la cinétique d'absorption et surtout d'élimination urinaire du 1-OHP (40).

Le tabac agit comme facteur confondant puisqu'il augmente les concentrations de 1-OHP. Ceci est un facteur bien connu car la fumée de cigarette contient des HAP et car les HAP induisent leur propre métabolisme. Plus de 150 HAP ont été retrouvés dans la fumée de tabac (41) et pourraient être impliqués dans les effets néfastes du tabac sur la santé (42). La consommation d'un paquet de cigarettes apporte entre 2 et 5 µg d'HAP par jour (43).

Ce facteur est d'autant plus important à prendre en compte que les niveaux d'exposition professionnelle sont bas (44).

L'alimentation (aliments grillés ou fumés) représente également une source importante d'HAP pour la population générale (45) surtout chez les sujets non fumeurs. La dose moyenne de BaP ingérée sur une semaine par la viande grillée et fumée est d'environ 0,01-1 µg/personne (46).

Le facteur alimentaire n'a pas été pris en compte dans notre étude mais est négligeable pour des expositions professionnelles importantes (47).

Dans la littérature, les concentrations de 1-OHP en FSFP vont de 1 à 20 µmol/mol (Vu Duc 1999) en cokerie (11) et des niveaux médians de 10,21 µmol/mol [3,54-18,04] sont retrouvés en FSFP par Strunk en 2002 (31).

Dans la production d'électrodes en carbone, Angerer en 1997 (35) rapporte des concentrations médianes de 1-OHP en FSFP de 12,12 µmol/mol [0,88-168] à l'imprégnation. Chez Vandelft (1998), les niveaux médians de 1-OHP en FSFP chez les salariés fortement exposés sont de 7,20 µmol/mol [3,99 -20,10] ce qui est très supérieur aux valeurs de notre étude.

Enfin, dans la production d'aluminium, des niveaux médians de 2,10 µmol/mol [0,43-3,57] sont retrouvés pour le 1-OHP en FSFP chez Levin (1995) (38) et Carstensen (1999) (48) ce qui est également supérieur à nos valeurs.

Donc, quand nous comparons le secteur du silicium aux autres secteurs industriels en se basant sur les résultats biologiques, l'exposition aux HAP dans la production du silicium se situe en dessous de celle mesurée en cokerie mais ceci est moins concluant dans la

production d'électrodes et l'électrolyse de l'aluminium, en se basant sur les résultats atmosphériques.

Il est néanmoins difficile d'estimer l'exposition d'une personne par les prélèvements ambiants car les particules d'HAP sont aussi adsorbées par voie cutanée, ce qui explique la diversité des concentrations d'HAP dans les autres sites de prélèvements. Une concentration de BaP égale à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ équivaut à un niveau de 1-OHP égal à $21 \mu\text{mol}/\text{mol}$ créat (35).

Ces résultats mettent donc en évidence que l'absorption cutanée est importante dans la production de silicium.

Pour ce qui est de la surveillance biologique, il n'existe pas d'IBE (indice d'exposition biologique) à ne pas dépasser en milieu professionnel quel que soit le pays.

L'ACGIH avait proposé la valeur seuil de $1 \mu\text{g}/\text{l}$ comme valeur au-delà de laquelle un sujet pouvait être considéré comme professionnellement exposé. Ceci est concordant avec la valeur maximale de $0.5 \mu\text{mol}/\text{mol}$ de créat mesurée chez un sujet fumeur non exposé professionnellement (14). L'approche la plus pertinente pour une substance cancérigène est de considérer qu'en milieu professionnel, les opérateurs ne doivent pas avoir des niveaux différents de la population générale.

Dans plusieurs secteurs industriels, différentes valeurs guides ont été proposées en fonction des valeurs limites atmosphériques mais elles sont très variables d'un secteur à un autre du fait de compositions atmosphériques en HAP très différentes, avec une grande variabilité du rapport BaP/Pyr, liées à des différences de sources d'émission : $4,4 \mu\text{mol}/\text{mol}$ pour la fabrication d'aluminium selon le procédé Söderberg, $8 \mu\text{mol}/\text{mol}$ de créatinine pour la fabrication d'anodes en carbone et $9,8 \mu\text{mol}/\text{mol}$ de créatinine pour la fabrication d'aluminium avec anodes précuites (40).

Enfin, Buchet (1995) (16) a proposé la valeur seuil de $1,4 \mu\text{mol}/\text{mol}$ créat pour le 1-OHP, valeur seuil au-delà duquel apparaissent des anomalies cytogénétiques dans une étude réalisée en cokerie. Si comme pour ce qui est fait en métrologie atmosphérique, nous prenons 70% de la valeur comme valeur à ne pas dépasser, celle-ci correspond à une concentration de $1 \mu\text{mol}/\text{mol}$ créat. Près de 20% des sujets dépassent cette valeur, essentiellement au niveau du chargement et du niplage d'électrodes composites et pendant la réfection des fours.

Au vu de ces résultats tant atmosphériques que biologiques, nous pouvons donc formuler les recommandations :

1/ Mesures générales et améliorations techniques :

Le code du travail transposant la directive européenne 90/394/CEE définit les principes de prévention du risque cancérigène dans les articles R 291-56-1 et suivants qui prévoient :

- l'évaluation écrite des risques professionnels de l'entreprise,
- la substitution du brai est l'approche à envisager en priorité comme pour toutes les substances cancérigènes; il s'agit donc de la substitution des boulets du brai dans la production du silicium: avant l'introduction d'électrodes composites, des électrodes entièrement en graphite (carbone précuit à 3000°C où il n'y a plus d'HAP) étaient utilisées. Pour diminuer les risques sanitaires il serait important de revenir à ces électrodes mais malheureusement cette dernière solution est beaucoup plus onéreuse et donc non ou peu envisagée par les industriels. Au niveau des électrodes Söderberg, le remplacement des pains de brai par des pains de graphite pourrait également être envisagé.
- le respect des valeurs limites et l'obligation d'atteindre le niveau d'exposition le plus bas possible techniquement en dessous de cette valeur limite
- la limitation du nombre de salariés exposés
- des améliorations techniques qui ont fait preuve de leur efficacité telles l'automatisation totale du chargement des électrodes, la mise en place d'aspirations efficaces au dessus des électrodes en privilégiant l'emploi d'un système clos (cas d'une usine en 2008 sur un four)

2/ Equipements de protection individuelle (EPI)

Les salariés doivent être informés des risques encourus et des moyens de les prévenir. Ils doivent disposer de :

- combinaisons de travail changées quotidiennement (lavage fait par l'entreprise)
- sur-combinaisons jetables en papier
- de gants de protection changés régulièrement
- de cagoules ventilées avec filtre A2P3 pour le chargement et le niplage des électrodes composites, la fumisterie et la réfection des fours, et de demi-masques A2P3 pour les autres activités proches des électrodes. Ces protections doivent être rangés dans un endroit hermétique après chaque utilisation et ce, pour éviter toute saturation des filtres
- douche après chaque poste et interdiction de fumer et de manger dans l'atelier.

3/ Surveillance médicale des travailleurs

Les travailleurs exposés doivent faire l'objet d'une surveillance médicale renforcée avec des visites médicales plus fréquentes. Les expositions sont rapportées sur une fiche de suivi qui permet au salarié un suivi post professionnel. Des mesures tant atmosphériques que biologiques doivent être pratiquées annuellement.

Afin d'évaluer au mieux le risque cancérogène des populations en milieu professionnel, une traçabilité des expositions est à mettre en place notamment à travers le développement d'un réseau national de surveillance de l'exposition au même titre qu'à été mis en place un réseau national de vigilance des pathologies professionnelles.

5 CONCLUSION

THESE SOUTENUE PAR : Elise MARTINEAU-PAUTHIER

TITRE : Evaluation des niveaux d'exposition aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans la production de silicium et ses alliages.

5 CONCLUSION

Les HAP représentent la première famille d'agents cancérogènes avec près de 1 600 000 de sujets exposés en France dans différents secteurs industriels. Au vu de la réglementation sur l'évaluation des risques sanitaires et sur la traçabilité de l'exposition, il est nécessaire de quantifier l'exposition des sujets professionnellement exposés aux HAP, notamment des 92 000 salariés du secteur de la métallurgie. Alors que l'évaluation des niveaux d'exposition aux HAP est bien étudiée dans certains secteurs industriels tels la cokerie, la production d'électrodes en carbone et l'électrolyse de l'aluminium, elle est très mal connue dans le secteur de production du silicium et de ses alliages, secteur largement représenté dans la région Rhône-Alpes.

Notre étude, conduite en 2007 et 2008, a porté sur l'évaluation de l'exposition aux HAP par des prélèvements atmosphériques gazeux et particulaires et par le dosage urinaire du 1-hydroxypyrene (1-OHP) chez 200 salariés des 6 usines françaises de production du silicium et de ses alliages. La métrologie atmosphérique permet de connaître précisément la composition chimique du mélange, d'identifier les pics et les sources d'exposition, d'évaluer l'efficacité des moyens de prévention collective, ce qui en fait une approche indispensable en hygiène industrielle. Cependant, l'évaluation des risques sanitaires passe par la mesure d'indicateurs biologiques d'exposition qui prennent en compte l'efficacité de la protection individuelle, les différentes sources d'absorption et les facteurs propres à chaque individu.

Les activités les plus exposées sont celles proches des électrodes du four telles le chargement et le niplage des électrodes composites ainsi que le soudage de viroles où les concentrations maximales en BaP peuvent dépasser la valeur guide de 150 ng/m³ recommandée par la CNAM et où les concentrations urinaires en 1-OHP sont élevées quand les moyens de protection collective et individuelle ne sont pas suffisamment efficaces. Plus on s'éloigne du four, plus les niveaux d'exposition diminuent. Une attention particulière est à porter sur la réfection annuelle des fours pendant l'arrêt de la production car d'une part, les niveaux en BaP peuvent atteindre la valeur guide et d'autre part, les salariés appartiennent souvent à des entreprises de sous-traitance et ne sont pas suffisamment protégés.

Afin de mieux estimer les risques cancérigènes, de nouveaux biomarqueurs sont actuellement en cours de validation dans notre équipe : le 3-hydroxybenzo(a)pyrène (3-OHBaP), principal métabolite urinaire du BaP mais retrouvé à des niveaux très faibles ou les adduits du BaP à l'ADN qui bien qu'étant des biomarqueurs prometteurs de l'exposition génotoxique restent encore du domaine de la recherche.

Alors que le remplacement des électrodes composites par des électrodes en graphite serait la solution technique idéale pour réduire drastiquement les expositions dans la production du silicium, cette solution onéreuse n'est actuellement pas retenue par les industriels. L'automatisation du chargement des électrodes et la mise en place de systèmes d'aspiration des émissions au dessus du four se développent pour réduire les niveaux d'exposition et le port d'équipement de protection individuelle efficace est nécessaire pour certaines opérations.

Cette étude participe à un réseau de surveillance des expositions aux HAP dans différents secteurs industriels mis en place dans toute la région Rhône-Alpes et actuellement étendu à d'autres régions (ExpoRisq-HAP).

Les données de cette étude serviront à:

- mieux connaître les niveaux d'exposition par secteur industriel et par activité de travail, et identifier les facteurs techniques responsables des niveaux élevés afin d'améliorer les moyens de prévention et diminuer ainsi l'incidence des pathologies
- améliorer la traçabilité des expositions et la pertinence des matrices emplois-expositions pour des secteurs ciblés et permettre une meilleure estimation des risques
- limiter les biais de classification des études épidémiologiques conduites pour déterminer les relations doses-effets.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Grenoble, le 11/6/2008

LE DOYEN

LE PRESIDENT DE THESE



CHU de Grenoble - Hôpital A. Michallon
Service de Médecine et Santé au Travail
Professeur R. DE GAUDEMARIS
Chef de Service
Tél. 04 76 76 59 42 - Fax 04 76 76 89 10

PROFESSEUR B. SELE

PROFESSEUR R. DE GAUDEMARIS



BIBLIOGRAPHIE

1. **Angerer J, Mannschreck C, Gündel J**
Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons
Int Arch Occup Environ Health. 1997; 70: 365-377

2. **Lauwerys R**
Cancers d'origine professionnelle
Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 5ème édition
Paris: Masson; 2007, 1252 p, p 1176

3. **Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)**
Les maladies professionnelles : Guide d'accès aux tableaux du régime général et du régime agricole de la Sécurité Sociale,
Paris: INRS. 2008, 360 p

4. **Bosetti C, Boffetta P and La Vecchia C**
Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons, and respiratory and urinary tract cancers: a quantitative review to 2005
Ann Oncol. 2007; 18 (3):431-446

5. **IARC, Working group**
Some Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and some related Industrial Exposure, Volume 92 IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to humans. Agents being reviewed. Summaries and evaluations
Lyon: IARC ; 11-18 October 2005

6. **Décret n°2001-97** du 1er février 2001 établissant les règles particulières de prévention des risques cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR) et modifiant le code du travail
Journal officiel, 3 février 2001

7. **Ministère de l'emploi. DARES**
Les expositions aux produits cancérigènes. Enquête SUMER.
Premières informations et premières synthèses. Juillet 2005; n°28.1, 6 p

8. **European Commission, European Chemicals Bureau**
Search ClassLab database
<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/classification-labelling/search-classlab/>

9. **Collins JF, Brown JP, Alexeeff G, Salmon AG**
Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives
Regul Toxicol Pharma. 1998; 28 :45-54

10. **Jongeneelen FJ, Bos RP, Anzion RB, Theuws JL, Henderson PT**
Biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons. Metabolites in urine
Scand. J. Work Environ. Health. 1986; 12,137-143

11. **Vu Duc T**
L'hydroxypyrene comme indicateur biologique de l'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, 18^e journées franco-suisse de Médecine du Travail, juin 1998 :11-117
La Tronche (38700) : Société de Médecine du Travail Dauphiné-Savoie ; 1999, 211p : 111-117

12. **Van Rooij J, Bordelier-Bade MM, Hopmans PM, Jongeneelen FJ**
Reduction of urinary 1-hydroxypyrene excretion in coke-oven workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons due to improved hygienic skin protective measures
Ann Occup Hyg. 1994; 38(3) : 247-256
13. **Viau C, Vyskocil A, Bouchard M, Carrier G**
La surveillance biologique de l'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques
Travail et Santé. 1995; 11 :7-11
14. **Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Biotox**
Hydrocarbures aromatiques polycycliques, dosage du 1-hydroxypyrene
Paris: INRS ; mise à jour sept 2008
15. **Roggi C, Minoia C, Sciarra GF, apostoli P, Maccarini L, Magnaghi S, et al.**
Urinary 1-hydroxypyrene as a marker of exposure to pyrene : an epidemiological survey on a general population group
Sci.total Environ. 1997 ; 199 : 247-254
16. **Buchet JP, Ferreira M, Burrion JB, Leroy T, Kirsch-Volders M, Van Hummelen P, et al.**
Tumor markers in serum, polyamines and modified nucleosides in urine, and cytogenetic aberrations in lymphocytes of workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons.
Am.J.Ind Med. 1995; 27: 523-543
17. **Jongeneelen FJ**
Biological exposure limit for occupational exposure to coal tar pitch volatiles at coke ovens.
Int. Arch. Occup. Environ. Health. 1992 ; 63 : 511-516
18. **Métallurgie des ferro-alliages**
Ferro-alliages par électrométallurgie
Paris: Techniques de l'ingénieur ; 1990 : fascicule M-2440
19. **Hobbesland A, Kjuus H., Thelle DS**
Mortality from nonmalignant respiratory diseases among male workers in Norwegian ferroalloy plant
Scandinavian Journal of Work, Environment and Health. 1997; 23(5): 342-350
20. **Soyseth V., Johnsen HL, Benth JS, Hetland SM, Kongerud J**
Production of silicon metal and alloys is associated with accelerated decline in lung function: a 5-year prospective study among 3924 employees in Norwegian smelters
Journal of Occupational and Environment Medicine. 2007; 49(9): 1020-1026
21. **Kjuus H, Andersen A, Langard S, Knudsen KE**
Cancer incidence among workers in the Norwegian ferroalloy industry
British Journal of Industrial Medicine. 1986; 43: p227-236
22. **Hobbesland A, Kjuus H., Thelle DS**
Study of cancer incidence among 8530 male workers in eight Norwegian plants producing ferrosilicon and silicon metal
Occup Environ Med. 1999 ; 56(9): 625-631
23. **Héry M, Lafontaine M, Kauffer E, et al.**
Ferro-alliages Evaluation des expositions chimiques lors de la fabrication
Cahiers de notes documentaires. 1991 ; 142 : 55-62

24. **AFNOR**
Air des lieux de travail. Echantillonnage et analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Norme AFNOR, NF X 43-294
Paris: AFNOR ; 1995: 1-18

25. **Directive 2009/2/CE de la commission du 15 janvier 2009 portant trente et unième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses. Annexe 1**
Journal officiel de l'Union européenne, 16 janvier 2009

26. **INERIS**
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Rapport final. ETSC.
Verneuil-en-Halatte: INERIS; novembre 2003: 64p

27. **Taussky HH**
A microcolorimetric determination of creatine in urine by the Jaffe reaction
J Biol Chem. 1954 ; 208(2): 853-61

28. **Ministère de l'emploi. DARES**
Les expositions aux produits cancérigènes
Premières informations et premières synthèses, juillet 2005 n° 28.1, 6p

29. **Inspection Générale des Affaires Sociales – IGAS**
Rapport sur la traçabilité des expositions professionnelles établi par D. Lejeune
Paris: Documentation française ; oct 2008 : 108p

30. **Boogaard PJ, Van Sittert NJ**
Urinary 1 hydroxypyrene as biomarker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in workers in petrochemical industries: baseline values and dermal uptake
Sci Total Environ. 1995; 163: 203-209

31. **Strunk P, Ortlepp K, Heinz H, Rossbach B, Angerer J**
Ambient and biological monitoring of coke oven plant workers: determination of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons
Int Arch Occup Environ Health. 2002; 75: 354-358

32. **Van Hummelen P, Gennart JP, Buchet JP, Lauwerys R, Kirsch-Volders M**
Biological markers in polycyclic aromatic hydrocarbons exposed workers and controls
Mutat Res. 1993; 300: 231-239

33. **Tjoe Ny E, Heederik D, Kromhout H, Jongeneelen F**
The relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons in air and in urine of workers in a Söderberg potroom
Am Ind Hyg Assoc J. 1993; 54: 277-284

34. **Saint-Amour M, Tremblay C, Jacques L, Weber JP**
Surveillance biologique de l'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques chez des personnes vivant aux environs d'une aluminerie québécoise
Revue d' Epidémiologie et de Santé Publique. 2000; 48: 439-448

- 35. Angerer J, Mannschreck C, Gündel J**
Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a graphite-electrode producing plant : biological monitoring of 1-hydroxypyrene and monohydroxylated metabolites of phenanthrene
Int Arch Occup Environ Health. 1997; 69(5): 323-331
- 36. Van Delft JHM, Steenwinkel MJST, Van Asten JG, Van Es J, Kraak A, Baan RA**
Monitoring of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a carbon-electrode manufacturing plant
Ann Occup Hyg. 1998; 42(2): 105-114
- 37. Assennato G, Ferri GM, Foa V, Strickland P, Poirier M, Pozzoli L, Cottica D**
Correlation between polycyclic aromatic hydrocarbons airborne concentration and polycyclic aromatic hydrocarbons-DNA adducts levels in coke-oven workers
Int Arch Occup Environ Health. 1993; 65 suppl 1: S143-S145
- 38. Levin JO, Rhen M, Sikström E**
Occupational polycyclic aromatic hydrocarbons exposure: urinary 1 hydroxypyrene levels of coke oven workers, aluminium smelter pot-room workers, road pavers, and occupationally non-exposed persons in Sweden
Sci Total Environ. 1995; 163:169-177
- 39. Lafontaine M**
Recherche de métabolites urinaires chez les ouvriers exposés aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Document de travail : fiche d'étude terminée B.4/2.099
Paris: INRS: Nov 2000: 1-15
- 40. Bouchard M, Viau C**
Urinary 1-hydroxypyrene as a biomarker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a biological monitoring strategies and methodology for determining biological exposure indices for various work environments
Biomarkers. 1999; 4(3): 159-187
- 41. Lee**
Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates
Anal Chem. 1976; 48(11): 1566-72
- 42. Boyle P.**
Cancer, cigarette smoking and premature death in Europe: a review including the Recommendations of European Cancer Experts Consensus Meeting, Helsinki, octobre 1996
Lung Cancer. 1996; 17(1):1-60
- 43. Phillips DH,**
Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet
Mutat Res. 1999; 443(1-2):139-47
- 44. Jongeneelen FJ**
Benchmark guideline for urinary 1-hydroxypyrene as biomarker of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons
Ann Occup Hyg. 2001; 45(1) : 3-13
- 45. Borak J, Sirianni G, Cohen H, Chemerynski S, Jongeneelen FJ**
Biological versus ambient exposure monitoring of creosote facility workers
J Occup Environ Med. 2002; 44(4) : 310-319

- 46. Jacob J, Seidel A**
Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in human urine
J Chromatogr B Analyt Technol Biomed life Sci. 2002; 778 : 31-47

- 47. Jongeneelen FJ**
Biological monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons,
1- hydroxypyrene in urine of people
Toxicol Lett. 1994; 72: 205-211

- 48. Carstensen U, Yang K, Levin JO, Ostman C, Nilsson T, Hemminki K, Hagmar L**
Genotoxic exposures of potroom workers
Scand J Work Environ Health. 1999; 25: 24-32

Elise MARTINEAU-PAUTHIER

Titre : Evaluation des niveaux d'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la production de silicium et ses alliages

Thèse de médecine, Grenoble 2009, 60 pages, 4 tableaux, 15 figures

Résumé

Les HAP représentent la première famille d'agents cancérigènes avec près de 1 600 000 sujets exposés en France dans différents secteurs industriels. Alors que l'évaluation des niveaux d'exposition aux HAP est bien étudiée dans certains secteurs industriels tels la cokerie, la production d'électrodes en carbone et l'électrolyse de l'aluminium, elle est très mal connue dans le secteur de production du silicium et de ses alliages, secteur largement représenté dans la région Rhône-Alpes.

Notre étude, conduite en 2007 et 2008 a porté sur l'évaluation des niveaux d'exposition aux HAP par des prélèvements atmosphériques gazeux et particulaires et par le dosage urinaire de 1-hydroxypyrene (1-OHP) chez 200 salariés de 6 usines françaises de production de silicium et de ses alliages.

Les activités les plus exposées sont celles proches des électrodes du four telles le chargement et le niplage des électrodes composites ainsi que le soudage de viroles où les concentrations maximales en BaP peuvent dépasser la valeur guide de 150 ng/m³ recommandée par la CNAM et où les concentrations urinaires en 1-OHP sont élevées quand les moyens de protection collective et individuelle ne sont pas suffisamment efficaces. Plus on s'éloigne du four, plus les niveaux d'exposition diminuent.

Cette étude participe à un réseau de surveillance des expositions aux HAP dans différents secteurs industriels mis en place dans toute la région Rhône-Alpes et actuellement étendu à d'autres régions (ExpoRisq-HAP).

Les données de cette étude serviront à:

- mieux connaître les niveaux d'exposition par secteur industriel et par activité de travail, et identifier les facteurs techniques responsables des niveaux élevés afin d'améliorer les moyens de prévention et diminuer ainsi l'incidence des pathologies
- améliorer la traçabilité des expositions et la pertinence des matrices emplois-expositions pour des secteurs ciblés et permettre une meilleure estimation des risques
- limiter les biais de classification des études épidémiologiques conduites pour déterminer les relations doses-effets.

Mots-clés

HAP - exposition professionnelle - silicium - niveaux d'exposition atmosphériques et biologiques – 1-hydroxypyrene