



**HAL**  
open science

# Évaluation des risques sanitaires liés aux hydrocarbures aromatiques polycycliques lors de travaux d'étanchéité de bâtiments

Laure Roseau

► **To cite this version:**

Laure Roseau. Évaluation des risques sanitaires liés aux hydrocarbures aromatiques polycycliques lors de travaux d'étanchéité de bâtiments. Médecine humaine et pathologie. 2018. dumas-01943388

**HAL Id: dumas-01943388**

**<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01943388v1>**

Submitted on 3 Dec 2018

**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 SID de Grenoble :  
[bump-theses@univ-grenoble-alpes.fr](mailto:bump-theses@univ-grenoble-alpes.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/juridique/droit-auteur>

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



UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES  
UFR DE MÉDECINE DE GRENOBLE

Année : 2018

**ÉVALUATION DES RISQUES SANITAIRES LIÉS  
AUX HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES LORS DE  
TRAVAUX D'ÉTANCHÉITE DE BÂTIMENTS**

THÈSE  
PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU TITRE DE DOCTEUR EN MÉDECINE

DIPLÔME D'ÉTAT

Laure ROSEAU

[Données à caractère personnel]

THÈSE SOUTENUE PUBLIQUEMENT À LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE GRENOBLE

Le 27/11/2018

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE

Président du jury :

M. le Professeur Vincent BONNETERRE

Membres :

Mme le Professeur Anne MAITRE (directrice de thèse)

M. le Professeur Bertrand TOUSSAINT

M. le Docteur Renaud PERSOONS

M. le Docteur Gabriel OTTONI

*L'UFR de Médecine de Grenoble n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les thèses ; ces opinions sont considérées comme propres à leurs auteurs*

Doyen de la Faculté : Pr. Patrice MORAND

Année 2018-2019

ENSEIGNANTS DE L'UFR DE MEDECINE

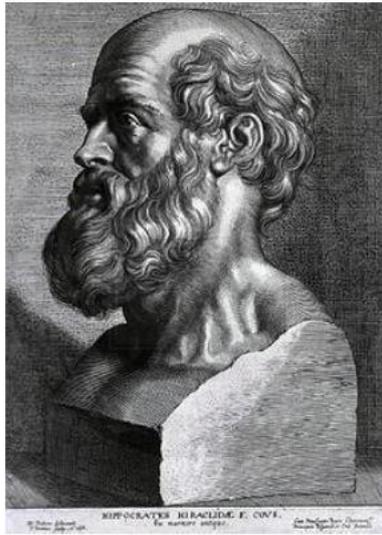
CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	ALBALADEJO Pierre	Anesthésiologie réanimation
PU-PH	APTEL Florent	Ophthalmologie
PU-PH	ARVIEUX-BARTHELEMY Catherine	Chirurgie générale
PU-PH	BAILLET Athan	Rhumatologie
PU-PH	BARONE-ROCHETTE Gilles	Cardiologie
PU-PH	BAYAT Sam	Physiologie
PU-PH	BENHAMOU Pierre Yves	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
PU-PH	BERGER François	Biologie cellulaire
MCU-PH	BIDART-COUTTON Marie	Biologie cellulaire
MCU-PH	BOISSET Sandrine	Agents infectieux
PU-PH	BOLLA Michel	Cancérologie-Radiothérapie
PU-PH	BONAZ Bruno	Gastro-entérologie, hépatologie, addictologie
PU-PH	BONNETERRE Vincent	Médecine et santé au travail
PU-PH	BOREL Anne-Laure	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
PU-PH	BOSSON Jean-Luc	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU-PH	BOTTARI Serge	Biologie cellulaire
PU-PH	BOUGEROL Thierry	Psychiatrie d'adultes
PU-PH	BOUILLET Laurence	Médecine interne
PU-PH	BOUZAT Pierre	Réanimation
PU-PH	BRAMBILLA Christian	Pneumologie
PU-PH	BRAMBILLA Elisabeth	Anatomie et de Pathologie Cytologiques
MCU-PH	BRENIER-PINCHART Marie Pierre	Parasitologie et mycologie
PU-PH	BRICAULT Ivan	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	BRICHON Pierre-Yves	Chirurgie thoracique et cardio- vasculaire
MCU-PH	BRIOT Raphaël	Thérapeutique, médecine d'urgence
MCU-PH	BROUILLET Sophie	Biologie et médecine du développement et de la reproduction
PU-PH	CAHN Jean-Yves	Hématologie
PU-PH	CANALI-SCHWEBEL Carole	Réanimation médicale
PU-PH	CARPENTIER Françoise	Thérapeutique, médecine d'urgence
PU-PH	CARPENTIER Patrick	Chirurgie vasculaire, médecine vasculaire
PU-PH	CESBRON Jean-Yves	Immunologie
PU-PH	CHABARDES Stephan	Neurochirurgie
PU-PH	CHABRE Olivier	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
PU-PH	CHAFFANJON Philippe	Anatomie
PU-PH	CHARLES Julie	Dermatologie
PU-PH	CHAVANON Olivier	Chirurgie thoracique et cardio- vasculaire
PU-PH	CHIQUET Christophe	Ophthalmologie

CORPS	NOM-PRENO	Discipline universitaire
PU-PH	CHIRICA Mircea	Chirurgie générale
PU-PH	CINQUIN Philippe	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU-PH	CLAVARINO Giovanna	Immunologie
PU-PH	COHEN Olivier	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	COURVOISIER Aurélien	Chirurgie infantile
PU-PH	COUTTON Charles	Génétique
PU-PH	COUTURIER Pascal	Gériatrie et biologie du vieillissement
PU-PH	CRACOWSKI Jean-Luc	Pharmacologie fondamentale, pharmacologie clinique
PU-PH	CURE Hervé	Oncologie
PU-PH	DEBATY Guillaume	Médecine d'Urgence
PU-PH	DEBILLON Thierry	Pédiatrie
PU-PH	DECAENS Thomas	Gastro-entérologie, Hépatologie
PU-PH	DEMATTEIS Maurice	Addictologie
PU-PH	DEMONGEOT Jacques	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU-PH	DERANSART Colin	Physiologie
PU-PH	DESCOTES Jean-Luc	Urologie
PU-PH	DETANTE Olivier	Neurologie
MCU-PH	DIETERICH Klaus	Génétique et procréation
MCU-PH	DOUTRELEAU Stéphane	Physiologie
MCU-PH	DUMESTRE-PERARD Chantal	Immunologie
PU-PH	EPAULARD Olivier	Maladies Infectieuses et Tropicales
PU-PH	ESTEVE François	Biophysique et médecine nucléaire
MCU-PH	EYSSERIC Hélène	Médecine légale et droit de la santé
PU-PH	FAGRET Daniel	Biophysique et médecine nucléaire
PU-PH	FAUCHERON Jean-Luc	Chirurgie générale
MCU-PH	FAURE Julien	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	FERRETTI Gilbert	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	FEUERSTEIN Claude	Physiologie
PU-PH	FONTAINE Éric	Nutrition
PU-PH	FRANCOIS Patrice	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
MCU-MG	GABOREAU Yoann	Médecine Générale
PU-PH	GARBAN Frédéric	Hématologie, transfusion
PU-PH	GAUDIN Philippe	Rhumatologie
PU-PH	GAVAZZI Gaétan	Gériatrie et biologie du vieillissement
PU-PH	GAY Emmanuel	Neurochirurgie
MCU-PH	GILLOIS Pierre	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	GIOT Jean-Philippe	Chirurgie plastique, reconstructrice et esthétique
MCU-PH	GRAND Sylvie	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	GRIFFET Jacques	Chirurgie infantile
MCU-PH	GUZUN Rita	Endocrinologie, diabétologie, nutrition, éducation thérapeutique
PU-PH	HAINAUT Pierre	Biochimie, biologie moléculaire
PU-PH	HALIMI Serge	Nutrition
PU-PH	HENNEBICQ Sylviane	Génétique et procréation
PU-PH	HOFFMANN Pascale	Gynécologie obstétrique
PU-PH	HOMMEL Marc	Neurologie
PU-MG	IMBERT Patrick	Médecine Générale
PU-PH	JOUK Pierre-Simon	Génétique

CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	JUVIN Robert	Rhumatologie
PU-PH	KAHANE Philippe	Physiologie
MCU-PH	KASTLER Adrian	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	KRAINIK Alexandre	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	LABARERE José	Epidémiologie ; Eco. de la Santé
MCU-PH	LABLANCHE Sandrine	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
MCU-PH	LANDELLE Caroline	Bactériologie - virologie
MCU-PH	LARDY Bernard	Biochimie et biologie moléculaire
MCU - PH	LE PISSART Audrey	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	LECCIA Marie-Thérèse	Dermato-vénéréologie
PU-PH	LEROUX Dominique	Génétique
PU-PH	LEROY Vincent	Gastro-entérologie, hépatologie, addictologie
PU-PH	LETOUBLON Christian	Chirurgie digestive et viscérale
PU-PH	LEVY Patrick	Physiologie
PU-PH	LONG Jean-Alexandre	Urologie
MCU-PH	LUPO Julien	Virologie
PU-PH	MAGNE Jean-Luc	Chirurgie vasculaire
MCU-PH	MAIGNAN Maxime	Médecine d'urgence
PU-PH	MAITRE Anne	Médecine et santé au travail
MCU-PH	MALLARET Marie-Reine	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
PU-PH	MALLION Jean-Michel	Cardiologie
MCU-PH	MARLU Raphaël	Hématologie, transfusion
MCU-PH	MAUBON Danièle	Parasitologie et mycologie
PU-PH	MAURIN Max	Bactériologie - virologie
MCU-PH	MC LEER Anne	Cytologie et histologie
PU-PH	MORAND Patrice	Bactériologie - virologie
PU-PH	MOREAU-GAUDRY Alexandre	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	MORO Elena	Neurologie
PU-PH	MORO-SIBILOT Denis	Pneumologie
PU-PH	MOUSSEAU Mireille	Cancérologie
PU-PH	MOUTET François	Chirurgie plastique, reconstructrice et esthétique ; brûlologie
MCU-PH	PACLET Marie-Hélène	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	PALOMBI Olivier	Anatomie
PU-PH	PARK Sophie	Hémato - transfusion
PU-PH	PASSAGLIA Jean-Guy	Anatomie
PU-PH	PAYEN DE LA GARANDERIE Jean-François	Anesthésiologie réanimation
MCU-PH	PAYSANT François	Médecine légale et droit de la santé
MCU-PH	PELLETIER Laurent	Biologie cellulaire
PU-PH	PELLOUX Hervé	Parasitologie et mycologie
PU-PH	PEPIN Jean-Louis	Physiologie
PU-PH	PERENNOU Dominique	Médecine physique et de réadaptation
PU-PH	PERNOD Gilles	Médecine vasculaire
PU-PH	PIOLAT Christian	Chirurgie infantile
PU-PH	PISON Christophe	Pneumologie
PU-PH	PLANTAZ Dominique	Pédiatrie
PU-PH	POIGNARD Pascal	Virologie
PU-PH	POLACK Benoît	Hématologie

CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	POLOSAN Mircea	Psychiatrie d'adultes
PU-PH	PONS Jean-Claude	Gynécologie obstétrique
PU-PH	RAMBEAUD Jean-Jacques	Urologie
PU-PH	RAY Pierre	Biologie et médecine du développement et de la reproduction
MCU-PH	RENDU John	Biochimie et Biologie Moléculaire
MCU-PH	RIALLE Vincent	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	RIGHINI Christian	Oto-rhino-laryngologie
PU-PH	ROMANET Jean Paul	Ophthalmologie
PU-PH	ROSTAING Lionel	Néphrologie
MCU-PH	ROUSTIT Matthieu	Pharmacologie fondamentale, pharmaco clinique, addictologie
MCU-PH	ROUX-BUISSON Nathalie	Biochimie, toxicologie et pharmacologie
MCU-PH	RUBIO Amandine	Pédiatrie
PU-PH	SARAGAGLIA Dominique	Chirurgie orthopédique et traumatologie
MCU-PH	SATRE Véronique	Génétique
PU-PH	SAUDOU Frédéric	Biologie Cellulaire
PU-PH	SCHMERBER Sébastien	Oto-rhino-laryngologie
PU-PH	SCOLAN Virginie	Médecine légale et droit de la santé
MCU-PH	SEIGNEURIN Arnaud	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
PU-PH	STAHL Jean-Paul	Maladies infectieuses, maladies tropicales
PU-PH	STANKE Françoise	Pharmacologie fondamentale
MCU-PH	STASIA Marie-José	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	STURM Nathalie	Anatomie et cytologie pathologiques
PU-PH	TAMISIER Renaud	Physiologie
PU-PH	TERZI Nicolas	Réanimation
MCU-PH	TOFFART Anne-Claire	Pneumologie
PU-PH	TONETTI Jérôme	Chirurgie orthopédique et traumatologie
PU-PH	TOUSSAINT Bertrand	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	VANZETTO Gérald	Cardiologie
PU-PH	VUILLEZ Jean-Philippe	Biophysique et médecine nucléaire
PU-PH	WEIL Georges	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
PU-PH	ZAOUI Philippe	Néphrologie
PU-PH	ZARSKI Jean-Pierre	Gastro-entérologie, hépatologie, addictologie

**PU-PH** : Professeur des Universités et Praticiens Hospitaliers  
**MCU-PH** : Maître de Conférences des Universités et Praticiens Hospitaliers  
**PU-MG** : Professeur des Universités de Médecine Générale  
**MCU-MG** : Maître de Conférences des Universités de Médecine Générale



## **SERMENT D'HIPPOCRATE**

*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

Au Professeur Vincent BONNETERRE, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Au Professeur Anne MAITRE, pour l'encadrement de ce travail. Merci Anne pour votre implication dans l'élaboration et le suivi de ce travail. J'ai apprécié votre soutien tout au long de l'internat, notamment lors de mes projets de stage hors-subdivision.

Au Professeur Bertrand TOUSSAINT, qui a accepté d'être présent en tant que membre du jury.

Au Docteur Renaud PERSOONS pour son accompagnement depuis le début de ce travail. Merci Renaud d'avoir toujours été disponible lors de mes nombreuses sollicitations. Merci pour ton aide dans le traitement des données et tout au long de la rédaction de cette thèse.

Au service de l'AST 74 BTP et plus particulièrement au Docteur Gabriel OTTONI, à Sofiane FETTIH et à Stéphane MARGERIN DU METZ, pour leur précieuse aide dans la mise en place de la « campagne 2017 » de cette étude sur le terrain. Le suivi des chantiers et le recueil des prélèvements n'auraient pas été possibles sans votre implication. Merci à vous trois pour ce travail d'équipe.

A toute l'équipe du Laboratoire de Toxicologie Professionnelle et Environnementale du CHU de Grenoble, pour toute la logistique autour des prélèvements et les nombreuses analyses effectuées.

A Sylvette LIAUDY, documentaliste, pour son accueil lors de mes venues à Infos Risques et ses précieux conseils.

A la Société de Médecine et de Santé au Travail Dauphiné-Savoie (SMSTDS), pour la participation au financement de cette étude, et aux médecins du travail des entreprises concernées.

Aux Services de Santé au Travail qui m'ont accueillie durant mon internat et aux médecins du travail, qui m'ont formée.

A mes co-internes, pour ces années de formation passées à leurs côtés dans une très bonne ambiance.

Et enfin, aux Grands 8 et Petit 9 ! Merci Sébastien pour l'anglais (encore et toujours !), Julien pour la progression en informatique (5/10 dorénavant !), les parents pour votre relecture de ce travail et votre soutien depuis toujours, les Jarrois pour votre accueil chaleureux lors de mes passages à Grenoble et Amandine.

## Abréviations

CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

CHU : Centre Hospitalier Universitaire

CAS : Chemical Abstracts Service

SBS : Styrène Butadiène Styrène

APP : Polypropylène Atactique

COV : Composés Organiques Volatils

BSF : Fraction Soluble dans le Benzène

TPM : Matières Particulaires Totales

VLEP: Valeur Limite d'Exposition Professionnelle

EIF : Enduit d'Imprégnation à Froid

EAC : Enduit d'Application à Chaud

US EPA : Agence Américaine de Protection de l'Environnement

BaP : Benzo(a)Pyrène

BPDE : Benzo(a)Pyrène-7,8-Diol-9,10-Epoxyde

ADN : Acide DésoxyriboNucléique

1-OHP: 1-HydroxyPyrène

3-OHBaP: 3-HydroxyBenzo(a)Pyrène

UE : Union Européenne

PMR : Proportionate Mortality Ratio

SMR : Standardized Mortality Ratio

IC95 : Intervalle de confiance 95 %

UV : UltraViolet

CNAMTS: Caisse Nationale de l'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés

BPCO : Bronchopneumopathie Chronique Obstructive

FP: Fin de Poste

DP: Début de Poste

DS-DP: Début de Semaine - Début de Poste

FS-FP: Fin de Semaine - Fin de Poste

VBI: Valeur Biologique d'Interprétation

## **Mots clés**

Étanchéité

Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Bitumes

Goudrons de houille

Météorologie atmosphérique

Surveillance biologique des expositions professionnelles

Déterminants de l'exposition

Biomarqueurs

# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>13</b>
<b>Partie I - Étanchéité, bitumes et HAP .....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 1 - Fabrication et classification des bitumes .....</b>	<b>15</b>
1.1 - Fabrication des bitumes.....	15
1.2 - Classification des bitumes.....	15
<b>Chapitre 2 - Caractéristiques physico-chimiques des bitumes et fumées de bitumes .....</b>	<b>18</b>
2.1 - Propriétés physico-chimiques des bitumes.....	18
2.2 - Composition chimique des bitumes .....	19
2.3 - Fumées de bitumes.....	19
<b>Chapitre 3 - Utilisation des bitumes dans le secteur de l'étanchéité de bâtiments .....</b>	<b>21</b>
3.1 - Chiffres de l'étanchéité .....	21
3.2 - Étanchéité de bâtiments : définitions .....	21
3.2.1 - Étanchéité .....	21
3.2.2 - Toitures-terrasses et ouvrages d'étanchéité de toitures-terrasses.....	21
3.2.3 - Murs enterrés et ouvrages d'étanchéité de murs enterrés .....	25
3.2.4 - Revêtement d'étanchéité.....	26
3.3 - Matériaux d'étanchéité à base de bitumes.....	27
3.3.1 - Feuilles bitumineuses.....	27
3.3.2 - Enduits d'imprégnation à froid (EIF) .....	28
3.3.3 - Enduits d'application à chaud (EAC) .....	29
3.4 - Revêtements d'étanchéité réalisés à partir de feuilles bitumineuses .....	30
3.4.1 - Revêtements monocouches et bicouches .....	30
3.4.2 - Mode de pose des revêtements d'étanchéité.....	30
3.4.3 - Techniques d'assemblage des feuilles bitumineuses .....	31
3.5 - Le métier d'étancheur : description de l'activité et repérage des sources d'exposition aux HAP .....	37
<b>Chapitre 4 - HAP contenus dans les bitumes et toxicologie.....</b>	<b>39</b>
4.1 - HAP présents dans les bitumes et fumées de bitumes.....	39
4.2 - Métabolisme des HAP.....	41
4.2.1 - Absorption .....	41
4.2.2 - Distribution et accumulation.....	42
4.2.3 - Métabolisation .....	42
4.2.4 - Excrétion.....	42
4.3 - Effets sur la santé .....	43
4.3.1 - Classification des HAP par le CIRC et l'UE .....	43
4.3.2 - Effets aigus et chroniques liés à l'exposition aux matériaux bitumineux et leurs émissions .....	44
4.4 - Évaluation des expositions professionnelles aux matériaux bitumineux et leurs émissions par l'analyse des HAP .....	48
4.4.1 - Métrologie atmosphérique, indicateurs atmosphériques d'exposition et valeurs de référence en milieu professionnel.....	48
4.4.2 - Surveillance biologique de l'exposition, indicateurs biologiques d'exposition et valeurs de référence en milieu professionnel .....	49
<b>Partie II - Article .....</b>	<b>53</b>
<b>Partie III - Recommandations.....</b>	<b>94</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>97</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>99</b>

## Liste des figures

Figure 1 - Toiture-terrasse .....	22
Figure 2 - Ouvrage d'étanchéité de toiture-terrasse [ANSES 2013] .....	23
Figure 3 - Pare-vapeur et isolation thermique .....	24
Figure 4 - Première couche du revêtement d'étanchéité .....	25
Figure 5 - Mur enterré .....	25
Figure 6 - Matériaux utilisés dans le secteur de l'étanchéité [CSFE 2018] .....	26
Figure 7 - Feuilles bitumineuses [CSFE - FFB 2009] .....	27
Figure 8 - Bidon d'enduit d'imprégnation à froid .....	28
Figure 9 - Application d'enduit d'imprégnation à froid à la raclette (partie courante toiture-terrasse) .....	29
Figure 10 - Pains de bitumes .....	30
Figure 11 - Fendoir .....	30
Figure 12 - Remplissage des arrosoirs .....	32
Figure 13 - Collage à l'enduit d'application à chaud .....	32
Figure 14 - Soudage au chalumeau sur toute la surface de la feuille (2 <sup>ème</sup> couche, partie courante toiture-terrasse) .....	33
Figure 15 - Soudage au chalumeau exclusivement au niveau des zones de recouvrement des feuilles (1 <sup>ère</sup> couche, partie courante toiture-terrasse) .....	34
Figure 16 - Soudage au chalumeau sur toute la surface de la feuille (1 <sup>ère</sup> couche, mur enterré) .....	34
Figure 17 - Soudage au chalumeau sur toute la surface de la feuille (relevés toiture-terrasse) .....	35
Figure 18 - Assemblage par autoadhésivité, retrait du film de protection (1 <sup>ère</sup> couche, partie courante toiture-terrasse) .....	36
Figure 19 - Dépose mécanique d'un ancien revêtement d'étanchéité .....	38

## Liste des tableaux

Tableau 1 - Exemple de propriétés physico-chimiques d'un bitume pur [Asphalt Institute - Eurobitume 2011, WHO 2005, ANSES, 2013] .....	18
Tableau 2 - Evolution des produits et techniques d'application [ANSES 2013] .....	36
Tableau 3 - 16 HAP de l'US EPA [Nisse 2010, IARC 2010] .....	40
Tableau 4 - Classification CIRC et UE des 16 HAP de l'US EPA .....	44

## Introduction

Les travaux d'étanchéité consistent à appliquer des revêtements sur les bâtiments (toitures-terrasses, murs enterrés) afin de les mettre « hors d'eau » [CSFE 2018]. Dans les années 1960, les revêtements d'étanchéité étaient composés de matériaux à base de goudrons (issus de la distillation de la houille) et de bitumes oxydés (obtenus en soufflant de l'air à travers les bitumes de distillation directe issus du raffinage du pétrole) [ANSES 2013]. L'exposition professionnelle au brai de goudron de houille durant les travaux de revêtement des routes et toitures a été classée cancérigène pour l'homme (groupe 1) par le CIRC, les principaux organes cibles étant les poumons et la vessie [IARC 2010]. L'exposition aux bitumes oxydés et leurs émissions lors des travaux d'étanchéité a quant à elle été classée probablement cancérigène pour l'homme (groupe 2A) [IARC 2013].

Les goudrons ont cessé d'être utilisés dans les années 1970 et les bitumes modifiés par ajout de polymères synthétiques aux bitumes de distillation directe ont remplacé les bitumes oxydés au cours des années 1980 à 2000 [ANSES 2013]. Il y a peu de preuves de cancérigénicité pour l'homme de l'exposition aux bitumes et leurs émissions lors de travaux de revêtements de toitures [IARC 2013].

Actuellement, 77 % des revêtements d'étanchéité sont réalisés à partir de matériaux bitumineux et 23 % à partir de matériaux synthétiques [CSFE 2018]. Les étancheurs qui appliquent de nouveaux revêtements au niveau de bâtiments peuvent être amenés, en cas de réhabilitation, à réaliser préalablement la dépose mécanique d'anciens revêtements pouvant contenir des goudrons [Forsapre 2014]. En plus de l'exposition aux fumées de bitumes, ils peuvent donc être exposés aux composés contenus dans les goudrons.

Les évaluations des expositions professionnelles aux bitumes, goudrons et leurs émissions sont généralement centrées sur les HAP, famille de plus d'une centaine de composés

chimiques dont certains ont été classés cancérogènes certains, probables ou possibles par le CIRC [IARC 2010]. Les HAP sont présents en faible quantité dans les bitumes (de l'ordre de quelques dizaines de ppm), alors qu'ils sont 1 000 à 10 000 fois plus nombreux dans les goudrons [Brandt 1985].

L'objectif de ce travail était de mesurer les expositions actuelles aux HAP des étancheurs par une surveillance atmosphérique et biologique, mais aussi de les comparer aux données collectées sur une quinzaine d'années, afin de mettre en évidence les facteurs déterminants des niveaux d'exposition et d'en dégager des recommandations de prévention.

Ce travail comporte trois parties :

- La première présente les bitumes et leur utilisation dans le secteur de l'étanchéité. Les matériaux et les techniques d'assemblage utilisées pour la réalisation de revêtements d'étanchéité bitumineux sont décrits, ainsi que leur évolution au cours du temps.
- La deuxième, sous forme d'un article, présente l'évaluation des expositions aux HAP des étancheurs conduite entre 2004 et 2017 au cours de différentes études menées par l'équipe de Médecine et Santé au Travail du CHU Grenoble Alpes.
- La troisième présente des recommandations de prévention visant à limiter les expositions professionnelles.

# **Partie I - Étanchéité, bitumes et HAP**

## **Chapitre 1 - Fabrication et classification des bitumes**

### **1.1 - Fabrication des bitumes**

Les bitumes sont issus de la distillation des pétroles bruts par raffinage. Les pétroles bruts vont subir deux étapes de distillation successives :

- La distillation atmosphérique : le pétrole brut passe dans un four qui le porte à une température de 340°C puis dans une tour de distillation à pression atmosphérique, ce qui permet la concentration des molécules de haut poids moléculaire. Le pétrole réduit est récupéré en fond de tour ;
- La distillation sous vide : le pétrole réduit passe dans un four qui le porte à une température de 400°C puis dans une tour de distillation sous vide, ce qui permet de poursuivre la concentration des molécules de haut poids moléculaire, une grande partie des molécules légères étant éliminée [ANSES 2013].

D'autres procédés peuvent compléter ces deux étapes de distillation dans le but de conférer aux bitumes les propriétés attendues.

### **1.2 - Classification des bitumes**

Selon le pétrole brut d'origine et le procédé de fabrication utilisé, différents types de bitumes aux propriétés spécifiques peuvent être obtenus. Le numéro CAS des bitumes découle de ces différents procédés de fabrication [ANSES 2013].

Les bitumes routiers (numéro CAS 8052-42-4) sont obtenus en complétant les deux étapes de distillation par une étape de désasphaltage (extraction au propane de la fraction huileuse),

permettant le durcissement. Ils sont classés en fonction de leur pénétrabilité. En faisant varier la température, le débit et la pression du procédé de distillation, toutes les classes de bitumes peuvent être obtenues. Ils sont utilisés dans le secteur de la construction et de l'entretien des routes [ANSES 2013, Asphalt Institute - Eurobitume 2011].

Les bitumes oxydés ou soufflés (numéro CAS 64742-93-4) sont obtenus en soufflant de l'air à travers les bitumes de distillation directe fondus dans des conditions de température contrôlées. Ils ont une plus grande stabilité et une meilleure tenue à la chaleur. Les bitumes entièrement oxydés sont utilisés dans le secteur de l'étanchéité, pour le collage ou la fabrication de feuilles bitumineuses, tandis que les bitumes partiellement oxydés ont les mêmes applications que les bitumes routiers [Asphalt Institute - Eurobitume 2011, CSFE - FFB 2009].

Les bitumes modifiés (pas de numéro CAS) sont obtenus par l'ajout d'un ou plusieurs agents chimiques aux bitumes de distillation directe (caoutchouc naturel, polymères synthétiques, soufre, composés organométalliques) [ANSES 2013, AFNOR 2014]. Dans le secteur de l'étanchéité, les bitumes modifiés par élastomère SBS (Styrène-Butadiène-Styrène) ou polymère APP (polypropylène atactique) sont les plus répandus. Ils sont caractérisés par leur souplesse à froid, élasticité, soudabilité et tenue à la chaleur. Ils sont utilisés pour la fabrication de feuilles bitumineuses qui constitueront les revêtements d'étanchéité [CSFE - FFB 2009].

Les bitumes fluidifiés (cutback) (pas de numéro CAS) sont obtenus par ajout d'un solvant relativement volatil dérivé du pétrole (fluidifiant) [AFNOR 2014] aux bitumes de distillation directe ou aux bitumes oxydés. Ils sont plus fluides et donc plus simples à manipuler, mais ne sont *a priori* plus utilisés en France [ANSES 2013].

Les bitumes fluxés (pas de numéro CAS) sont obtenus par ajout d'une huile de fluxage appelée « fluxant » [AFNOR 2014] pouvant être pétrolière, pétrochimique ou agrochimique

[Sétra 2006]. Ils sont essentiellement utilisés pour les enduits superficiels [ANSES 2013]. Les émulsions bitumineuses (pas de numéro CAS) sont des gouttelettes de bitumes dispersées dans un milieu aqueux et stabilisées par un émulsifiant (tensioactif). Elles sont majoritairement obtenues à partir de bitumes de distillation directe, mais aussi à partir de bitumes modifiés. Elles sont utilisées pour la réalisation de couches d'accrochage, d'enduits superficiels, etc. [GPB 2006, ANSES 2013].

## Chapitre 2 - Caractéristiques physico-chimiques des bitumes et fumées de bitumes

### 2.1 - Propriétés physico-chimiques des bitumes

Les bitumes sont des produits de couleur brun foncé-noir. A basse température, ils sont solides et élastiques tandis qu'à haute température, ils sont liquides et visqueux [Asphalt Institute - Eurobitume 2011]. Le tableau 1 résume les propriétés physico-chimiques communes à la plupart des classes de bitumes.

**Tableau 1 - Exemple de propriétés physico-chimiques d'un bitume pur**  
[Asphalt Institute - Eurobitume 2011, WHO 2005, ANSES 2013]

Propriétés	Valeurs
Point éclair (coupelle ouverte)	Dépend de la classe > 230 °C
Perte de masse par chauffage (max)	0,5 - 1 %
Densité	> 0,95, typiquement >1,0
Solubilité (Trichloroéthylène, toluène ou xylène)	> 99 %
Autres solubilités :	
• Dans l'eau à 20 °C	Insoluble
• Solvants organiques aliphatiques	partiellement
• Disulfure de carbone	soluble
Biodégradabilité	Non facilement dégradable
Pression de vapeur (à T ambiante)	En dessous de la limite de détection

Ces propriétés sont habituellement utilisées pour caractériser les substances chimiques, mais dans le cas des bitumes, d'autres propriétés sont prises en compte. En effet, les liants bitumineux assurant la cohésion de revêtements, les propriétés qui intéressent les utilisateurs sont celles correspondant aux performances attendues pour le revêtement : maniabilité, adhérence, résistance, durabilité, stabilité, etc. [Asphalt Institute - Eurobitume 2011]. Le point de ramollissement et la pénétrabilité sont les deux grandeurs principalement utilisées pour caractériser les bitumes et liants bitumineux. Le point de ramollissement, déterminé par la méthode bille et anneau défini dans la norme EN 1427 [AFNOR 2018], correspond à la température à laquelle le bitume change de consistance dans des conditions normalisées. La

pénétrabilité, déterminée par le test de pénétrabilité à l'aiguille défini dans la norme EN 1426 [AFNOR 2018], permet d'évaluer la consistance d'un bitume. Plus la pénétrabilité est faible, plus le bitume est dur et plus elle est élevée, plus le bitume est mou [ANSES 2013].

## **2.2 - Composition chimique des bitumes**

Les bitumes sont composés essentiellement de molécules organiques. Ils contiennent 79 à 88 % de carbone, 7 à 13 % d'hydrogène, 2 à 8 % d'oxygène et de faibles quantités de soufre et d'azote [ACGIH 2011, Gasthauer 2008, Speight 1992, ANSES 2013]. La composition chimique des bitumes (nature et teneur des molécules organiques les constituant) et leurs propriétés dépendent des pétroles bruts utilisés et des procédés de fabrication. Actuellement, il est techniquement complexe d'identifier et de quantifier tous les composés contenus dans les bitumes. Il est cependant possible d'identifier les principales familles de molécules constituant les bitumes, qui sont les hydrocarbures aliphatiques (majoritaires), les alcanes cycliques (naphténiques), les hydrocarbures aromatiques (dont HAP), et les composés hétérocycliques azotés, oxygénés et soufrés. Les composés azotés prédominants sont des pyrroles, indoles et carbazoles. Les composés oxygénés apparaissant sont des furanes, phénols et acides carboxyliques/naphténiques. Le composé soufré prédominant est le thiophène. Parmi les métaux, le vanadium, le nickel et le calcium apparaissent comme les composés majoritaires [ANSES 2013].

## **2.3 - Fumées de bitumes**

Solide à température ambiante, le bitume nécessite généralement d'être chauffé pour pouvoir être utilisé. Le chauffage du bitume entraîne l'émission de fumées de bitumes, comprenant des vapeurs (dont les COV), des particules en suspension dans l'air et des gaz (dont H<sub>2</sub>S). D'après une étude menée en 1988, plus de 99 % de composés aliphatiques et moins de 1% de

composés aromatiques sont présents dans les fumées de bitumes oxydés [Niemeier 1988]. En 2000, le NIOSH a classé les composés contenus dans les fumées de bitumes en plusieurs catégories : hydrocarbures purs (alcanes, alcènes, benzènes, indanes, indènes, naphthalènes, biphényles, fluorènes, anthracènes, pyrènes, chrysènes, etc) et composés contenant de l'oxygène (benzofuranes, acétophénonnes, fluorénonnes, dihydroindénonnes, etc), du soufre (benzothiophènes, hydroxybenzèthiols, etc) et de l'azote (carbazoles) [NIOSH 2000, ANSES 2013].

Différentes méthodes de prélèvement des fumées de bitumes ont été mises au point, dont la caractérisation de la fraction soluble dans le benzène (BSF) [NIOSH 2000] ou celle de la fraction organique totale (particulaire et gazeuse). Par le passé, un indice représentant les matières particulaires totales (TPM) était utilisé pour évaluer l'exposition aux fumées de bitumes. L'analyse de cet indice se faisait par pesée (méthode gravimétrique) et était comparée à la VLEP définie par l'ACGIH de  $5 \text{ mg/m}^3$ .

En France, l'INRS a développé récemment une méthode de quantification globale de la matière organique composant les fumées de bitumes : la méthode Métropol M-2. Cette méthode mesure l'exposition à tous les hydrocarbures présents dans l'atmosphère, exprimée en  $\text{mg/m}^3$ , sans spécification des différents agents chimiques. Elle présente l'avantage d'évaluer l'exposition globale aux fumées de bitumes, mais les effets sanitaires ne peuvent pas être associés directement à la valeur obtenue [INRS 2017]. Une valeur technique de  $1,6 \text{ mg/m}^3$  a été recommandée par l'INRS (percentile 90 issu de 304 mesures atmosphériques réalisées sur 45 chantiers d'application d'enrobés bitumineux). Aucune valeur technique n'est en revanche préconisée pour les chantiers d'étanchéité.

## **Chapitre 3 - Utilisation des bitumes dans le secteur de l'étanchéité de bâtiments**

### **3.1 - Chiffres de l'étanchéité**

En 2016, la consommation annuelle de bitumes en France se situait autour de 2,2 millions de tonnes et moins de 7 % était utilisé dans le secteur de l'étanchéité de bâtiments [Eurobitume 2016]. La surface annuelle étanchée est de 22 millions de mètres carrés environ [CSFE 2018]. Le secteur de l'étanchéité comprend 7 000 à 8 000 personnes [ANSES 2013].

### **3.2 - Étanchéité de bâtiments : définitions**

#### **3.2.1 - Étanchéité**

Le terme étanchéité désigne tout ouvrage ayant pour objet de rendre étanche une paroi : toiture-terrasse, mur enterré, etc., et le résultat d'un tel ouvrage [De Vigan 1992].

#### **3.2.2 - Toitures-terrasses et ouvrages d'étanchéité de toitures-terrasses**

Une toiture-terrasse (figure 1) est un ouvrage d'allure horizontale (pente au plus égale à 5%) destiné à couvrir un bâtiment [Siplast 2018, AFNOR 2004].

**Figure 1 - Toiture-terrasse**

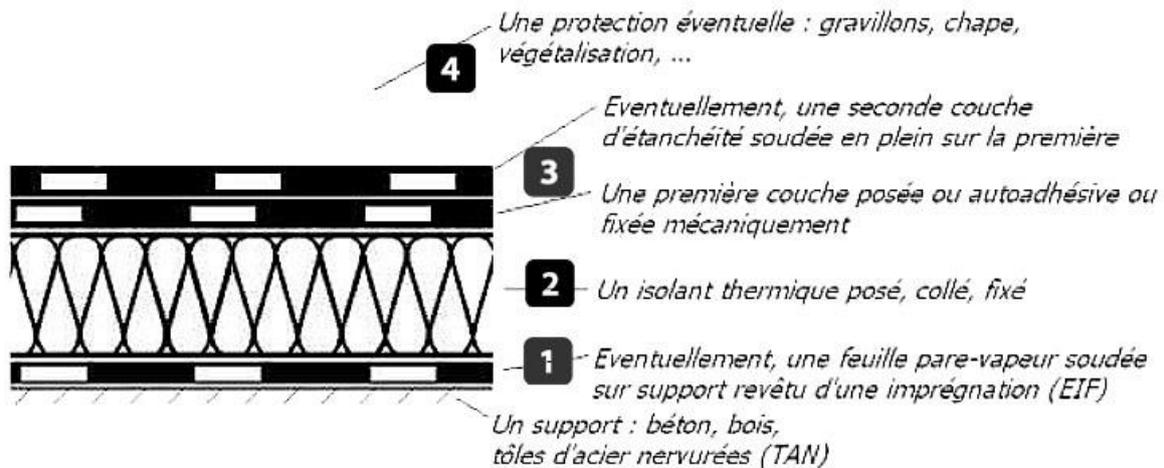


Les toitures-terrasses sont classées en fonction de leur destination. Elles sont :

- Inaccessibles quand elles ne reçoivent qu'une circulation réduite à l'entretien normal des ouvrages d'étanchéité et d'appareils ou installations nécessitant des interventions peu fréquentes (de l'ordre de 1 à 2 par an) ;
- Techniques quand elles reçoivent une circulation due à la présence d'appareils ou d'installations nécessitant des interventions fréquentes (plus de 2 par an pour entretien);
- Accessibles aux piétons quand elles reçoivent une circulation piétonne éventuellement assortie d'un séjour ;
- Accessibles aux véhicules quand elles reçoivent une circulation et/ou un stationnement de véhicules ;
- Jardin quand elles reçoivent une végétation intensive (gazon, plantations) [CSFE - FFB 2009].

La pose des ouvrages d'étanchéité ne peut commencer qu'après achèvement complet du gros œuvre des parties courantes et des ouvrages particuliers (reliefs, acrotères (muret situé en bordure de toiture, dans le prolongement des murs de la façade), etc.) [AFNOR 2004].

**Figure 2 - Ouvrage d'étanchéité de toiture-terrasse [ANSES 2013]**



Les ouvrages d'étanchéité de toitures-terrasses comportent (figure 2) :

1. éventuellement un pare-vapeur (figure 3) : écran de protection contre la migration de la vapeur d'eau, placé sous l'isolation thermique ;
2. éventuellement une isolation thermique (figure 3) : ouvrage constitué par une ou plusieurs couches de panneaux isolants, destiné à réduire les échanges thermiques entre l'intérieur et l'extérieur des bâtiments ;
3. un revêtement d'étanchéité (figure 4) : ouvrage continu constitué d'une ou plusieurs couches de matériaux, destiné à assurer l'étanchéité à l'eau tant en partie courante que sur les ouvrages particuliers.
  - Sur les parties courantes (surface principale de l'étanchéité), le revêtement d'étanchéité est appelé « revêtement »

- Sur les reliefs, le revêtement d'étanchéité est appelé « relevé »
  - Sur les retombées, le revêtement d'étanchéité est appelé « retombée » ;
4. éventuellement une protection lourde : elle peut être meuble (lit de gravillons) ou dure (béton, dalles, pavés, etc.) ;
  5. des ouvrages particuliers qui comprennent relevés, retombées, joints de dilatation, etc. [CSFE - FFB 2009, AFNOR 2004].

Le support de l'étanchéité est l'élément de la construction sur lequel est appliqué directement le revêtement d'étanchéité. Il peut être constitué par l'élément porteur, c'est-à-dire la partie supérieure résistante du gros œuvre de la toiture qui peut être en maçonnerie, tôles d'acier nervurées ou bois et panneaux dérivés du bois, mais également par l'isolation thermique ou l'ancienne étanchéité [CSFE - FFB 2009].

**Figure 3 - Pare-vapeur et isolation thermique**



**Figure 4 - Première couche du revêtement d'étanchéité**



### **3.2.3 - Murs enterrés et ouvrages d'étanchéité de murs enterrés**

Les murs enterrés (figure 5) correspondent à la partie enterrée des murs de soubassement.

**Figure 5 - Mur enterré**



Ils peuvent être classés en 3 catégories : murs bordant des locaux où aucune trace d'humidité n'est acceptée sur sa face intérieure (locaux habitables en sous-sol) – catégorie 1 ; murs bordant des locaux où des infiltrations limitées peuvent être acceptées (chaufferies, garage, caves) – catégorie 2 ; et murs ne devant assurer qu'une résistance mécanique (murs de vides sanitaires et murs périphériques de terre-plein) – catégorie 3. Les ouvrages d'étanchéité de murs enterrés de catégorie 1 comportent un revêtement d'étanchéité et une protection [AFNOR 2008].

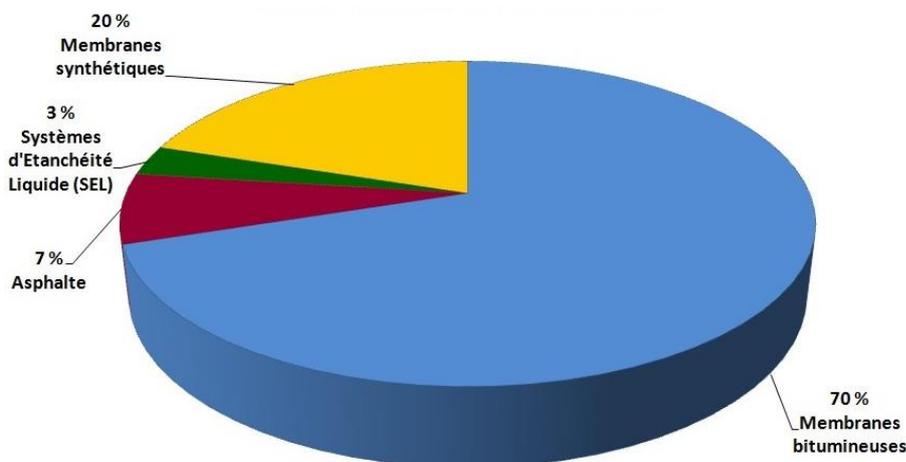
### 3.2.4 - Revêtement d'étanchéité

Le revêtement d'étanchéité est constitué d'une ou plusieurs couches de matériaux, ces derniers étant mis en œuvre selon des procédures précises.

A l'heure actuelle, les matériaux utilisés dans le secteur de l'étanchéité (figure 6) peuvent se présenter :

- Sous forme de feuilles préfabriquées : feuilles bitumineuses (70%) ou synthétiques (20%) ;
- Sous forme liquide : asphalte (7%), système d'étanchéité liquide (3%) [CSFE 2018].

**Figure 6 - Matériaux utilisés dans le secteur de l'étanchéité [CSFE 2018]**



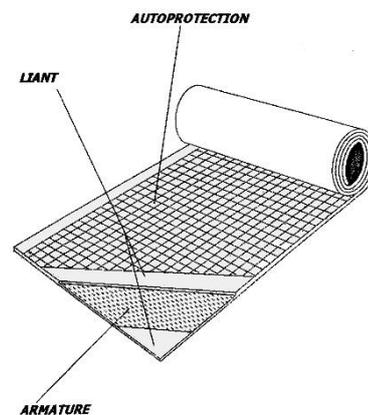
Dans la suite de ce travail, seuls les revêtements d'étanchéité réalisés à partir de feuilles bitumineuses seront décrits.

### 3.3 - Matériaux d'étanchéité à base de bitumes

#### 3.3.1 - Feuilles bitumineuses

Les feuilles bitumineuses (figure 7) sont constituées d'un liant bitumineux, qui assure l'étanchéité de la feuille, et d'une armature, support du liant apportant les performances mécaniques à la feuille. Cette armature peut être minérale (voile ou toile de verre), organique (intissé polyester), composite ou métallique. Les feuilles possèdent des parements en surface et en sous-face, qui dépendent de la destination et du mode de pose de la feuille. Les faces peuvent comprendre un traitement anti-adhérent (film plastique plein ou perforé, sable, grès, papier kraft, granulés minéraux, parements pelables protégeant temporairement les sous-faces auto-adhésives). Certaines comprennent une autoprotection (granulés minéraux, paillettes d'ardoise, feuilles métalliques) [CSFE - FFB 2009]. Les feuilles bitumineuses servent à réaliser les revêtements d'étanchéité [Siplast 2018].

Figure 7 - Feuilles bitumineuses [CSFE - FFB 2009]



Actuellement, les feuilles bitumineuses les plus répandues en France sont à base de bitumes modifiés par élastomère SBS. Par le passé, elles étaient constituées de bitumes oxydés ou de goudrons. Les feuilles bitumineuses sont conditionnées sous forme de rouleaux (généralement de 1 mètre de large et de 5 à 20 mètres de long).

### **3.3.2 - Enduits d'imprégnation à froid (EIF)**

Les enduits d'imprégnation à froid (figure 8) sont soit une solution de bitume dilué dans un solvant, soit une émulsion bitumineuse (gouttelettes de bitumes dispersées dans un milieu aqueux et stabilisées par un émulsifiant tensioactif) [CSFE - FFB 2009].

**Figure 8 - Bidon d'enduit d'imprégnation à froid**



Utilisés comme primaire d'accrochage, ils sont étalés sur support sec à la raclette, au rouleau, pinceau ou à la brosse (figure 9) et permettent aux feuilles bitumineuses d'adhérer à la plupart des supports sur lesquels elles sont appliquées [Siplast 2018, CSFE - FFB 2009].

**Figure 9 - Application d'enduit d'imprégnation à froid à la raclette (partie courante toiture-terrasse)**



Actuellement, les enduits d'imprégnation à froid les plus répandus sont à base de bitumes modifiés. Par le passé, ils pouvaient être à base de bitumes oxydés.

### **3.3.3 - Enduits d'application à chaud (EAC)**

Les enduits d'application à chaud sont constitués de bitume oxydé et obtenus par la fonte de pains de bitumes solides (figure 10) dans un fondoir (figure 11). Ils servent au collage de feuilles d'étanchéité sur leur support ou sur d'autres feuilles [Siplast 2018]. Depuis mars 2012, les pains de bitumes ne sont plus mis à disposition par les fabricants français de matériaux d'étanchéité [ANSES 2013].

**Figure 10 - Pains de bitumes**



**Figure 11 - Fondeur**



### **3.4 - Revêtements d'étanchéité réalisés à partir de feuilles bitumineuses**

#### **3.4.1 - Revêtements monocouches et bicouches**

Un revêtement monocouche n'est composé que d'une seule couche de feuilles alors qu'un revêtement bicouche est composé de deux couches de feuilles bitumineuses [Siplast 2018].

#### **3.4.2 - Mode de pose des revêtements d'étanchéité**

On parle de revêtement d'étanchéité en système indépendant lorsque le revêtement n'est pas lié à son support, en système adhérent lorsque le revêtement est lié de manière continue à son support et en système semi-indépendant lorsque le revêtement est lié de manière discontinue à son support. Le choix du système de pose dépend du support, de la destination de la toiture-terrasse et de sa pente [CSFE - FFB 2009].

### **3.4.3 - Techniques d'assemblage des feuilles bitumineuses**

Afin de réaliser un revêtement d'étanchéité continu et étanche, les feuilles bitumineuses doivent être assemblées entre elles. Leur assemblage peut être réalisé selon plusieurs techniques : collage à l'enduit d'application à chaud, soudage au chalumeau ou assemblage par autoadhésivité.

Les feuilles constituant la première couche d'un revêtement en système indépendant reposent sans liaison sur leur support et sont assemblées au niveau des zones de recouvrement de leurs bords longitudinaux et transversaux par soudage au chalumeau, collage à l'enduit d'application à chaud ou assemblage par autoadhésivité. En revanche, les feuilles constituant la première couche d'un revêtement en système adhérent sont liées à leur support sur toute leur surface, par soudage au chalumeau, collage à l'enduit d'application à chaud ou assemblage par autoadhésivité. Dans le cas de revêtements bicouches, la deuxième couche est soudée au chalumeau ou collée à l'enduit d'application à chaud sur la première [CSFE - FFB 2009].

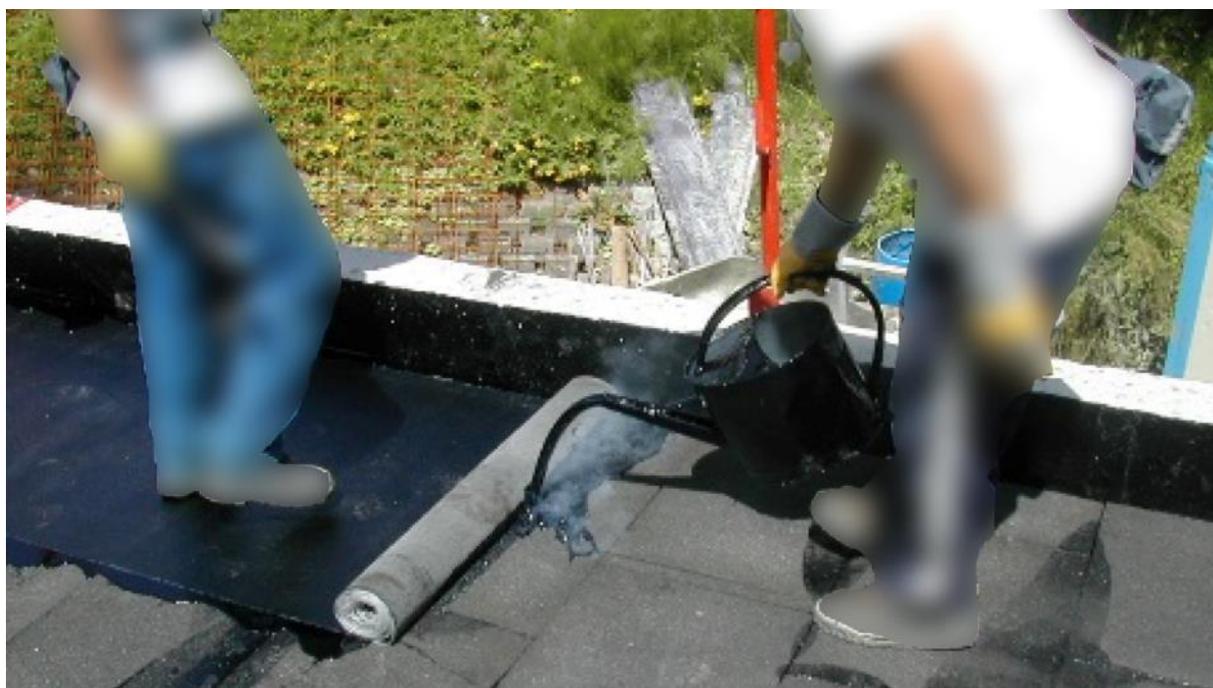
#### **▪ Collage à l'enduit d'application à chaud**

L'enduit d'application à chaud servant au collage des feuilles bitumineuses se trouve initialement sous forme de pains de bitumes solides. Une fois les pains de bitumes fondus dans un fondoir à une température de 190 à 250°C, le bitume est extrait avec un seau ou un arrosoir (figure 12) et transporté jusqu'au lieu d'application. La feuille bitumineuse est déroulée et le bitume liquide versé (figure 13) et étalé avec un riflard. Une épaisseur d'un millimètre est suffisante pour le collage [CSFE - FFB 2009]. Cette technique est en voie de disparition [ANSES 2013].

**Figure 12 - Remplissage des arrosoirs**



**Figure 13 - Collage à l'enduit d'application à chaud**



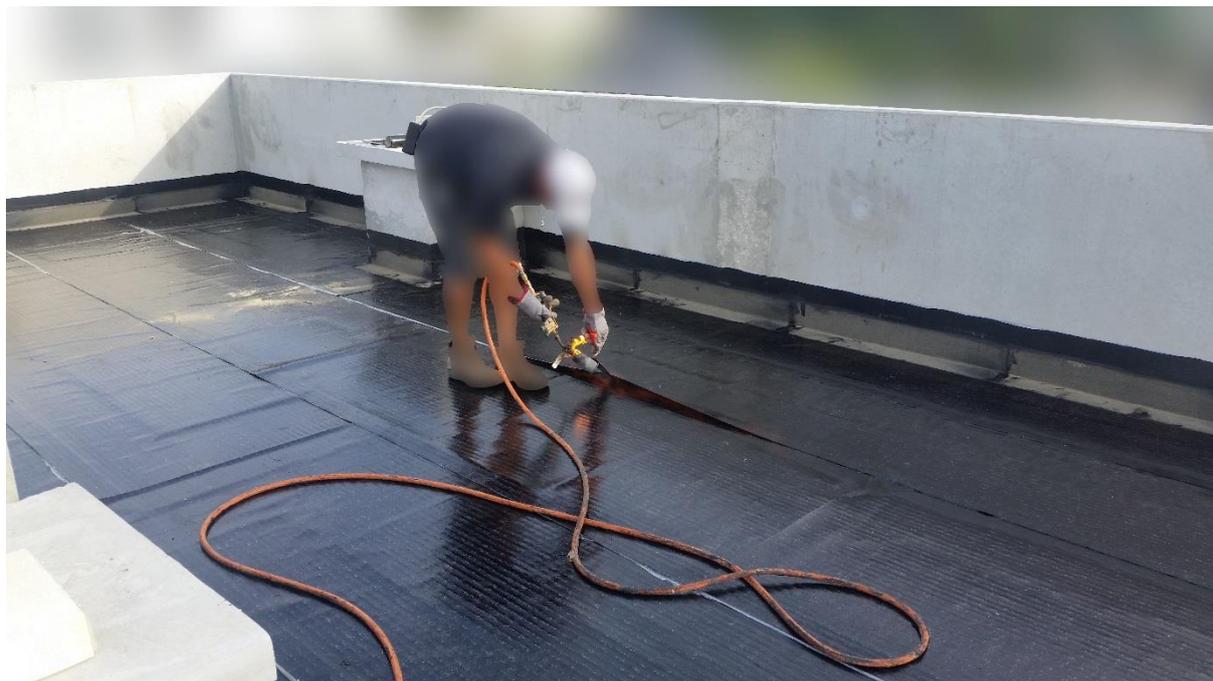
- **Soudage au chalumeau (figures 14, 15, 16 et 17)**

Les chalumeaux utilisés sont adaptés pour les travaux d'étanchéité. La flamme du chalumeau fait disparaître l'élément anti-adhérent de la feuille et permet au liant bitumineux d'atteindre sa température de soudage. La puissance, la direction et la distance de la flamme doivent être adaptées à la nature du support et de la feuille à souder [CSFE - FFB 2009]. La température de la face chauffée de la feuille se situe entre 150 et 180°C tandis que la température de la face non chauffée et au cœur de la feuille est de 80°C [ANSES 2013]. Actuellement, le soudage au chalumeau est la technique la plus utilisée.

**Figure 14 - Soudage au chalumeau sur toute la surface de la feuille (2<sup>ème</sup> couche, partie courante toiture-terrasse)**



**Figure 15 - Soudage au chalumeau exclusivement au niveau des zones de recouvrement des feuilles (1<sup>ère</sup> couche, partie courante toiture-terrasse)**



**Figure 16 - Soudage au chalumeau sur toute la surface de la feuille (1<sup>ère</sup> couche, mur enterré)**



**Figure 17 - Soudage au chalumeau sur toute la surface de la feuille (relevés toiture-terrasse)**

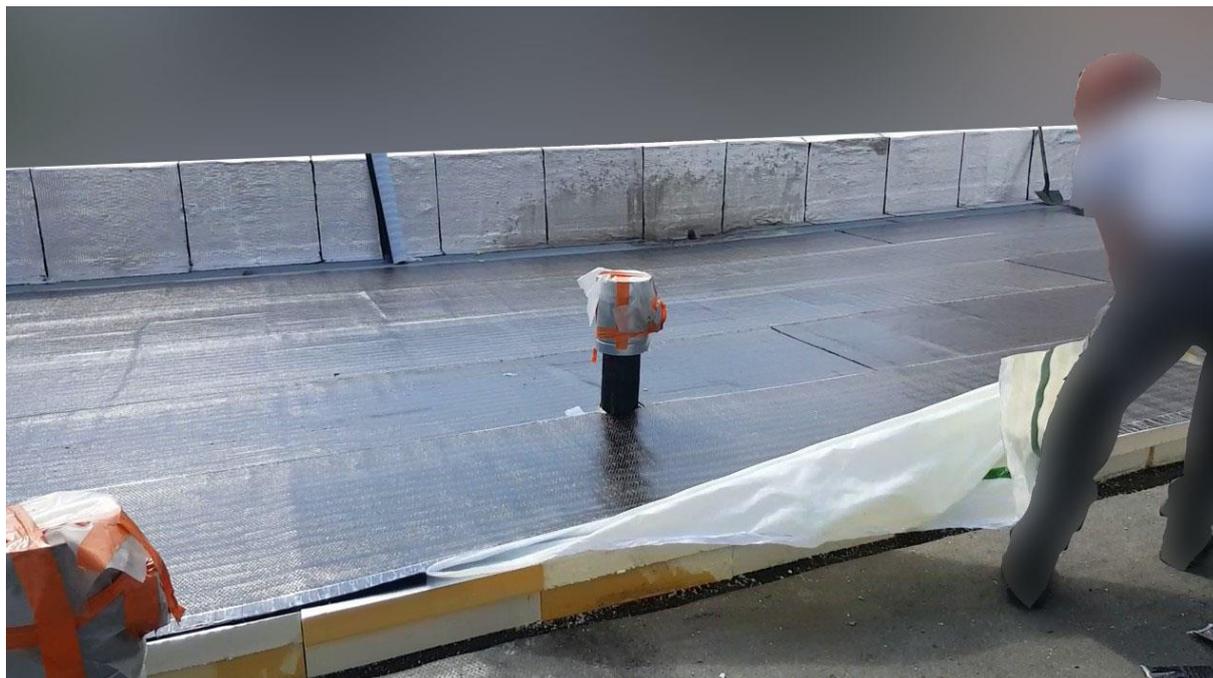


- **Assemblage par autoadhésivité (figure 18)**

Les feuilles pouvant être assemblées par autoadhésivité sont constituées d'un liant bitumineux spécifique (adhésif à froid ou à chaud) soit uniquement sur leurs bords, soit en sous-face. Ce liant est protégé par un film ou papier siliconé avant mise en oeuvre. Pour l'application de feuilles auto-adhésives à froid, la température doit être au-dessus de 5°C. Il est à noter qu'en cas de revêtement monocouche en système adhérent, les feuilles doivent en complément être assemblées au niveau des zones de recouvrement de leurs bords longitudinaux et transversaux par soudage au chalumeau. En cas de revêtement monocouche en système indépendant, l'assemblage des feuilles par autoadhésivité au niveau des zones de recouvrement de leurs bords longitudinaux et transversaux doit être complété par le soudage au chalumeau d'une bande de feuille bitumineuse [CSFE - FFB 2009].

Les feuilles auto-adhésives sont de plus en plus utilisées [ANSES 2013].

**Figure 18 - Assemblage par autoadhésivité, retrait du film de protection (1ère couche, partie courante toiture-terrasse)**



L'évolution des produits et des techniques d'application des années 1980 à nos jours est représentée dans le tableau 2 ci-dessous [ANSES, 2013].

**Tableau 2 - Evolution des produits et techniques d'application [ANSES 2013]**

	Principales techniques		
1980	50% Bitumes Oxydés collés à l'EAC	50% Bitumes Polymères collés à l'EAC	
1985	75% Bitumes Polymères collés à l'EAC	25% Bitumes Polymères soudés	
1990	40% Bitumes Polymères collés à l'EAC	60% Bitumes Polymères soudés	
2000	10% Bitumes Polymères collés à l'EAC	85% Bitumes Polymères soudés	5% autoadhésif
2010	85% Bitumes Polymères soudés	15% autoadhésifs	

### **3.5 - Le métier d'étancheur : description de l'activité et repérage des sources d'exposition aux HAP**

Les équipes intervenant pour des travaux d'étanchéité se composent généralement de 2 à 5 étancheurs. L'activité comprend la réalisation d'ouvrages d'étanchéité au niveau de bâtiments neufs, mais également la dépose mécanique d'anciens ouvrages d'étanchéité dans le cadre de travaux de réhabilitation (figure 19). Les chantiers se déroulant la plupart du temps en hauteur (toitures-terrasses, terrasses, balcons), des protections anti-chutes doivent être mises en place. Le chantier est approvisionné en matériel (bouteilles de gaz propane, chalumeaux, voire fondoir) et matériaux (rouleaux bitumineux, isolants, voire pains de bitumes, etc.). Des aides à la manutention peuvent être utilisées, mais la manutention manuelle reste fréquente. La réalisation des ouvrages d'étanchéité ne peut se faire qu'au niveau de surfaces propres et sèches. Une préparation préalable du support doit donc être effectuée : balayage, évacuation d'eau stagnante, séchage. Dans le cas de travaux de réhabilitation, l'ancien complexe d'étanchéité est déposé mécaniquement (découpeur thermique, décapeur pneumatique) et évacué. Une fois le support prêt, les différents matériaux constituant l'ouvrage d'étanchéité sont appliqués et mis en œuvre [Forsapre 2014].

Les étancheurs sont exposés aux bitumes et fumées de bitumes lors du soudage de feuilles bitumineuses au chalumeau, qui représenterait au maximum 30 % du temps de travail, mais également lors de l'application d'enduit d'imprégnation à froid. Ils sont par ailleurs exposés aux composés contenus dans les goudrons lors de la réfection d'anciens revêtements [ANSES 2013].

**Figure 19 - Dépose mécanique d'un ancien revêtement d'étanchéité**



## **Chapitre 4 - HAP contenus dans les bitumes et toxicologie**

Les HAP, bien que présents en faible quantité dans les bitumes et fumées de bitumes, ont été particulièrement étudiés du fait de la toxicité de certains composés de cette famille.

### **4.1 - HAP présents dans les bitumes et fumées de bitumes**

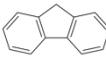
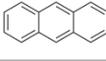
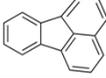
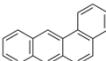
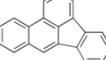
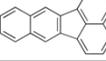
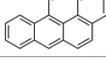
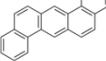
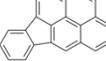
Les HAP forment une famille de plus d'une centaine de composés chimiques. Ce sont des composés organiques comprenant au moins deux cycles aromatiques condensés. Ils se forment lors de la pyrolyse de matières organiques contenant du carbone et de l'hydrogène et sont présents en quantités variables dans la houille, le pétrole et leurs produits de distillation : huiles anthracéniques, goudrons et brais de houille, noirs de carbone, créosotes, bitumes [Baud 2017, Testud 2012]. Les HAP sont présents en faible quantité dans les bitumes (de l'ordre de quelques dizaines de ppm). En revanche, la teneur en HAP des goudrons est de 1 000 à 10 000 fois plus élevée [Machado 1993].

Dans l'atmosphère, les HAP sont présents sous différentes formes en fonction de leur masse moléculaire et de leur nombre de cycles :

- Forme gazeuse : HAP de faible masse moléculaire, soit 2 à 3 cycles. Ils sont les plus solubles et les plus volatils ;
- Forme particulaire : HAP de masse moléculaire élevée, soit 4 à 6 cycles. Ils ont la capacité de sorption la plus forte [INERIS 2005].

L'US EPA a défini dans les années 1970 16 HAP prioritaires, posant des problèmes environnementaux du fait de leur toxicité, et de ce fait très étudiés [Nisse 2010]. Ils sont présentés dans le tableau 3.

**Tableau 3 - 16 HAP de l'US EPA [Nisse 2010, IARC 2010]**

HAP	N° CAS	Formule chimique	Nombre de cycles	Structure chimique	Forme	Tension de vapeur (pa)
Naphtalène	91-20-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2		Gazeux	6,5 E+0
Acénaphtylène	208-96-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	3		Gazeux	3,9 E+0
Acénaphène	83-32-9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	3		Gazeux	2,7 E+0
Fluorène	86-73-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	3		Gazeux	1,7 E+0
Phénanthrène	85-01-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3		Gazeux	9,1 E-2
Anthracène	120-12-7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3		Gazeux	2,7 E-2
Fluoranthène	206-44-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4		Gazeux et Particulaire	8 E-4
Pyrène	129-00-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4		Gazeux et Particulaire	9,2 E-5
Benzo(a)anthracène	56-55-3	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	4		Particulaire	6,7 E-7
Chrysène	218-01-9	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	4		Particulaire	8,4 E-5
Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5		Particulaire	6,7 E-5
Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5		Particulaire	6,7 E-5
Benzo(a)pyrène	50-32-8	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5		Particulaire	6,7 E-5
Dibenzo(a,h)anthracène	53-70-3	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	5		Particulaire	1,3 E-8
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	193-39-5	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	6		Particulaire	1,3 E-8
Benzo(g,h,i)pérylène	191-24-2	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	6		Particulaire	1,3 E-8

Les HAP sont solides à température ambiante. Ils ont un point de fusion et un point d'ébullition élevés. Les propriétés des HAP qui régissent leur transport et leur répartition dans l'environnement sont :

- La solubilité dans l'eau, qui est très faible ;

- La tension de vapeur ;
- Le coefficient de partage octanol/eau ( $K_{ow}$ ), qui est élevé. Il indique la propension des HAP à pénétrer et se stocker dans les lipides ;
- Le coefficient de partage avec le carbone organique ( $K_{oc}$ ), qui indique la propension des HAP à se lier à la matière organique du sol ou sédiment ;
- La constante de Henry ( $H_i$ ), qui mesure la solubilité d'un gaz dans un solvant liquide avec lequel ce gaz est en contact [IARC 2010, INERIS 2005].

Du fait de leur caractère hydrophobe, liposoluble et volatil, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les matières organiques. En général, les HAP gazeux persistent moins d'un jour dans l'air ambiant. En revanche, les HAP particuliers peuvent persister pendant des semaines et être transportés sur de longues distances dans l'atmosphère [Atkinson 2003].

## **4.2 - Métabolisme des HAP**

### **4.2.1 - Absorption**

Très lipophiles, les HAP pénètrent assez facilement dans les organismes vivants. Bien que peu volatils, ils peuvent être absorbés par voie respiratoire lorsqu'ils sont adsorbés sur des particules aéroportées ou présents dans des fumées. Ils sont également absorbés par voie cutanée lors du contact direct avec les produits contenant des HAP ou avec les vêtements souillés et lors du contact indirect par dépôt des émissions de produits sur la peau. Enfin, ils peuvent être absorbés par voie digestive (ingestion de produits par le contact main-bouche, ingestion d'aliments contaminés) [Baud 2017]. En milieu professionnel, la principale voie d'exposition est respiratoire [INRS 2018] mais la voie cutanée peut être conséquente dans de nombreuses activités notamment chez les étancheurs [Mc Clean 2007].

#### **4.2.2 - Distribution et accumulation**

Une fois absorbés, les HAP sont distribués au niveau de tous les tissus et organes. C'est dans le foie, le rein et les tissus adipeux que les concentrations les plus fortes sont retrouvées. Il n'y a pas d'accumulation significative [Testud 2012].

#### **4.2.3 - Métabolisation**

Les HAP sont principalement biotransformés au niveau du foie, mais peuvent l'être aussi dans la plupart des tissus. Leur métabolisme est complexe. Le composé initial est oxydé par les cytochromes P450 en époxyde puis hydrolysé en diol ou quinone. Ces métabolites hydrolysés sont par la suite conjugués aux sulfates, à l'acide glucuronique ou au glutathion. Pour de nombreux HAP, ce processus de métabolisation conduit à une bioactivation, avec génération de diols époxydes susceptibles de se lier à l'ADN et de former des adduits [Lauwerys 2007]. Concernant le BaP, il existe 3 voies principales d'activation métabolique expliquant sa génotoxicité : voie toxique du BPDE, du radical cation et de l'o-quinone. La formation des adduits de l'ADN du BaP provient principalement de la voie de formation du BPDE, métabolite ultime du BaP. Il s'agit d'un diol-époxyde capable de se lier à l'ADN et formant majoritairement des adduits stables sur les groupements exocycliques de la 2'-désoxyguanosine et de la 2'-désoxyadénosine [Barbeau 2013].

#### **4.2.4 - Excrétion**

Les métabolites et leurs conjugués sont principalement éliminés dans la bile puis les selles, mais aussi dans les urines. L'élimination est variable selon la voie d'absorption. Elle se fait principalement dans les fécès après ingestion (80-90%) et dans les urines (15-20%) après absorption cutanée et/ou digestive, mais des différences existent en fonction des HAP. La cinétique d'élimination est variable en fonction des HAP. Elle est rapide pour les métabolites

des HAP gazeux. Le maximum d'excrétion du 1-OHP intervient environ 3 heures après exposition par voie respiratoire, mais seulement 10 à 15 heures après exposition par voie cutanée. Le maximum d'excrétion du 3-OHBaP se fait en moyenne 16 heures après la fin de l'exposition et semble moins influencé par la voie d'absorption [INRS 2018].

### **4.3 - Effets sur la santé**

#### **4.3.1 - Classification des HAP par le CIRC et l'UE**

Les problèmes sanitaires majeurs liés à l'exposition aux HAP concernent leur cancérogénicité.

En 2010, le CIRC a réévalué les effets cancérogènes des HAP. Quinze HAP ont été classés cancérogènes certains (groupe 1), probablement cancérogènes (groupe 2A) ou peut-être cancérogènes (groupe 2B) pour l'être humain. Les autres HAP évalués ont été définis comme inclassables (groupe 3). Seul le BaP est classé agent cancérogène certain pour l'homme [IARC 2010]. L'UE a également classé plusieurs HAP en tant que substances dont le potentiel cancérogène pour l'être humain est supposé (Groupe 1B) ou suspecté (groupe 2), mais aucun n'a été classé cancérogène avéré (groupe 1A). Le BaP est classé dans le groupe 1B. Le tableau 3 synthétise les classifications CIRC et UE des 16 HAP de l'US EPA.

**Tableau 4 - Classification CIRC et UE des 16 HAP de l'US EPA**

HAP	Nombre de cycles	Classification CIRC	Classification UE
<b>Naphtalène</b>	2	2B	2
<b>Acénaphthylène</b>	3	NC	NC
<b>Acénaphène</b>	3	3	NC
<b>Fluorène</b>	3	3	NC
<b>Phénanthrène</b>	3	3	NC
<b>Anthracène</b>	3	3	NC
<b>Fluoranthène</b>	4	3	NC
<b>Pyrène</b>	4	3	NC
<b>Benzo(a)anthracène</b>	4	2B	1B
<b>Chrysène</b>	4	2B	1B
<b>Benzo(b)fluoranthène</b>	5	2B	1B
<b>Benzo(k)fluoranthène</b>	5	2B	1B
<b>Benzo(a)pyrène</b>	5	1	1B
<b>Dibenzo(a,h)anthracène</b>	5	2A	1B
<b>Indéno(1,2,3-cd)pyrène</b>	6	2B	2
<b>Benzo(ghi)pérylène</b>	6	3	NC

Classification CIRC - 1 : Cancérogène certain pour l'homme, 2A : Probablement cancérogène pour l'homme, 2B : Peut-être cancérogène pour l'homme, 3 : Inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme, 4 : Probablement pas cancérogène pour l'homme.

Classification UE – Cancérogénicité - 1A : Substances dont le potentiel cancérogène pour l'être humain est avéré, 1B : Substances dont le potentiel cancérogène pour l'être humain est supposé, 2 : Substances suspectées d'être cancérogènes pour l'homme.

NC : non concerné

#### **4.3.2 - Effets aigus et chroniques liés à l'exposition aux matériaux bitumineux et leurs émissions**

- Toxicité aiguë [ANSES 2013]

Le contact avec des matériaux bitumineux chauffés peut entraîner des brûlures thermiques.

L'exposition aux produits bitumineux et leurs émissions pourrait déclencher une dermatite de contact irritative, pouvant se compliquer de dermatite allergique de contact.

Plusieurs études ont rapporté des symptômes d'irritation oculaire et/ou respiratoire chez les professionnels exposés aux émissions de bitumes [Burstyn 2002, Tepper 2006, Norseth 1991,

Randem 2004, Raulf-Heimsoth 2007]. Tepper et al. (2006) ont mis en évidence une augmentation des symptômes d'irritation associée à une exposition supérieure à 0.5 mg/m<sup>3</sup> en particules totales.

- Toxicité chronique [ANSES 2013]

Hansen (1991) et Randem et al. (2003) ont mis en évidence une surmortalité non significative par affections respiratoires non cancéreuses chez les travailleurs exposés aux produits bitumineux. Une étude de cohorte multicentrique européenne a montré une association significative entre l'exposition au BaP (indice d'exposition cumulée estimé) et le risque de mortalité par pathologie respiratoire, mais n'a pas mis en évidence d'association significative entre l'exposition aux émissions de bitumes (indice d'exposition cumulée estimé ou concentration atmosphérique) et risque de mortalité par pathologie respiratoire non maligne [Burstyn 2003]. Les experts du groupe de travail de l'ANSES ont estimé dans le rapport d'expertise collective de 2013 que l'exposition chronique aux émissions de produits bitumineux peut se traduire par une augmentation du risque de développer un asthme ou une BPCO. Des associations possibles entre la survenue de troubles cardiovasculaires et l'exposition aux émissions de bitumes ont été recherchées dans plusieurs études épidémiologiques [Randem 2003, Burstyn 2005, Toren 2007, Tompa 2007]. Burstyn et al. (2005) ont mis en évidence un risque de mortalité par cardiopathie ischémique significativement augmenté avec l'exposition moyenne au BaP, mais du fait de la complexité des expositions, ceci doit être confirmé par d'autres études.

- Cancérogénicité [IARC 2013, Rhomberg 2015]

Il y a peu de preuves de la cancérogénicité pour l'homme de l'exposition aux bitumes et leurs émissions lors de travaux de revêtements de toitures. L'exposition aux bitumes oxydés et

leurs émissions lors des travaux d'étanchéité a cependant été classée probablement cancérogène pour l'homme (groupe 2A) [IARC 2013].

### Cancer du poumon

Une méta analyse publiée en 1994 et incluant notamment 4 études de cohorte [Hammond 1976, Menck 1976, Engholm 1991, Hrubec 1992] et 3 études cas témoins [Zahm 1989, Schoenberg 1987, Morabla 1992] indique un excès de risque significatif de cancer du poumon chez les étancheurs (meta-risk ratio = 1.8, IC95 [1,5-2,1]) [Paternen 1994]. D'autres études de cohorte [Pukkala 1995, Milham 1997, Stern 2000] et cas-témoins [Richiardi 2004] ont été publiées après 1994. Une augmentation significative du risque de cancer du poumon chez les étancheurs a été mise en évidence dans l'étude de Milham (1997) portant sur une population de l'Etat de Washington (PMR = 1,20, p <0.01) et dans une étude de Stern et al. (2000) portant sur des travailleurs membres de l'UURWAW (United Union of Roofers, Waterproofers and Allied Workers) (PMR = 1,39, IC95 [1,31-1,48]). L'étude de cohorte européenne publiée en 2003 n'a en revanche pas trouvé d'excès de risque de cancer du poumon chez les étancheurs (SMR = 1,33, IC95 [0,73-2,23]) [Boffetta 2003].

En plus d'être exposés aux bitumes, les étancheurs peuvent ou ont pu être exposés aux goudrons. Avant les années 1970, les revêtements d'étanchéité étaient en effet constitués de matériaux à base de goudrons, et l'exposition à ces matériaux est toujours d'actualité lors de la dépose d'anciens revêtements. Cette exposition professionnelle au brai de goudron de houille durant les travaux de revêtement de toitures a été classée cancérogène pour l'homme (groupe 1) par le CIRC [IARC 2010]. D'après le groupe d'experts du CIRC, il semble peu probable que l'excès de risque de cancer du poumon chez les étancheurs soit uniquement lié à l'exposition aux goudrons, mais ceci ne peut être exclu [IARC 2013].

### Cancer de la vessie

Plusieurs études épidémiologiques [Hammond 1976, Milham 1997, Stern 2000, Kogevinas 2003] ont recherché un excès de risque de cancer de la vessie chez les étancheurs. Leurs résultats sont divergents. D'après le groupe d'experts du CIRC, il n'est pas possible de conclure à un excès de risque de cancers de la vessie chez les étancheurs [IARC, 2013].

### Cancer des voies aéro-digestives supérieures

Plusieurs études de cohorte [Hammond 1976, Milham 1997, Stern 2000] ont montré des risques accrus de cancer des voies aéro-digestives supérieures (cavité buccale, pharynx, larynx et œsophage) chez les étancheurs mais le groupe d'experts du CIRC indique que des facteurs de confusion tels que le tabac, l'alcool ou d'autres expositions professionnelles ne peuvent être exclus.

Plus généralement, les étancheurs peuvent avoir d'autres expositions contribuant aux risques cancérogènes, tels que l'exposition solaire (UV), les matériaux contenant des dérivés de goudrons ou de l'amiante, la fumée de cigarette, les gaz d'échappement diesel, etc. Les évaluations de risque conduites chez les étancheurs manipulant des bitumes oxydés aboutissent à des estimations de niveau de risque modéré de cancer ( $10^{-4}$ ), hormis pour les cancers cutanés dont les niveaux estimés sont supérieurs ( $10^{-3}$ ) [Rhomberg 2015].

#### **4.4 - Évaluation des expositions professionnelles aux matériaux bitumineux et leurs émissions par l'analyse des HAP**

Afin d'évaluer les niveaux d'exposition des travailleurs aux bitumes et fumées de bitumes, deux méthodes peuvent être utilisées : l'une globale, tenant compte de la quantité de fumées totales, et l'autre spécifique, tenant compte des composés individualisés. Ces deux méthodes étant complémentaires, il est recommandé de les utiliser simultanément [ANSES 2013].

L'étude de Rhomberg et al. concernant l'exposition des étancheurs aux fumées de bitumes oxydés (built-up roofing asphalt) a montré que l'évaluation de la toxicité et des risques basée sur les mélanges est préférable à celle basée sur les composés individualisés [Rhomberg 2015].

Les HAP, bien que minoritaires dans les fumées de bitumes, mais considérés comme représentatifs du risque cancérigène de ces mélanges, sont fréquemment mesurés. La partie 4.4 de ce travail concerne l'analyse des HAP (méthode spécifique).

##### **4.4.1 - Métrologie atmosphérique, indicateurs atmosphériques d'exposition et valeurs de référence en milieu professionnel**

La métrologie atmosphérique permet de déterminer la composition chimique du mélange atmosphérique, d'identifier les sources d'exposition, mais aussi d'évaluer l'efficacité des moyens de protection collective [Maître 2010]. Les méthodes de prélèvements atmosphériques et les méthodes d'analyse des HAP seront décrites dans la deuxième partie de ce travail.

Certains auteurs utilisent la méthode NIOSH 5506, qui comprend l'analyse de 17 HAP. D'autres analysent les 16 HAP de l'US EPA et d'autres encore uniquement le BaP du fait de sa cancérigénicité avérée pour l'Homme. La concentration de chaque HAP analysé ou la somme des HAP (gazeux, particuliers, totaux, cancérigènes) peuvent être utilisés pour

décrire l'exposition [Maître 2013]. Le BaP dispose d'une VLEP, qui varie selon les pays. En France, il existe une valeur limite recommandée par la CNAMTS de  $150 \text{ ng/m}^3$ , pour une exposition de 8 heures. Le naphthalène dispose également d'une VLEP de  $50 \text{ mg/m}^3$ , mais celle-ci est non adaptée car ancienne (1983) et définie pour une émission de naphthalène.

#### **4.4.2 - Surveillance biologique de l'exposition, indicateurs biologiques d'exposition et valeurs de référence en milieu professionnel**

La surveillance biologique des expositions professionnelles est complémentaire de la métrologie atmosphérique. Elle prend en compte l'ensemble des voies d'absorption, les facteurs propres à chaque individu, et permet d'évaluer l'efficacité des équipements de protection individuels [Maître 2010]. Concernant les HAP, la surveillance se fait principalement avec des biomarqueurs d'exposition (dose interne et dose efficace).

Différents biomarqueurs urinaires de dose interne sont utilisés :

- 1-hydroxypyrene urinaire (1-OHP)

Le 1-OHP est le métabolite urinaire du pyrène, HAP non cancérigène présent en quantité importante parmi les HAP gazeux et particulaires. C'est le biomarqueur le plus utilisé pour la surveillance biologique de l'exposition aux HAP depuis les années 1980. Il est considéré comme un bon marqueur de l'exposition aux mélanges d'HAP [ACGIH 2017]. Il ne représente qu'un faible pourcentage du pyrène total éliminé, mais correspond à une fraction constante de ce total [Vu Duc 1998]. Le maximum d'excrétion du 1-OHP intervient environ 3 heures après exposition par voie respiratoire, et 10 à 15 heures après exposition par voie cutanée [INRS 2018]. Par conséquent, lorsque l'exposition respiratoire prédomine, le taux de 1-OHP en fin de poste (FP) est plus élevé qu'au début de poste (DP) suivant, et la différence

entre FP et DP reflète l'absorption respiratoire sur la journée de travail. En revanche, lorsque l'exposition cutanée prédomine, le taux de 1-OHP en DP peut être similaire voire plus élevé qu'en FP s'il y a déjà eu exposition lors de la journée de travail précédente [Maître 2013].

En se rapportant à une semaine de travail, les moments de prélèvements recommandés sont en DS-DP pour évaluer le bruit de fond lié à l'exposition environnementale, en FS-FP pour évaluer l'accumulation lors de la semaine de travail, voire le lendemain matin (FS-FP+16 heures) en cas d'exposition cutanée.

Le 1-OHP est présent dans les urines en quantité de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  et sa quantification, développée par Jongeneelen (1987 et 1988), est facile à mettre en œuvre. Il est exprimé en  $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine afin de prendre en compte la dilution urinaire. Il a été démontré que ce mode de correction par la créatinine était pertinent dans le cas du 1-OHP [Viau 2004].

En France, il n'existe pas de VBI pour le milieu de travail pour le 1-OHP [Maître 2010]. L'ACGIH a proposé une valeur de  $2,5 \mu\text{g/L}$  ( $1,8 \mu\text{g/g}$  de créatinine) en FS-FP, à ajuster sur le ration pyrène/BaP spécifique du mélange de HAP sur le lieu de travail [ACGIH 2017]. La valeur de  $1 \mu\text{mol/mol}$  de créatinine est considérée dans d'autres études comme la valeur maximale sans effet génotoxique [Jongeneelen 2014].

- 3-hydroxybenzo(a)pyrène urinaire ( 3-OHBaP)

Le 3-OHBaP est le métabolite urinaire de détoxification du BaP, seul HAP classé cancérigène certain (groupe 1) par le CIRC. C'est le biomarqueur le plus représentatif des HAP cancérigènes. Moins de 1 % du BaP est éliminé sous forme de 3-OHBaP. Le maximum d'excrétion du 3-OHBaP intervient en moyenne 16 heures après la fin de l'exposition, quelle que soit la voie d'absorption [INRS 2018].

Le moment de prélèvement recommandé par l'INRS est en DP du deuxième jour d'exposition, pour évaluer l'imprégnation due à l'exposition de la veille et en DS-DP pour

évaluer le bruit de fond [INRS 2018]. Le prélèvement de début de dernier poste de travail permet d'évaluer l'exposition de la semaine et l'éventuelle accumulation.

Le 3-OHBaP est présent dans les urines en très faibles quantités, de l'ordre du ng/L et sa quantification, mise au point au début des années 2000 [Gendre 2002], est plus complexe que celle du 1-OHP. Une méthode analytique sensible et plus simple a été mise au point en 2011 grâce au développement des techniques analytiques [Barbeau 2011].

Le 3-OHBaP est exprimé en nmol/mol de créatinine afin de prendre en compte la dilution urinaire. Ce mode de correction par la créatinine est équivalent à celui par la densité urinaire [Barbeau 2014].

Dans le cas de niveaux d'exposition faibles, les concentrations urinaires de 3-OHBaP sont souvent inférieures à la limite de détection des méthodes analytiques. Le 3-OHBaP est donc un biomarqueur peu pertinent dans ces situations [Maître 2013].

En France, une valeur seuil a été proposée par l'INRS de 0,35 nmol/mol de créatinine (0,83 ng/g de créatinine) en DP au deuxième jour pour une exposition au BaP à 150 ng/m<sup>3</sup> [Lafontaine 2004 et 2008]. La valeur seuil proposée pour le DP du cinquième jour, de 0,40 nmol/mol de créatinine (0,95 ng/g de créatinine) tient compte d'une accumulation éventuelle au cours de la semaine [INRS 2018]. L'ACGIH propose le dosage de 3-OHBaP en FS-FP, sans indication de valeur chiffrée. Dans une population non professionnellement exposée, les niveaux de 3-OHBaP sont généralement inférieurs à 0,1 nmol/mol de créatinine (< 0,3 ng/L) [ACGIH 2017].

- TétrahydroBaP urinaire (7,8,9,10-tétrahydro du BaP)

Le TétrahydroBaP est issu de l'hydrolyse spontanée du BPDE. C'est donc un biomarqueur intéressant car il représente la voie de toxification du BaP [Barbeau 2014]. Son analyse fait intervenir des méthodes de dosage complexes, les niveaux urinaires étant environ 10 000 fois

plus faibles que ceux du 1-OHP [Wu 2002]. Ce marqueur a pour l'instant été extrêmement peu étudié chez l'Homme, hormis dans quelques travaux récents [Barbeau 2018].

- Autres métabolites urinaires des HAP

Les HAP gazeux étant très majoritaires par rapport aux HAP particulaires dans les fumées de bitumes, leurs métabolites urinaires sont souvent utilisés. Parmi eux, les 1- et 2-naphtols, métabolites du naphthalène, sont souvent analysés car très abondants. La concentration totale des 1-2-naphtols urinaires a été proposée par l'ACGIH comme biomarqueur de l'exposition au naphthalène en fin de poste mais, du fait de l'absence de corrélation établie avec la concentration atmosphérique de naphthalène, il n'y a pas de valeur chiffrée [Nikolova-Pavageau 2018]. Les 1-2-3-9-fluorénols (métabolites du fluorène) et les 1-2-3-4-9-phénanthrols (métabolites du phénanthrène) sont également utilisés dans de nombreuses études biométriologiques. Bien que moins abondants que les naphtols, ils sont détectables chez des sujets non exposés professionnellement, pouvant donc être utiles pour évaluer les expositions faibles aux HAP gazeux [Nikolova-Pavageau 2018]. Des VBI sont disponibles en population générale [CDC 2015 et 2017], mais il n'en existe pas pour le milieu de travail.

Parmi les biomarqueurs de dose efficace se trouvent les adduits à l'ADN. Le dosage de ces adduits peut se faire au niveau des tissus, cellules, mais également au niveau salivaire, sanguin et urinaire. Ces biomarqueurs sont néanmoins très peu utilisés en pratique courante en raison de leur difficulté d'interprétation, de la forte variabilité inter-individuelle et des problèmes éthiques que ce type d'analyse peuvent poser.

## Partie II - Article

### EXPOSITION PROFESSIONNELLE AUX HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES LORS DE L'ÉTANCHÉITÉ DE BÂTIMENTS : DÉTERMINANTS DE L'EXPOSITION ET RECOMMANDATIONS DE PRÉVENTION

Renaud PERSOONS<sup>1,3</sup>, Laure ROSEAU<sup>1,2</sup>, Claire HOGRAINDLEUR<sup>1</sup>, Sarah  
MONTLEVIER<sup>1</sup>, Marie MARQUES<sup>3</sup>, Gabriel OTTONI<sup>4</sup>, Vincent BONNETERRE<sup>2,3</sup>, Anne  
MAITRE<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Toxicologie Professionnelle et Environnementale, Service de Biochimie,  
Biologie Moléculaire, Toxicologie Environnementale, Institut de Biologie et Pathologie, CHU  
Grenoble Alpes

<sup>2</sup> Centre de consultations de pathologies professionnelles (CCPP), Service de Médecine et  
Santé au Travail, CHU Grenoble Alpes

<sup>3</sup> Equipe EPSP, Environnement et Prédiction de la Santé des Populations, Laboratoire TIMC  
IMAG, UMR CNRS 5525, Faculté de Médecine, Université Grenoble Alpes

<sup>4</sup> AST 74 - Secteur BTP, Annecy

## **RÉSUMÉ**

**Introduction :** Les étancheurs sont exposés aux HAP lors de l'application de nouveaux revêtements d'étanchéité (bitumes) et du rabotage d'anciens revêtements (goudrons). L'objectif de ce travail était de mesurer les expositions actuelles aux HAP des étancheurs mais aussi de les comparer aux données collectées sur une quinzaine d'années, afin de mettre en évidence les facteurs déterminants des niveaux d'exposition et d'en dégager des recommandations de prévention.

**Matériel et méthode :** Une surveillance des expositions a été réalisée lors de plusieurs campagnes entre 2004 et 2017. Les métrologies incluait à la fois des prélèvements atmosphériques individuels (17 HAP) et/ou une surveillance biologique (analyse des métabolites urinaires du pyrène (1-OHP), Benzo(a)Pyrène (3-OHBaP et TétrahydroBaP), naphthalène (1- et 2-naphtols), fluorène (1-2-3-9-fluorénols) et phénanthrène (1-2-3-4-9-phénanthrols)). 73 étancheurs de 23 chantiers ont été suivis et répartis en 3 groupes : soudage de feuilles bitumineuses au chalumeau (groupe « bitumes polymères »), collage de feuilles bitumineuses à l'enduit d'application à chaud (groupe « bitumes oxydés ») et rabotage d'anciens revêtements en brai de houille (groupe « dérivés de goudrons »). Les techniques utilisées, produits manipulés et conditions d'exposition ont été systématiquement recueillis.

**Résultats :** 28 prélèvements atmosphériques individuels et 240 prélèvements urinaires ont été analysés. Les métrologies atmosphériques ont mis en évidence une forte prédominance des HAP gazeux par rapport aux HAP particuliers. Les concentrations les plus importantes ont été observées dans le groupe pratiquant du rabotage d'anciens revêtements en brai de houille. Les résultats biologiques étaient cohérents avec les niveaux atmosphériques, indiquant une prédominance des métabolites des HAP à 2-3 cycles aromatiques sur ceux à 4-6 cycles (dont BaP). Les concentrations des étancheurs étaient significativement plus élevées que celles de témoins. Le 1-hydroxypyrene, 3-fluorénol et 2-phénanthrol apparaissaient comme les

biomarqueurs les mieux corrélés à l'exposition et les moins influencés par le tabagisme. Les naphthols, bien que majoritaires, étaient en revanche non corrélés à l'exposition et fortement influencés par le tabagisme. Les niveaux de 3-OHBaP étaient fréquemment indétectables pour les expositions aux bitumes, mais atteignaient jusqu'à 0,5 nmol/mol de créatinine lors du rabotage.

**Conclusion** : Alors que les expositions actuelles aux HAP sont faibles lors de l'application de revêtements d'étanchéité bitumineux, elles restent potentiellement importantes lors du rabotage d'anciens revêtements contenant des dérivés de goudrons qui reste une pratique courante. Les biomarqueurs d'exposition les plus pertinents dans ce contexte sont le 1-hydroxypyrene, les fluorénols et phénanthrols, mais pas les naphthols. Les métabolites du BaP (3-hydroxybenzo(a)Pyrène ou TétrahydroBaP) ne sont recommandés que lors d'exposition à des dérivés de goudrons.

## **ABSTRACT**

**Introduction** : Roofers are exposed to PAHs as they apply new roofing membranes (bitumens) and plane older roofing membranes (coal tars). The purpose of this study was to assess the current PAH exposure rates roofers face, as well as to compare them to data collected over a 15-year period of time, in order to highlight the determining factors of exposure levels and thence draw prevention recommendations.

**Materials and methods** : Exposures have been monitored during several campaigns between 2004 and 2017. Metrologies included both individual air samplings (17 PAHs) and/or a biological monitoring (analysis of the urinary metabolites of the pyrene (1-OHP), Benzo(a)pyrene (3-OHBaP and TetraolBaP), naphthalene (1- and 2-naphtols), fluorene (1-2-3-9-fluorenols) and phenanthrene (1-2-3-4-9-phenanthrols)). 73 roofers taken from 23 work sites were divided into 3 groups : bitumen sheet flame welding (“polymer-modified bitumens” group), bitumen sheet pasting with a hot bitumen binder (“oxidised bitumens” group) and planing of older coal-tar pitch roofing membranes (“tar-derived substances” group). The techniques that were used, the products that were handled and the exposure conditions have been systematically collected.

**Results** : 28 individual air samples and 240 urinary samples have been analysed. The air metrologies have highlighted a heavy predominance of gaseous PAHs in comparison to the particulate PAHs. The most significant concentration rates were observed in the group planing older coal-tar pitch roofing membranes. The biological results were consistent with the air levels and showed that 2-3 aromatic cycles PAHs were predominant in comparison to the 4-6-cycle PAHs (including BaP). The roofers’ concentrations were significantly higher than those of control group. 1-hydroxypyrene, 3-fluorenol and 2-phenanthrol were the biomarkers best correlated with exposure and the least influenced by smoking. Naphtols, although they were majoritary, conversely appeared as non-correlated to the exposure and heavily influenced by

smoking. The 3-OHBaP rates were frequently undetectable for bitumen exposure but went as high as 0,5 nmol/mol creatinine during planing operations.

**Conclusion** : Whilst the current PAH exposure are low when applying bituminous roofing membranes, they remain potentially significant when workers plane older roofing membranes that contain coal tar-derived substances, which remains a common operation. The most relevant exposure biomarkers in this instance are 1-hydroxypyrene, fluorenols and phenanthrols, though not naphthols. BaP metabolites (3-hydroxybenzo(a)Pyrene or BaPTetraol) are only advised in the case of exposure to coal tar-derived substances.

## **INTRODUCTION**

Les travaux d'étanchéité consistent à appliquer des revêtements sur les bâtiments (toitures-terrasses, murs enterrés) afin de les mettre « hors d'eau ». Pour assurer la cohésion de ces revêtements, des goudrons issus de la distillation de la houille ont été utilisés comme liants jusque dans les années 1970, mais ils ont progressivement été remplacés par des produits bitumineux issus du raffinage du pétrole [ANSES 2013]. En fonction du pétrole brut d'origine et du procédé de fabrication employé, différents types de bitumes aux propriétés spécifiques sont obtenus. Les bitumes oxydés, obtenus en soufflant de l'air à travers les bitumes de distillation directe et les bitumes modifiés, obtenus par l'ajout de polymères de type SBS (Styrène-Butadiène-Styrène) aux bitumes de distillation directe [Asphalt Institute - Eurobitume 2011], sont les principaux rencontrés dans le secteur de l'étanchéité.

Au cours des cinquante dernières années, les produits d'étanchéité ainsi que les techniques d'application utilisées ont beaucoup évolué. Dans les années 1980, les enduits d'application à chaud, composés de bitumes oxydés fillerisés et obtenus en faisant fondre des pains de bitumes dans un fondoir à des températures de 220 +/- 30°C servaient au collage de feuilles bitumineuses à base de bitumes oxydés ou polymères [Siplast 2018]. Conditionnées en rouleaux, ces feuilles étaient collées au fur et à mesure de leur déroulement par l'enduit d'application à chaud répandu à l'aide d'un arrosoir. Durant les années 1980 à 2000, ce procédé a été remplacé par le soudage au chalumeau de feuilles à base de bitumes polymères, avec des températures d'application autour de 150-180°C. L'utilisation de feuilles auto-adhésives ne nécessitant pas de chauffage pour leur application s'est développée dans les années 2000 [ANSES 2013].

En 2016, la consommation annuelle de bitumes en France se situait autour de 2,2 millions de tonnes et moins de 7% était utilisé dans le secteur de l'étanchéité de bâtiments [Eurobitume

2016]. Actuellement, 70 % des revêtements d'étanchéité sont réalisés à partir de feuilles bitumineuses, 20 % à partir de membranes synthétiques, 7 % à partir d'asphalte et 3 % sont des systèmes d'étanchéité liquide. La surface annuelle étanchée est de 22 millions de mètres carrés environ [CSFE 2018]. 85% des feuilles bitumineuses sont à base de bitumes polymères et sont soudées au chalumeau, tandis que 15 % sont auto-adhésives. Les feuilles à bases de bitumes oxydés et le collage des feuilles bitumineuses à l'EAC ne sont pratiquement plus utilisés [ANSES 2013].

Le secteur de l'étanchéité comprend 7 000 à 8 000 personnes en France [ANSES 2013]. Les étancheurs qui appliquent de nouveaux revêtements d'étanchéité au niveau de bâtiments neufs peuvent être amenés, en cas de réhabilitation, à réaliser préalablement la dépose mécanique d'anciens revêtements pouvant contenir des goudrons [Forsapre 2014]. En plus de l'exposition aux fumées de bitumes lors du soudage au chalumeau des feuilles bitumineuses, les travailleurs peuvent être exposés aux composés contenus dans les goudrons lors de la dépose d'anciens revêtements. L'exposition se fait par voie respiratoire (inhalation des fumées) mais aussi cutanée (contact direct avec les produits ou indirect par dépôt des produits émis sur la peau ou les vêtements) et digestive (ingestion de produits par le contact main-bouche) [IARC 2013].

L'exposition professionnelle au brai de goudron de houille durant les travaux de revêtement des routes et toitures a été classée cancérogène pour l'homme (groupe 1) par le CIRC, les principaux organes cibles étant les poumons et la vessie [IARC 2010]. En revanche, il y a peu de preuves de la cancérogénicité pour l'homme de l'exposition aux bitumes et leurs émissions lors de travaux de revêtement de toitures. Seule l'exposition aux bitumes oxydés et leurs émissions a été classée probablement cancérogène pour l'homme (groupe 2A) [IARC 2013].

Les bitumes sont des mélanges complexes. Les principales familles de molécules les constituants sont les hydrocarbures aliphatiques, cycliques et aromatiques, et les composés

hétérocycliques azotés, oxygénés et soufrés [ANSES 2013]. Les HAP sont présents en faibles quantités dans les bitumes (de l'ordre de quelques dizaines de ppm) alors que ces quantités sont 1 000 à 10 000 fois plus importantes dans les goudrons [Brandt 1985]. 16 HAP ont été définis comme polluants prioritaires par l'US EPA car considérés comme représentatifs du risque cancérigène. Parmi les 8 HAP classés cancérigènes certains, probables ou possibles par le CIRC, seul le BaP est classé cancérigène certain pour l'homme (groupe 1) [IARC 2010]. Dans les fumées de bitumes, les HAP gazeux sont néanmoins nettement plus abondants que les composés particulaires [Fostinelli 2018] et représentent donc les composés majoritaires.

Les travaux visant à évaluer les expositions professionnelles des étancheurs aux bitumes, goudrons et à leurs émissions sont généralement centrés sur les HAP. Toutefois, les données de la littérature relatives aux niveaux d'exposition professionnelle aux HAP sont peu nombreuses dans le secteur de l'étanchéité de bâtiments [Herbert 1990, Wolff 1989, Hicks 1995, Mc Clean 2007, Toraason 2001, Cavallari 2012]. Ces études sont pour la plupart basées sur des métrologies atmosphériques [Cavallari 2012] et non sur une surveillance biologique malgré une exposition cutanée potentiellement importante aux HAP des travailleurs de ce secteur [McClellan 2007].

L'objectif de la présente étude était par conséquent de mesurer les expositions actuelles aux HAP gazeux et particulaires des étancheurs, par une surveillance atmosphérique et biologique prenant en compte l'ensemble des voies d'absorption, mais aussi de les comparer aux données collectées sur une quinzaine d'années. L'objectif associé était de mettre en évidence les facteurs déterminants des niveaux d'exposition afin d'en dégager des recommandations de prévention.

## **MATÉRIEL ET MÉTHODE**

### **Population**

Le recrutement des étancheurs s'est échelonné entre 2004 et 2017 au cours de différentes études menées par l'équipe de Médecine et Santé au Travail du CHU Grenoble Alpes (France). Les sujets inclus dans l'étude devaient être de préférence non-fumeurs. La population étudiée comprenait 73 travailleurs (72 hommes et une femme) de 15 entreprises du secteur de l'étanchéité de bâtiments exposés aux bitumes, goudrons et à leurs émissions lors de la mise en œuvre de revêtements d'étanchéité ou lors de la dépose d'anciens revêtements d'étanchéité. 23 chantiers ont été étudiés : 3 en 2004, 1 en 2011, 6 en 2012 et 13 en 2017. Les sujets ont été répartis en 3 groupes d'exposition : soudage de feuilles bitumineuses au chalumeau (groupe « bitumes polymères ») (n=48 sujets / 2 chantiers en 2004, 5 en 2012 et 13 en 2017), collage de feuilles bitumineuses à l'enduit d'application à chaud (groupe « bitumes oxydés ») (n=7 sujets / 1 chantier en 2004 et 1 en 2012) et rabotage de revêtements en brai de houille (groupe « dérivés de goudrons ») (n=23 sujets / 1 chantier en 2011 et 1 en 2017). Certains sujets ont participé à plusieurs chantiers inclus dans l'étude. Les travailleurs étaient âgés de 22 à 64 ans (médiane = 40 ans), 56 % étaient non-fumeurs (n=41), 38 % fumeurs (n=28) et le statut tabagique était inconnu pour 4 sujets. 87% des sujets du groupe « dérivés de goudrons » portait un masque respiratoire, 100% dans le groupe « bitumes oxydés » mais seulement 33% dans le groupe « bitumes polymères » (100% lors des campagnes de 2004 et 2012 mais 0% lors de la campagne 2017). Les masques respiratoires utilisés étaient des masques à ventilation mécanique avec filtres P3 dans le groupe « dérivés de goudrons », et des demi-masques à ventilation libre avec filtres P2 +/- cartouche ABEK dans les autres groupes. Tous les sujets de l'étude portaient des gants de protection (gants de manutention le plus souvent, ponctuellement complétés d'une première paire en nitrile ou latex).

Le chantier de 2011 consistait en le rabotage d'anciens revêtements de toitures en brai de houille amianté en zone confinée, avec aspiration des émissions à la source. Sur un des chantiers de 2017, 2 activités différentes ont eu lieu dans la même journée : rabotage d'un revêtement en brai de houille en zone non-confinée le matin et soudage de feuilles bitumineuses au chalumeau l'après-midi. Sur les 13 chantiers de 2017, une étude plus spécifique a été réalisée comparant la mise en œuvre des revêtements d'étanchéité sur des toitures-terrasses (10 chantiers) et sur des murs enterrés (3 chantiers). Préalablement au soudage, les étancheurs appliquaient fréquemment des enduits d'imprégnation à froid à la raclette, au rouleau ou à la brosse sur le gros œuvre. Ces enduits servaient de primaire d'accrochage pour les feuilles bitumineuses et étaient soit une solution de bitume dilué dans un solvant, soit une émulsion bitumineuse. Lors du soudage des feuilles bitumineuses sur les parties courantes (surface principale de l'étanchéité) des toitures-terrasses, les étancheurs étaient à une distance d'un à 2 mètres du chalumeau et des membranes bitumineuses. En revanche, lors du soudage des feuilles bitumineuses sur les relevés (reliefs de l'étanchéité) des toitures-terrasses ou sur les murs enterrés, ils étaient plus proches des fumées émises.

107 sujets témoins non exposés professionnellement aux HAP ont également été inclus dans l'étude au titre de groupe contrôle.

### **Météorologie atmosphérique**

Des prélèvements atmosphériques individuels, conformes aux exigences de la norme AFNOR NF X43-294, ont été réalisés lors de journées non pluvieuses par les IPRP des services de santé au travail ou par l'équipe du laboratoire du CHU Grenoble Alpes. Les étancheurs étaient équipés d'une pompe portative autonome à compensation automatique de perte de charge reliée par un tuyau flexible à deux supports de prélèvements placés en série (cassette opaque contenant un filtre en fibres de quartz pour les HAP particuliers et tube contenant un

adsorbant de type XAD-2 pour les HAP gazeux). Le débit des pompes était réglé autour de 1 000 mL/min en début de prélèvement et contrôlé à l'aide d'un débitmètre en fin de prélèvement. Si la variation de débit entre le début et la fin du prélèvement était supérieure à 5%, le prélèvement n'était pas analysé. Les prélèvements étaient centrés sur les tâches exposant aux HAP (soudage au chalumeau, collage à l'enduit d'application à chaud, rabotage). Les supports de prélèvements étaient conservés au réfrigérateur (2°C à 8°C) et transmis rapidement au laboratoire du CHU Grenoble Alpes pour analyse. Ils étaient accompagnés d'une fiche de renseignements individuelle permettant de définir des groupes d'exposition homogène et d'interpréter les niveaux d'exposition professionnelle. Cette fiche contenait les informations suivantes : identification du sujet (nom, prénom, âge, statut tabagique, poste, équipements de protection individuelle et collective), de l'entreprise et du médecin du travail ; informations sur le chantier (date, lieu, durée, type de chantier, produits et techniques d'application utilisées), les conditions météorologiques (temps, vent, température), les tâches réalisées par l'étancheur et les prélèvements (date, heure, débit d'air). Au laboratoire, les prélèvements étaient congelés à -20°C avant analyse.

Les HAP ont été analysés par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) couplée à une détection par fluorescence, après extraction des supports par des solvants. Sur les prélèvements de 2004 et 2012, 7 HAP gazeux (naphtalène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène gazeux, pyrène gazeux) et 10 HAP particulaires (fluoranthène particulaire, pyrène particulaire, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(ghi)pérylène, indénopyrène) ont été analysés. Sur les prélèvements de 2011, seuls le benzo(a)pyrène et le pyrène particulaire ont été analysés. Sur les prélèvements de 2017, 7 HAP gazeux (précédemment cités) et 12 HAP particulaires (précédemment cités ainsi que le benzo(j)fluoranthène et le benzo(e)pyrène) ont été analysés. Leurs limites de quantification

analytique (LQ) variaient de 0,05 à 0,30 ng/tube pour les HAP gazeux et de 0,05 à 0,20 ng/filtre pour les HAP particulaires. Les résultats étaient exprimés en ng/m<sup>3</sup>.

Les résultats, accompagnés d'un courrier d'interprétation tenant compte du contexte professionnel étaient transmis aux responsables d'entreprise et aux médecins du travail.

### **Surveillance biologique**

Pour les chantiers réalisés en 2004, 2011 et 2012, la stratégie comprenait 3 moments de recueil : début de semaine-début de poste (DS-DP) ou fin de semaine-début de poste (FS-DP), fin de semaine-fin de poste (FS-FP) et fin de semaine-fin de poste + 16 heures (FS-FP+16h). Le 1-hydroxypyrene (1-OHP, métabolite du pyrene non cancérigène) était analysé sur les recueils de DS-DP ou FS-DP et FS-FP. Le 3-hydroxybenzo(a)pyrene (3-OHBP, métabolite de la voie de détoxification du BaP) était quantifié sur le recueil de FS-FP+16h, et, s'il était supérieur à la limite de quantification analytique en FS-FP+16h, également analysé sur le recueil de DS-DP ou FS-DP.

Pour les chantiers réalisés en 2017, la surveillance biologique consistait en 3 prélèvements urinaires recueillis en FS-DP, FS-FP et FS-FP+16h. Les prélèvements de FS-DP ont été réalisés après 1 à 3 jours d'exposition. Les indicateurs biologiques d'exposition analysés sur ces échantillons étaient : le 1-OHP sur tous les recueils, le 3-OHBP sur les recueils de FS-FP+16h, les métabolites des HAP gazeux majoritaires (1- et 2-naphtols, 1- 2- 3- 9-fluorénols, 1- 2- 3- 4- 9-phénanthrols) et le 7,8,9,10-tétraol du benzo(a)pyrene (TétraolBP, métabolite de la voie de métabolisation toxique du BaP) sur les recueils de FS-FP.

Les prélèvements étaient conservés au réfrigérateur (2 à 8°C) et transmis dans les plus brefs délais au laboratoire, accompagnés d'une fiche de renseignements individuelle. Comme dans le cas des prélèvements atmosphériques, cette fiche comprenait, outre les éléments précédemment décrits, les informations relatives aux différents prélèvements urinaires (dates

et heures des prélèvements, activités et équipements de protection les différents jours de la semaine). Au laboratoire, les prélèvements étaient congelés à -20°C avant analyse.

Le 1-OHP et le 3-OHBaP ont été analysés par HPLC avec détection fluorimétrique, après concentration et purification de l'échantillon par un système automatisé off-line pour le 3-OHBaP [Barbeau 2011]. Les métabolites des HAP gazeux ont été analysés par GC avec détection par spectrométrie de masse (GC-MS) après extraction liquide-liquide et dérivatisation [Romanoff 2006]. Le TétrahydroBaP a été analysé par GC avec détection par spectrométrie de masse en mode tandem (GC-MS-MS) après concentration et purification de l'échantillon par un système automatisé off-line et dérivatisation [Barbeau 2017]. Les concentrations ont été rapportées à la créatinine urinaire (dosée par la méthode de Jaffé jusqu'en 2013 puis par méthode enzymatique à partir de 2014) pour corriger les effets de la dilution. Lorsque les créatininuries étaient inférieures à 0,3 gramme / litre ou supérieures à 3 grammes / litre, les résultats ont été exclus de l'étude. Les limites de quantification analytique (LQ) étaient respectivement de 0,02 µg/L pour le 1-OHP, de 0,05 ng/L pour le 3-OHBaP, de 0,05 à 0,5 µg/L pour les métabolites des HAP gazeux et de 0,02 ng/L pour le TétrahydroBaP.

Chez les sujets témoins non exposés professionnellement aux HAP, les prélèvements urinaires étaient recueillis le matin et le soir au cours d'une même journée. Le 1-OHP était analysé sur les urines du matin et du soir, le 3-OHBaP sur les urines du matin, les métabolites des HAP gazeux sur les urines du soir. Le TétrahydroBaP plus récemment mis au point a été analysé sur les urines du soir d'un petit échantillon.

### **Interprétation des données et analyses statistiques**

Les résultats des analyses atmosphériques ont été interprétés en fonction des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) ou valeurs recommandées : 150 ng/m<sup>3</sup> pour le BaP (valeur recommandée par la Caisse Nationale d'Assurance Maladie (CNAM)) [INRS 2007],

50 mg/m<sup>3</sup> pour le naphthalène [INRS 2007]. La comparaison est donnée à titre indicatif car la durée des prélèvements atmosphériques s'étendait de 70 à 386 minutes (médiane = 241 minutes soit 4 heures) et ne reflétait donc pas la durée totale du poste de travail.

Les résultats des analyses urinaires ont été interprétés en fonction des valeurs maximales recommandées en milieu professionnel. Les niveaux de 1-hydroxypyrene ont été comparés à la valeur BEI de l'ACGIH de 2,5 µg/L [ACGIH 2017] et à 1 µmol/mol de créatinine, considérée comme la valeur maximale sans effet génotoxique [Jongeneelen 2014]. Ces comparaisons ont été faites en tenant compte (quand l'information était disponible) du ratio des concentrations atmosphériques de pyrène total et de BaP (PyrT/BaP) selon l'équation 1 :

$$\text{Adjusted Recommended Level} = \frac{2,5 \mu\text{g } 1 - \text{OHP}}{\text{liter of urine}} \times \frac{\frac{\text{airborne pyrene measured}}{\text{airborne BaP measured}}}{2,5}$$

*Equation 1 : ajustement de la valeur BEI (ACGIH) basée sur le ratio PyrT / BaP observé sur le lieu de travail*

Les niveaux de 3-OHBaP ont été comparés à la valeur de 0,4 nmol/mol de créatinine, valeur théorique en début de 5<sup>ème</sup> poste de travail à l'issue d'une exposition respiratoire pendant 5 postes de 150 ng/m<sup>3</sup> de BaP [Lafontaine 2004, INRS 2018]. Il n'existe pas à ce jour de valeurs admissibles en milieu professionnel concernant les métabolites des HAP gazeux ni le TétraoBaP, lesquels ont été comparés aux valeurs de référence en population générale issues de l'étude NHANES [CDC 2015] ou de nos témoins.

Les analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel SPSS version 24 (SPSS®). Des statistiques descriptives comprenant la moyenne géométrique (GM), l'écart-type géométrique (GSD), le minimum et le maximum ont été utilisées pour décrire les distributions des concentrations atmosphériques en HAP et biologiques de leurs métabolites.

Concernant les valeurs inférieures à LQ, elles ont été substituées en recourant à une méthode d'imputation unique (LQ/2) lorsqu'elles représentaient moins de 20% des données, ou par une méthode d'imputation multiple (valeur aléatoire entre 0 et la LQ) lorsqu'elles représentaient entre 20 et 50% des données [Pleil 2016]. Quand le pourcentage de valeurs indétectables était supérieur à 50%, les valeurs n'ont pas été remplacées et aucune analyse statistique n'a été réalisée. Les concentrations en HAP atmosphériques et les concentrations des métabolites urinaires des HAP ont été log-transformées afin de normaliser les distributions, avec vérification de distribution log-normale par le test de Kolmogorov-Smirnov. Les comparaisons de moyennes ont été faites par des tests non-paramétriques (Mann-Whitney) pour les échantillons d'effectif inférieur à 30 et par le test-T (Student) pour les effectifs supérieurs ou égaux à 30. Des tests de corrélation bivariée (r de Pearson ou Rho de Spearman) ont été utilisés sur les variables log-transformées, uniquement chez les sujets non-fumeurs. Afin d'identifier les facteurs expliquant la variabilité des concentrations des métabolites urinaires des HAP, des modèles de régressions linéaires multivariés ont été construits avec le logarithme des concentrations (atmosphériques ou urinaires) comme variables dépendantes, selon l'équation 2.

$$\text{Ln}(\gamma_i) = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \chi_i + \xi$$

*Equation 2 : Modèle de régression linéaire multivarié*

$\beta_0$ : Ordonnée à l'origine

$\chi_i$  : Variables explicatives

$\xi$ : Terme d'erreur

## RÉSULTATS

28 prélèvements atmosphériques individuels ont été réalisés : 17 dans le groupe « bitumes polymères », 3 dans le groupe « bitumes oxydés » et 8 dans le groupe « dérivés de goudrons ». Aucune concentration n'était indétectable pour le naphthalène. Seuls le fluoranthène particulaire, le benzo(a)anthracène, le dibenzo(a,h)anthracène et l'indénopyrène présentaient plus de 20% de valeurs inférieures à la LQ (21-40%). La distribution des concentrations atmosphériques en HAP est présentée dans le **tableau 1**. Les concentrations moyennes en HAP gazeux étaient respectivement 7 à 8,5 fois plus élevées dans le groupe « dérivés de goudrons » (3672 ng/m<sup>3</sup>) que dans les groupes « bitumes polymères » (508 ng/m<sup>3</sup>) ou « bitumes oxydés » (431 ng/m<sup>3</sup>) ( $p \leq 0,05$ ). Le naphthalène était le composé majoritaire, représentant en moyenne 83% des HAP gazeux dans le groupe « bitumes polymères » (421 ng/m<sup>3</sup>), 58% dans le groupe « dérivés de goudrons » (2141 ng/m<sup>3</sup>) et 45 % dans le groupe « bitumes oxydés » (193 ng/m<sup>3</sup>). Les niveaux de naphthalène ne représentaient néanmoins que 0,004 % de la VLEP au maximum. Les concentrations de pyrène total étaient nettement plus faibles (1 à 58 ng/m<sup>3</sup> en moyenne), homogènes entre pyrène gazeux et particulaire dans le groupe « bitumes polymères » mais 8 à 15 fois plus abondantes en pyrène particulaire dans les autres groupes. Comme pour le naphthalène, les niveaux de pyrène total étaient significativement plus élevés dans le groupe « dérivés de goudrons » ( $p \leq 0,05$ ). Les concentrations atmosphériques moyennes en HAP particulaires étaient de 8 à 22 fois plus faibles que celles des HAP gazeux qui représentaient donc les composés majoritaires. Les niveaux moyens d'HAP particulaires étaient respectivement 11 à 19 fois plus élevés dans le groupe « dérivés de goudrons » (445 ng/m<sup>3</sup>) que dans les groupes « bitumes oxydés » (40 ng/m<sup>3</sup>) ( $p=0,002$ ) et « bitumes polymères » (23 ng/m<sup>3</sup>) ( $p=0,05$ ). Les niveaux de BaP étaient en moyenne respectivement 1633 à 3265 fois plus élevés dans le groupe « dérivés de goudrons » (751 ng/m<sup>3</sup>) que dans les groupes « bitumes polymères » (0,46 ng/m<sup>3</sup>) et

« bitumes oxydés » ( $0,23 \text{ ng/m}^3$ ) ( $p \leq 0,01$ ). Ces concentrations moyennes représentaient 5 fois la valeur maximale recommandée en milieu professionnel ( $150 \text{ ng/m}^3$ ) dans le groupe « dérivés de goudrons » mais seulement 0,2-0,3 % dans les groupes « bitumes polymères » et « bitumés oxydés ». Les niveaux les plus élevés de BaP étaient mesurés lors du chantier de 2011, avec des concentrations atteignant jusqu'à  $22\,500 \text{ ng/m}^3$  soit 150 fois la valeur maximale recommandée. Les HAP cancérogènes représentaient respectivement 22, 78 et 88 % des HAP particuliers dans les groupes « bitumes polymères », « bitumes oxydés » et « dérivés de goudrons ». Aucune différence significative de concentrations d'HAP particuliers et gazeux n'était observée entre les groupes « bitumes polymères » et « bitumes oxydés », à l'exception du pyrène total retrouvé plus abondant dans le groupe « bitumes oxydés » ( $p=0,02$ ). Le ratio médian pyrène total/BaP était de 6,4 (1,1-175) dans le groupe « bitumes polymères » et de 1,6 (1-8,3) dans le groupe « dérivés de goudrons » (effectif trop faible dans le groupe « bitumes oxydés » pour être représentatif). Aucune influence significative des conditions météorologiques (température, vent) n'a été mise en évidence.

Les niveaux des HAP atmosphériques mesurés dans le groupe « bitumes polymères » lors de la campagne 2017 sont présentés dans la **figure 1**. Les niveaux d'HAP gazeux sont surtout représentés par le naphthalène. Seules les concentrations atmosphériques en phénanthrène et pyrène gazeux étaient significativement plus élevées lors de la mise en œuvre de revêtements d'étanchéité sur des toitures-terrasses que sur des murs enterrés ( $p = 0,005$  et  $0,028$  respectivement). Pour les concentrations atmosphériques en fluorène et BaP, la différence était proche de la significativité ( $0,05 < p < 0,10$ ).

240 prélèvements urinaires ont été collectés : 58 en DS-DP, 36 en FS-DP, 95 en FS-FP, 51 en FS-FP+16h. Après exclusion des créatinines extrêmes et des sous-groupes comportant moins de 2 prélèvements, 55 échantillons de DS-DP, 33 de FS-DP, 83 de FS-FP et 52 de FS-FP+16h

étaient exploitables. Aucune valeur de 1-OHP, 1- et 2-naphtols n'était indétectable. Respectivement 29% des niveaux de 3-OHBaP étaient inférieurs à LQ en DS-DP (majorité d'échantillons du groupe « dérivés de goudrons ») et 65% FS-FP+16h (majorité d'échantillons du groupe « bitumes polymères »). Respectivement 87 et 96 % des niveaux de 4-et 9-phénanthrols étaient inférieurs à LQ en FS-FP. En revanche, moins de 20 % des niveaux de 2-, 3-, 9-fluorénols et 1-phénanthrol et 20 à 50 % des niveaux de 1-fluorénol, 2- et 3- phénanthrols étaient inférieurs à LQ en FS-FP. 7% des niveaux de TétraolBaP étaient inférieurs à LQ en FS-FP.

La distribution des concentrations urinaires des métabolites du pyrène et du BaP est présentée dans le **tableau 2**. Les niveaux de 1-OHP en FS-FP dans le groupe « témoins » et les 3 groupes d'exposition étudiés sont présentés dans la **figure 2**. Seules 2% des concentrations de 1-OHP en FS-FP dépassaient la valeur de 1  $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine dans le groupe « bitumes polymères », alors que cette proportion atteignait 28% dans le groupe « dérivés de goudrons ». Dans le groupe « dérivés de goudrons », il n'y avait pas de différence significative des concentrations de 1-OHP entre fumeurs et non-fumeurs, quel que soit le moment de prélèvement. Dans le groupe « bitumes polymères », les concentrations de 1-OHP étaient significativement supérieures chez les fumeurs que chez les non-fumeurs en FS-FP et FS-FP+16h ( $p < 0,006$ ), cette différence étant proche de la significativité ( $p = 0,12$ ) en DS-DP. Les concentrations de 1-OHP en FS-FP dans les groupes « bitumes polymères » et « bitumes oxydés » étaient significativement supérieures à celles de fin de journée du groupe « témoins », quel que soit le statut tabagique ( $p < 0,03$ ). Ces différences n'étaient pas montrées entre niveaux en FS-DP et niveaux de début de journée chez les témoins. Dans le groupe « dérivés de goudrons », les niveaux étaient significativement supérieurs à ceux du groupe « témoins » aussi bien en FS-FP qu'en DS-DP et quel que soit le statut tabagique ( $p \leq 0,01$ ). Chez les sujets non-fumeurs, les sujets du groupe « dérivés de goudrons » présentaient des

concentrations de 1-OHP en FS-DP, FS-FP et FS-FP+16h significativement plus élevées (MG respectivement 0.34, 0.75 et 0.16  $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) que celles des sujets du groupe « bitumes polymères » (MG respectivement 0.03, 0.04 et 0.02  $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) ( $p < 0,002$ ). Cette différence était proche de la significativité ( $p = 0,14$ ) en DS-DP. Chez les fumeurs, les niveaux de 1-OHP en FS-FP dans le groupe « dérivés de goudrons » étaient significativement plus élevés (MG : 0,58  $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) que dans le groupe « bitumes polymères » (MG : 0,12  $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) ( $p = 0,001$ ). Cette différence était proche de la significativité en DS-DP ( $p = 0,14$ ) et non évaluable en FS-DP du fait d'effectifs insuffisants. Aucune accumulation de 1-OHP pendant la journée de travail n'a été observée dans le groupe « bitumes polymères », avec des concentrations non significativement différentes en FS-FP par rapport à celles de DS-DP ou FS-DP, ce quel que soit le statut tabagique des sujets. En revanche, cette accumulation pendant la journée était objectivée dans le groupe « dérivés de goudrons » ( $p \leq 0,01$ ) quel que soit le statut tabagique.

Chez les sujets non-fumeurs, les concentrations de 1-OHP en FS-FP étaient bien corrélées avec celles des 1- 2- 3-fluorénols ( $r = 0,51$  à  $0,56$ ), 2- 3-phénantrols ( $r = 0,57$  à  $0,71$ ), et 1-OHP en FS-FP+16h ( $r = 0,68$ ). 79% de la variabilité des concentrations de 1-OHP en FS-FP chez les non-fumeurs était expliquée par les niveaux de base de 1-OHP en DS-DP et par l'activité de rabotage de revêtements en brai de houille. Chez ceux ayant fait l'objet d'un prélèvement atmosphérique et urinaire le même jour, 48% de la variabilité était expliquée par les concentrations de pyrène gazeux le jour du prélèvement biologique. Seule 7% de la variabilité des concentrations de 1-OHP en FS-FP était expliquée par le tabagisme dans l'effectif global.

Aucune des concentrations de 3-OHBaP de FS-FP+16h ne dépassait la valeur maximale recommandée de 0,4 nmol/mol de créatinine dans le groupe « bitumes polymères » (maximum : 0,30 nmol/mol de créatinine), alors que 17 % des concentrations la dépassaient dans le groupe « dérivés de goudrons ». Une accumulation du 3-OHBaP pendant la semaine

était observée dans le groupe « dérivés de goudrons », avec des concentrations moyennes 5 fois plus élevées en fin de semaine qu'en début ( $p=0,02$ ). S'agissant du Tétrahydrofluoranthracène (mesuré uniquement en 2017 dans le groupe « bitumes polymères »), aucune différence significative n'était observée entre les concentrations en FS-FP en fonction du statut tabagique. Les concentrations moyennes étaient de 0,02 nmol/mol de créatinine et la valeur maximale de 0,41 nmol/mol de créatinine. Chez les sujets non-fumeurs, les concentrations du Tétrahydrofluoranthracène en FS-FP n'étaient pas corrélées avec celles de 3-OHfluoranthracène du lendemain matin (FS-FP+16h).

La distribution des concentrations urinaires des métabolites des HAP gazeux en FS-FP mesurées en 2017 dans le groupe « bitumes polymères » est présentée dans les **figures 3a, 3b et 3c** (4 et 9-phénanthrols non représentés du fait du très fort pourcentage de valeurs indétectables). Les naphthols étaient les biomarqueurs les plus abondants (médianes de 1 à 20  $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) alors que les fluorénols et phénanthrols présentaient des niveaux nettement plus bas, en majorité inférieurs à 1  $\mu\text{mol/mol}$  créatinine. Les concentrations moyennes de 1- 2- naphthols et 1-fluorénol étaient 4 à 7 fois plus élevées chez les sujets fumeurs que chez les sujets non-fumeurs ( $p<0,04$ ). Cette différence était proche de la significativité ( $p=0,06$ ) pour le 2- et 3-fluorénol. En revanche, aucune différence significative n'était observée entre fumeurs et non-fumeurs pour le 9-fluorénol et les 1-, 2-, et 3-phénanthrols. Chez les sujets non-fumeurs, les niveaux de naphthols variaient d'un facteur 1 à 30, ceux de fluorénols de 1 à 90, ceux de phénanthrols de 1 à 60. Les concentrations de 1- et 2-naphthols étaient inférieures aux valeurs de référence mesurées en population générale non exposée professionnellement par le CDC. Celles de 1-, 2-, 3- et 9-fluorénols et 1-, 2-, et 3-phénanthrols dépassaient en revanche ponctuellement les valeurs de référence du CDC chez certains sujets non-fumeurs. En comparaison avec le groupe « témoins » étudié, des concentrations significativement plus élevées sont observées chez les étancheurs non-fumeurs que chez les témoins non-fumeurs pour le 1-naphthol ( $p=0,04$ ), 1- 2- 3- 9-fluorénols ( $p<0,005$ ),

1- 2-phénanthrols ( $p < 0,02$ ). Chez les fumeurs, la différence n'est significative que pour le 9-fluorénol ( $p = 0,01$ ) et le 1-phénanthrol ( $p = 0,05$ ).

Chez les non-fumeurs, les concentrations de 1- et 2-naphtols étaient bien corrélées avec celles des 1-, 2-, 3- et 9-fluorénols ( $r$  de 0,52 à 0,76) et modérément corrélées avec celles de 2-phénanthrol et 3-phénanthrol ( $r$  de 0,4 à 0,5). Les concentrations de fluorénols étaient bien corrélées avec celles des phénanthrols ( $r = 0,5$  à 0,8). Les concentrations atmosphériques de naphthalène, fluorène et phénanthrène le jour du prélèvement biologique n'expliquaient pas les concentrations urinaires de 1-et 2-naphtols, 1-,2- et 9- fluorénols et 1- et 3-phénanthrols en FS-FP dans les modèles de régression. En revanche, 29% de la variabilité des concentrations de 3-fluorénol et 59% de celles de 2-phénanthrol en FS-FP étaient expliquées par les niveaux atmosphériques de fluorène et phénanthrène le jour du prélèvement biologique. Le tabac influençait fortement les niveaux de 1- 2-naphtols, expliquant respectivement 36 et 37 % de la variabilité de leurs concentrations. De façon similaire, 19 à 25 % de la variabilité des concentrations de fluorénols en FS-FP était expliquée par le tabac. En revanche, le tabac n'expliquait pas la variabilité des concentrations de phénanthrols en FS-FP.

## **DISCUSSION**

Cette étude visait à caractériser les expositions professionnelles aux HAP chez les étancheurs et à identifier les principaux déterminants de l'exposition. Lors de l'application de revêtements d'étanchéité bitumineux, les HAP gazeux à 2 ou 3 cycles aromatiques, plus abondants et volatils, sont très majoritaires dans les émissions, ce qui est conforme aux résultats des études conduites chez des étancheurs ou des travailleurs appliquant des enrobés [Cavallari 2012, Fostinelli 2018]. Les faibles expositions mesurées dans le groupe « bitumes polymères » sont expliquées par la faible teneur en HAP des produits manipulés, les faibles quantités manipulées en comparaison des chantiers d'application d'enrobés bitumineux, et le

port de gants de protection parfois complété de masques respiratoires. Dans la population étudiée, les expositions ne sont en revanche pas significativement différentes entre les groupes « bitumes polymères » et « bitumes oxydés ». Cette similitude d'exposition provient probablement du fait que les bitumes oxydés et polymères ont une composition proche, bien qu'ayant chacun des propriétés spécifiques, mais pose question du fait des températures d'application plus élevées lors du collage de feuilles bitumineuses à l'EAC (220+/- 30°C) que lors du soudage de feuilles bitumineuses au chalumeau (150-180°C). Les niveaux d'exposition aux HAP présentés dans cette étude sont du même ordre de grandeur, à période temporelle équivalente, que ceux décrits chez les opérateurs appliquant des enrobés bitumineux [Spickenheuer 2011, Maître 2018].

Nos résultats ont en revanche mis en évidence des expositions nettement plus importantes lors de travaux de réhabilitation nécessitant le rabotage d'anciens revêtements en brai de houille que lors de l'application de nouveaux revêtements d'étanchéité sur des bâtiments neufs, ce qui est cohérent avec la littérature scientifique [Wolff 1989, Toraason 2001]. A de rares exceptions, toutes les concentrations (atmosphériques ou biologiques) dépassant les valeurs maximales recommandées en milieu professionnel ont en effet été observées lors de travaux de rabotage d'anciens revêtements. Il apparaît donc essentiel dans l'évaluation des risques de dissocier les travaux d'étanchéité limités à la pose de nouveaux revêtements sur des bâtiments neufs de ceux nécessitant au préalable la dépose d'un ancien revêtement. En effet, même si les expositions actuelles aux HAP lors du soudage de feuilles bitumineuses au chalumeau peuvent être considérées comme très faibles, la réfection d'anciennes étanchéités reste fréquente. Cette dernière repose sur le grattage du revêtement à température ambiante, remettant en suspension un aérosol dont la composition est très différente des fumées de bitumes, plus riche en HAP particuliers notamment si l'ancien revêtement contenait du brai de houille.

Les résultats biologiques sont cohérents avec les niveaux atmosphériques, confirmant la prédominance des métabolites issus des HAP légers (2, 3 ou 4 cycles aromatiques) sur ceux issus des HAP lourds (5 cycles pour le BaP) dont les concentrations sont très basses. La présence d'expositions actuelles très faibles nécessite le recours à des méthodes analytiques extrêmement spécifiques (GC-MS et GC-MS-MS) et/ou sensibles (LC-Fluo) pour distinguer les concentrations des sujets exposés de celles de témoins [Barbeau 2017]. De plus, le recours à des méthodes d'imputation multiple des valeurs indétectables est indispensable afin de disposer d'estimations les moins biaisées possibles des distributions de concentrations [Pleil 2016].

Les concentrations de 1-OHP urinaire de cette étude sont similaires à celles mesurées dans d'autres études menées chez des étancheurs, avec des niveaux en fin de semaine généralement inférieurs à 1  $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine lors de la pose d'étanchéité, mais atteignant jusqu'à 10 fois cette valeur lors du rabotage [Toraason 2001, Mc Clean 2007]. L'accumulation du 1-OHP pendant la semaine de travail et la mise en évidence de niveaux significativement supérieurs à ceux de témoins attestent d'une exposition professionnelle modérée au pyrène liée à l'application de revêtements d'étanchéité, ce qui a été également démontré chez des ouvriers appliquant des enrobés [Pesch 2011]. Le 1-OHP, bien que métabolite d'un HAP non cancérigène, reste un biomarqueur de substitution intéressant pour suivre l'évolution temporelle des expositions du fait de la bonne corrélation entre le 1-OHP et les niveaux atmosphériques de la somme des HAP dans la littérature. Il apparaît également comme un biomarqueur utile pour refléter l'exposition combinée respiratoire et cutanée aux HAP chez les travailleurs appliquant des enrobés [Sobus 2009]. Enfin, certains auteurs ont montré une corrélation entre sa concentration et celle d'un marqueur de dommage à l'ADN par stress oxydatif (8-OHdG) chez les étancheurs [Serdar 2012].

Concernant le BaP, les niveaux urinaires de son métabolite le plus étudié (3-hydroxybenzo(a)Pyrène) sont rarement détectables lors de la pose de nouvelles étanchéités malgré l'utilisation d'une technique analytique extrêmement sensible [Barbeau 2011], limitant son intérêt dans ce contexte. En revanche, son utilisation pour l'évaluation des risques paraît toujours pertinente dans les situations où les étancheurs pratiquent du rabotage, avec des concentrations de 3-OHBP pouvant dépasser la valeur maximale recommandée en milieu professionnel (0,4 nmol/mol de créatinine). Ce métabolite n'a pas à notre connaissance été étudié dans d'autres études menées chez des étancheurs. L'autre métabolite étudié (TétraolBaP), qui reflète la voie de métabolisation toxique du BaP, est plus fréquemment détectable mais doit faire l'objet d'autres études pour confirmer son intérêt comme biomarqueur d'exposition aux HAP cancérogènes dans ce contexte professionnel [Barbeau 2018].

Il apparaît donc pertinent d'étudier les niveaux urinaires des métabolites des HAP majoritaires (naphthalène, fluorène, phénanthrène, pyrène) dans la mesure où ils reflètent la source émissive. Notre étude a permis de montrer une corrélation entre les concentrations atmosphériques de plusieurs HAP (pyrène, fluorène, phénanthrène) et les concentrations urinaires en fin de poste de certains de leurs métabolites. En particulier, le 1-hydroxypyrene, le 3-fluorénol et le 2-phénanthrol apparaissent comme des biomarqueurs spécifiques de l'exposition professionnelle aux HAP dans ce contexte, notamment le 2-phénanthrol qui n'est par ailleurs pas influencé par le statut tabagique des travailleurs. Ces résultats sont concordants avec nos résultats antérieurs suggérant l'utilisation du 2-fluorénol et 2-phénanthrol comme biomarqueurs d'exposition aux HAP gazeux [Barbeau 2017]. Ils corroborent également les résultats de l'étude de Sobus (2009) conduite chez des travailleurs appliquant des enrobés, qui présentait les phénanthrols comme les biomarqueurs les plus prometteurs. Le 1-phénanthrol ainsi que les 2+3-phénanthrols urinaires sont cités comme les

biomarqueurs les moins biaisés de l'exposition aux fumées de bitumes, ceux dont la fraction de la variance inter-individuelle attribuable à des phénomènes toxicocinétiques est la plus faible [Sobus 2010]. Dans une autre étude chez des agents appliquant des enrobés, les niveaux urinaires de la somme des phénanthrols étaient significativement associés aux niveaux atmosphériques et cutanés (patch tests) des HAP particulaires, indiquant que les phénanthrols pourraient être utilisés comme biomarqueurs de l'exposition aux émissions particulières des bitumes [Sobus 2009].

En revanche, les métabolites du naphthalène, bien que systématiquement détectables et reflétant les HAP gazeux majoritaires, ne sont pas corrélés aux concentrations atmosphériques individuelles. Ceci est probablement expliqué par les nombreuses autres sources environnementales d'exposition au naphthalène [Jia 2011] et par l'interférence majeure du tabac sur les concentrations urinaires de 1- et 2-naphtols décrite par ailleurs [Pesch 2011, Fostinelli 2018]. Les métabolites du naphthalène sont d'ailleurs considérés par plusieurs auteurs comme de mauvais biomarqueurs de l'exposition professionnelle au naphthalène [Sobus 2009, Barbeau 2017]. Une étude récente a identifié le 1,2-dihydroxynaphthalène comme biomarqueur le plus sensible et spécifique de l'exposition au naphthalène, mais aucune corrélation n'a été mise en évidence entre ses concentrations et celles du naphthalène atmosphérique [Klotz 2018].

La surveillance biologique présente l'avantage de prendre en compte les différentes voies d'exposition aux HAP, et notamment la voie cutanée qui contribue de façon importante à l'exposition totale aux fumées de bitumes. Dans une étude chez des étancheurs, Mc Clean (2007) a en effet mis en évidence que l'exposition cutanée aux HAP était un déterminant significatif de la dose totale absorbée, et que cette dernière était plus importante lors du retrait d'anciens revêtements à base de brai de houille que lors de la pose de nouvelles étanchéités à base de bitumes. Les auteurs indiquaient que les niveaux de 1-OHP étaient susceptibles d'être

influencés par une exposition cutanée intervenue dans les 40h précédentes, et concluaient sur la nécessité de mesures visant à limiter cette exposition cutanée. Préalablement, d'autres auteurs ont également mis en évidence l'importance de l'exposition cutanée aux HAP chez les travailleurs appliquant des enrobés, cette exposition expliquant davantage les concentrations de 1-hydroxypyrene et de phénanthrols que les concentrations atmosphériques d'HAP [Väänänen 2005].

Les concentrations mesurées dans la présente étude reflètent les expositions professionnelles récentes, datant au maximum d'une quinzaine d'années (2004). Sur cette période, la nature des matériaux et les techniques d'application utilisées n'ont pas beaucoup évolué : le soudage au chalumeau de feuilles à base de bitumes polymères était déjà très majoritairement utilisé au début des années 2000, contrairement au collage de feuilles bitumineuses à l'EAC, très minoritaire. De plus, la Chambre Syndicale Française de l'Étanchéité a émis une note fin 2011 recommandant l'arrêt de la commercialisation des bitumes oxydés. Par ailleurs, les années 1970 ont marqué la disparition des goudrons et donc la fin de leur utilisation dans le secteur de l'étanchéité [ANSES 2013]. Nos résultats confirment en revanche que des expositions fortes à ces dérivés de goudrons sont toujours susceptibles d'intervenir lors du rabotage d'anciens revêtements. L'homogénéité des concentrations (atmosphériques et biologiques) constatée dans notre étude au sein du groupe « bitumes polymères » lors des différentes campagnes (2004, 2012 et 2017) reflète la similitude des matériaux et des techniques utilisées pendant cette période. En revanche, les expositions antérieures aux HAP ou fumées de bitumes décrites dans la littérature sont nettement plus intenses [Herbert 1990, Anttila 2009].

Nous nous sommes focalisés dans cette étude sur une seule famille de composés (HAP). Il est évident que les HAP ne sont pas représentatifs à eux seuls des vapeurs et aérosols générés dans les fumées de bitumes. D'autres études, menées sur des opérateurs appliquant des

enrobés, se sont intéressées plus largement aux composés de la phase gazeuse et particulaire afin de refléter plus globalement l'aérosol des fumées de bitumes [Breuer 2011]. Les deux approches sont complémentaires dans la mesure où l'étude des HAP reste pertinente pour l'évaluation des risques cancérigènes, tandis que la caractérisation des fumées de bitumes reflète mieux le mélange de composés émis et est utile pour l'évaluation globale du risque [ANSES 2013]. Une valeur de gestion technique a récemment été proposée concernant les concentrations maximales de fumées de bitumes dans le secteur d'application des enrobés bitumineux, afin de limiter les expositions et de favoriser les bonnes pratiques au sein de la profession [INRS 2017]. Cette valeur n'est néanmoins pas applicable au secteur de l'étanchéité de toitures, dont les tonnages et les conditions d'application sont extrêmement différents.

L'ANSES a conclu en 2013 à l'existence d'un risque sanitaire associé à une exposition des travailleurs aux produits bitumineux et leurs émissions [ANSES 2013]. Des symptômes d'irritation oculaire et respiratoire ont été décrits chez les travailleurs exposés aux émissions de bitumes [Tepper 2006, Raulf-Heimsoth 2007]. Une étude de cohorte multicentrique européenne a montré une association significative entre l'exposition au BaP (indice d'exposition cumulée estimé) et le risque de mortalité par pathologie respiratoire [Burstyn 2003]. L'exposition chronique aux émissions de produits bitumineux peut augmenter le risque de développer des pathologies respiratoires (asthme, BPCO) [Wess 2004], et des effets cardiovasculaires et immunotoxiques sont également suspectés. Partanen (1994) a montré un excès de risque significatif de cancer du poumon chez les étancheurs, tandis que cet excès de risque était non significatif dans l'étude de Boffetta (2003). Les étancheurs pouvant être exposés simultanément aux bitumes et goudrons, l'imputabilité de l'exposition aux fumées de bitumes est difficilement évaluable isolément. Il y a peu de preuves de la cancérogénicité pour l'homme de l'exposition aux bitumes et leurs émissions lors de travaux de revêtement de

toitures. Seule l'exposition aux bitumes oxydés et leurs émissions a été classée probablement cancérigène pour l'homme (groupe 2A) [IARC 2013], mais ces bitumes particuliers ne sont désormais *a priori* plus utilisés par les étancheurs.

Nos résultats ont montré des niveaux d'exposition faibles aux HAP lors de l'application de revêtements d'étanchéité bitumineux, et sont par conséquent rassurants en termes de risques sanitaires. Cependant, du fait de l'absence de données permettant d'estimer une relation dose-réponse entre les niveaux d'exposition des travailleurs aux produits bitumineux et leurs émissions et les effets sanitaires [ANSES 2013], il semble prudent de réduire au minimum ces expositions à des niveaux non significativement différents de ceux de la population générale. D'autres analyses biologiques (marqueurs de stress oxydant, étude métabolomique) seraient utiles à conduire chez les étancheurs afin de mettre en évidence d'éventuels effets biologiques en lien avec l'exposition aux fumées de bitumes. Un certain nombre de mesures de prévention / protection peuvent être formulées dans ce but : privilégier les matériaux et techniques d'application les moins exposants (membranes bitumineuses autoadhésives collées à froid), mettre en place des systèmes d'aspiration de fumées adaptés lors de chantiers en zone confinée [DIRECCTE 2013]. En termes de protection individuelle, l'exposition cutanée peut être diminuée par le port de vêtements de travail avec manches et jambes longues et gants, ainsi que par le nettoyage des zones cutanées exposées en fin de poste afin de limiter l'absorption cutanée des HAP qui est importante. Pour les chantiers réalisés en milieu confiné, le port de protections respiratoires de classe A2P3 est recommandé. Le recours à des masques à ventilation assistée peut être envisagé lors du rabotage en milieu confiné d'anciens revêtements contenant des dérivés de goudrons, dans la mesure où ces travaux rentrent dans la catégorie des expositions professionnelles au brai de goudron de houille durant les travaux de revêtement des toitures qui sont classés cancérigènes pour l'Homme (groupe 1) par le CIRC [IARC 2010].

## CONCLUSION

Cette étude a permis d'évaluer précisément les expositions professionnelles aux HAP gazeux et particulaires des étancheurs de toitures sur une période de 10-15 ans et de déterminer les facteurs influençant les niveaux d'exposition. Nos résultats confirment la persistance d'expositions importantes au BaP cancérigène lors du rabotage d'anciens revêtements à base de goudrons. Les expositions lors du soudage de feuilles bitumineuses au chalumeau sont nettement plus faibles, bien que restant significativement supérieures à celles de témoins, et dominées par les HAP gazeux de 2-4 cycles aromatiques. Le tabagisme est un facteur d'interférence majeur sur les concentrations urinaires des métabolites des HAP. Nous avons pu identifier le 3-fluorénol, 2-phénanthrol et le 1-hydroxypyrene comme les biomarqueurs les plus spécifiques de l'exposition professionnelle et/ou les moins influencés par le tabagisme. Les naphthols sont déconseillés du fait de la multitude des autres sources environnementales et de l'interférence du tabagisme. La surveillance biologique est à privilégier du fait de l'importance potentielle de la voie d'absorption cutanée des HAP dans ce secteur d'activité. Cette étude est à notre connaissance la première à avoir mesuré les 11 métabolites urinaires du naphthalène, fluorène et phénanthrène ainsi que le 3-hydroxybenzo(a)Pyrène et le TétrahydroBaP chez des étancheurs.

Les auteurs remercient la Société de Médecine et de Santé au Travail Dauphiné Savoie (SMSTDS) pour sa participation au financement de cette étude.

## **BIBLIOGRAPHIE**

ACGIH.

TLVs and BEIs based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices.  
Cincinnati: ACGIH; 2017.

ANSES.

Evaluation des risques sanitaires liés à l'utilisation professionnelle des produits bitumineux et de leurs additifs. Avis de l'ANSES. Rapport d'expertise collective.  
Maisons-Alfort: ANSES; 2013.

Anttila P, Heikkilä P, Mäkelä M, Schlünssen V, Priha E.

Retrospective exposure assessment for carcinogenic agents in bitumen waterproofing industry in Finland and Denmark.

Ann Occup Hyg. 2009 Mar;53(2):139-51.

Asphalt Institute and Eurobitume.

The bitumen industry. A global perspective. Production, chemistry, use, specification and occupational exposure.

Brussels: Asphalt Institute and Eurobitume; 2015.

Barbeau D, Maître A, Marques M.

Highly sensitive routine method for urinary 3-hydroxybenzo[a]pyrene quantitation using liquid chromatography-fluorescence detection and automated off-line solid phase extraction.  
Analyst. 2011 Mar 21;136(6):1183-91.

Barbeau D, Lutier S, Marques M, Persoons R, Maitre A.

Comparison of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites according to their specificity as biomarkers of occupational exposure : selection of 2-hydroxyfluorene and 2-hydroxyphenanthrene.

J Hazard Mater. 2017 Jun 15;332:185-194.

Barbeau D, Lutier S, Choisnard L, Marques M, Persoons R, Maitre A.

Urinary trans-anti-7,8,9,10-tetrahydroxy-7,8,9,10-tetrahydrobenzo(a)pyrene as the most relevant biomarker for assessing carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons exposure.  
Environ Int. 2018 Mar;112:147-155.

Boffetta P, Burstyn I, Partanen T, Kromhout H, Svane O, Langard S et al.

Cancer mortality among European asphalt workers: an international epidemiological study. I. Results of the analysis based on job titles.

Am J Ind Med. 2003 Jan;43(1):18-27.

Brandt HC, de Groot PC, Molyneux MK, Tindle PE.

Sampling and analysis of bitumen fumes.

Ann Occup Hyg. 1985;29(1):27-80.

Breuer D, Hahn JU, Hober D, Emmel C, Musanke U, Ruhl R, et al.  
Air sampling and determination of vapours and aerosols of bitumen and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Human Bitumen Study.  
Arch Toxicol. 2011; 85 Suppl 1: S11-20.

Burstyn I, Boffetta P, Heederik D, Partanen T, Kromhout H, Svane O et al.  
Mortality from obstructive lung diseases and exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons among asphalt workers.  
Am J Epidemiol. 2003 Sep 1;158(5):468-78.

Cavallari JM, Zwack LM, Lange CR, Herrick RF, McClean MD.  
Temperature-dependant emission concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in paving and built-up roofing asphalts.  
Ann Occup Hyg. 2012 Mar;56(2):148-60.

CDC.  
Fourth national report on human exposure to environmental chemicals.  
Atlanta: Centers for Disease Control and Prevention (CDC); 2015.

CSFE-FFB.  
Chiffres de l'étanchéité.  
[consulté le 08/10/2018].  
[www.etancheite.com](http://www.etancheite.com)

DIRRECTE Provence Alpes Côte d'Azur, ACT Méditerranée.  
Vous réalisez des travaux d'étanchéité. Protégez-vous des risques professionnels.  
Marseille: DIRECCTE; 2013.

Eurobitume.  
Eurobitume Bitumen Consumption Statistics for Europe 2016.  
Brussels: Eurobitume; 2017.

Forsapre.  
Fiche FAST. Etancheur BTP.  
Forsapre; 2014.

Fostinelli J, Madeo E, Toraldo E, Sarnico M, Luzzana G, Tomasi C et al.  
Environmental and biological monitoring of occupational exposure to polynuclear aromatic hydrocarbons during highway pavement construction in Italy.  
Toxicol Lett. 2018 Jun 9. pii: S0378-4274(18)30244-3.

Herbert R, Marcus M, Wolff MS, Perera FP, Andrews L, Godbold JH et al.  
Detection of adducts of deoxyribonucleic acid in white blood cells of roofers by 32P-postlabeling. Relationship of adduct levels to measures of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons.  
Scand J Work Environ Health. 1990 Apr;16(2):135-43.

Hicks JB.  
Asphalt Industry Cross-Sectional Exposure Assessment Study.  
Appl Occup Environ Hyg. 1995;10(10):840-848.

IARC.

Bitumens and Bitumen Emissions, and Some N- and S-Heterocyclic Aromatic Hydrocarbons. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, volume 103.

Lyon: IARC; 2013.

IARC.

Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, volume 92.

Lyon: IARC; 2010.

INRS.

Benzo(a)pyrène. Fiche toxicologique n° 144.

Paris: INRS; 2007.

INRS.

Naphtalène. Fiche toxicologique n° 204.

Paris: INRS; 2007.

INRS.

Travaux de revêtement routier : de multiples risques à prendre en compte.

Hygiène et Sécurité au travail. 2017;(249):21-41.

INRS.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques. In: Base de données Biotox.

Paris: INRS; 2018.

Jia C, Batterman S.

A critical review of naphthalene sources and exposures relevant to indoor and outdoor air.

Int J Environ Res Public Health. 2010 Jul;7(7):2903-39.

Jongeneelen FJ.

A guidance value of 1-hydroxypyrene in urine in view of acceptable occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons.

Toxicol Lett. 2014;231(2):239-48

Klotz K, Zobel M, Schaferhenrich A, Hebisch R, Drexler H, Goen T.

Suitability of several naphthalene metabolites for their application in biomonitoring studies.

Toxicol Lett. 2018;4274(18)31492-9.

Lafontaine M, Gendre C, Delsaut P, Simon P.

Urinary 3-hydroxybenzo[a]pyrene as a biomarker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons : An approach for determining a biological limit value.

Polycycl Aromat Compd. 2004;24:441-50.

Maître A, Petit P, Marques M, Hervé C, Montlevier S, Persoons R et al.

Exporisq-HAP database: 20 years of monitoring French occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures and identification of exposure determinants.

Int J Hyg Environ Health. 2018 Mar;221(2):334-346.

McClellan MD, Rinehart RD, Sapkota A, Cavallari JM, Herrick RF.  
Dermal exposure and urinary 1-hydroxypyrene among asphalt roofing workers.  
J Occup Environ Hyg. 2007;4 Suppl 1:118-26.

Partanen T, Boffetta P.  
Cancer risk in asphalt workers and roofers: review and meta-analysis of epidemiologic studies.  
Am J Ind Med. 1994 Dec;26(6):721-40.

Pesch B, Spickenheuer A, Kendzia B, Schindler BK, Welge B, Marczyński B et al.  
Urinary metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in workers exposed to vapours and aerosols of bitumen.  
Arch Toxicol. 2011 Jun;85 Suppl 1:S29-39.

Pleil JD.  
Imputing defensible values for left-censored “below level of quantification” (LoQ) biomarker measurements.  
J Breath Res. 2016 Oct 18;10(4):045001.

Raulf-Heimsoth M, Pesch B, Spickenheuer A, Bramer R, Schott K, Marczyński B et al.  
Assessment of irritative effects of fumes of bitumen on the airways by using non-invasive methods – results of a cross-shift study in mastic asphalt workers.  
J Occup Environ Hyg. 2007;4 Suppl 1:223-227.

Romanoff LC, Li Z, Young KJ, Blakely NC, Patterson DG Jr., Sandau CD.  
Automated solid-phase extraction method for measuring urinary polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in human biomonitoring using isotope-dilution gas chromatography high-resolution mass spectrometry.  
J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 2006 May 1;835(1-2):47-54.

Serdar B, Lee D, Dou Z.  
Biomarkers of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and DNA damage: a cross-sectional pilot study among roofers in South Florida.  
BMJ Open. 2012 Jul 19;2(4).

Siplast.  
Lexique.  
[consulté le 08/10/2018].  
<https://www.siplast.fr/lexique>

Sobus JR, McClellan MD, Herrick RF, Waidyanatha S, Onyemaeva F, Kupper LL et al.  
Investigation of PAH biomarkers in the urine of workers exposed to hot asphalt.  
Ann Occup Hyg. 2009 Aug;53(6):551-60.

Sobus JR, McClellan MD, Herrick RF, Waidyanatha S, Nylander-French LA, Kupper LL.  
Comparing urinary biomarkers of airborne and dermal exposure to polycyclic aromatic compounds in asphalt-exposed workers.  
Ann Occup Hyg. 2009 Aug;53(6):561–71.

Spickenheuer A, Rühl R, Höber D, Raulf-Heimsoth M, Marczynski B, Welge P et al.  
Levels and determinants of exposure to vapours and aerosols of bitumen.  
Arch Toxicol. 2011 Jun;85 Suppl 1:S21-8.

Tepper AL, Burr GA, Feng HA, Singal M, Miller AK, Hanley KW, Olsen LD.  
Acute symptoms associated with asphalt fume exposure among road pavers.  
Am J Ind Med. 2006 Sep;49(9):728-39.

Toraason M, Hayden C, Marlow D, Rinehart R, Mathias P, Werren D et al.  
DNA strand breaks, oxidative damage, and 1-OH pyrene in roofers with coal-tar pitch dust  
and/or asphalt fume exposure.  
Int Arch Occup Environ Health. 2001 Aug;74(6):396-404.

Väänänen V, Hämeilä M, Kalliokoski P, Nykyri E, Heikkilä P.  
Dermal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons among road pavers.  
Ann Occup Hyg. 2005 Mar;49(2):167-78.

Wess JA, Olsen LD, Haring-Sweeney M.  
Asphalt (Bitumen). Concise International Chemical Assessment Document 59  
Geneva: WHO; 2004.

Wolff MS, Herbert R, Marcus M, Rivera M, Landrigan PJ, Andrews LR.  
Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues on skin in relation to air levels among  
roofers.  
Arch Environ Health. 1989 May-Jun;44(3):157-63.

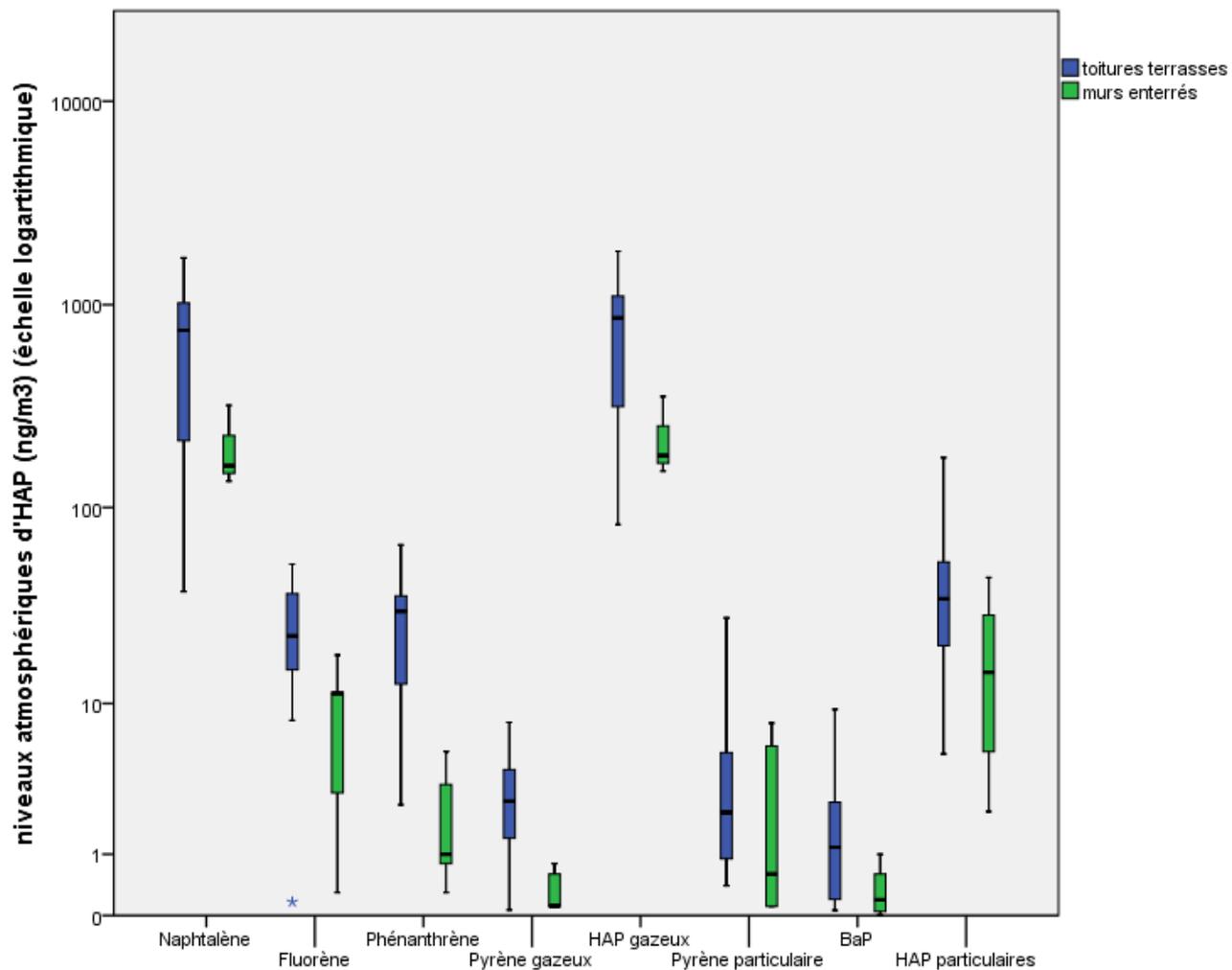
**Tableau 1 – Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires (ng/m<sup>3</sup>) dans les 3 groupes d'exposition étudiés**

	Naphtalène		Fluorène		Phénanthrène		Pyrène gazeux		∑ HAP gazeux		Pyrène particulaire		Benzo(a)pyrène		∑ HAP particulaires	
	(ng/m <sup>3</sup> )		(ng/m <sup>3</sup> )		(ng/m <sup>3</sup> )		(ng/m <sup>3</sup> )		(ng/m <sup>3</sup> )		(ng/m <sup>3</sup> )		(ng/m <sup>3</sup> )		(ng/m <sup>3</sup> )	
	n	GM (GSD) min max	n	GM (GSD) min max	n	GM (GSD) min max	n	GM (GSD) min max	n	GM (GSD) min max	n	GM (GSD) min max	n	GM (GSD) Min max	n	GM (GSD) min max
Bitumes polymères	14	<b>421</b> (3.0) 38 1702	17	<b>13,1</b> (5.9) 0,17 154	17	<b>10,9</b> (6.0) 0,3 141	17	<b>1,1</b> (5.0) 0,07 7,9	14	<b>508</b> (2.7) 82 1833	17	<b>1,45</b> (5.7) 0,06 28	17	<b>0,46</b> (6.6) 0,01 9,3	15	<b>23</b> (3.2) 2,2 176
Bitumes oxydés	3	<b>193</b> (1.4) 131 264	3	<b>123</b> (1.5) 76,5 180	3	<b>78,9</b> (1.5) 52 120	3	<b>2,04</b> (1.9) 1,11 3,98	3	<b>431</b> (1.5) 280 613	3	<b>15,6</b> (1.3) 12 21	3	<b>0,23</b> (6.0) 0,03 0,78	3	<b>40</b> (1.4) 32 61
Dérivés de goudrons	4	<b>2141</b> (1.9) 1091 5291	4	<b>280</b> (3.2) 64,6 1096	4	<b>564</b> (3.8) 97,5 2481	4	<b>58</b> (2.4) 21 181	4	<b>3672</b> (2.3) 1450 10874	8	<b>843</b> (55) 8,4 59040	8	<b>751</b> (31) 3,6 22526	4	<b>445<sup>a</sup></b> (3.9) 73 1804

n : nombre de prélèvements atmosphériques ; GM : geometric mean ; GSD : geometric standard deviation ; min : valeur minimale ; max : valeur maximale

<sup>a</sup> : GM calculée uniquement sur les 4 prélèvements pour lesquels l'ensemble des HAP particulaires ont été analysés

Figure 1 – Concentrations atmosphériques en HAP (ng/m<sup>3</sup>) dans le groupe « bitumes polymères » de la campagne 2017 en fonction du type de chantier (toitures-terrasses et murs enterrés)



**Tableau 2 - Concentrations urinaires des métabolites du pyrène ( $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) et du BaP ( $\text{nmol/mol}$  de créatinine) dans les groupes « témoins », « bitumes polymères » et « dérivés de goudrons »**

		1-OHP ( $\mu\text{mol/mol}$ créatinine)								3-OHBP ( $\text{nmol/mol}$ créatinine)				TétraolBaP ( $\text{nmol/mol}$ créatinine)								
		DS-DP		FS-DP		FS-FP		FS-FP+16h		DS-DP		FS-FP+16h		FS-FP								
		GM (GSD)		GM (GSD)		GM (GSD)		GM (GSD)		GM (GSD)		GM (GSD)		GM (GSD)								
		n	min	max	n	min	max	n	min	max	n	min	max	n	min	max						
Témoins	NF				69	<b>0,03</b> (2.0)		70	<b>0,03</b> (2.3)					11	<b>0,007</b> (3.1)							
						0,01	0,36		0,01	0,38					<LQ	0,035						
	F				42	<b>0,08</b> (2.0)		44	<b>0,09</b> (2.2)					10	<b>0,032</b> (1.4)							
						0,02	0,29		0,01	0,31					0,012	0,048						
Bitumes polymères	NF	14	<b>0,11</b> (2.6)		22	<b>0,03</b> (2.1)		35	<b>0,04</b> (3.6)		26	<b>0,02</b> (2.7)		4	<b>0,02</b> (3.1)		32	<b>Non calculable*</b>		25	<b>0,02</b> (2.3)	
			0,03	0,61		<0,01	0,1		<0,01	1,15		<0,01	0,29		<0,01	0,04		<LQ	0,3		0,002	0,41
	F	11	<b>0,19</b> (2.3)		4	<b>0,04</b> (9.1)		14	<b>0,12</b> (2.7)		13	<b>0,05</b> (6.0)		8	<b>Non calculable*</b>		8	<b>Non calculable*</b>		5	<b>0,02</b> (3.5)	
			0,04	0,73		<0,01	0,18		0,01	0,4		<0,01	0,29		<LQ	0,04		<LQ	0,04		0,002	0,04
Dérivés de goudrons	NF	10	<b>0,22</b> (3.2)		4	<b>0,34</b> (1.5)		13	<b>0,75</b> (3.6)		6	<b>0,16</b> (1.2)		10	<b>0,02</b> (3.2)		6	<b>0,11</b> (2.8)				
			0,06	1,35		0,24	0,49		0,13	10,8		0,11	0,22		<LQ	0,09		0,05	0,5			
	F	17	<b>0,28</b> (2.0)		3	<b>0,10</b> (3.1)		16	<b>0,58</b> (3.2)		2	-		17	<b>0,04</b> (3.1)		6	<b>0,21</b> (1.7)				
			0,06	0,64		0,03	0,28		0,06	3,96		0,15	0,5		<LQ	0,39		0,11	0,43			

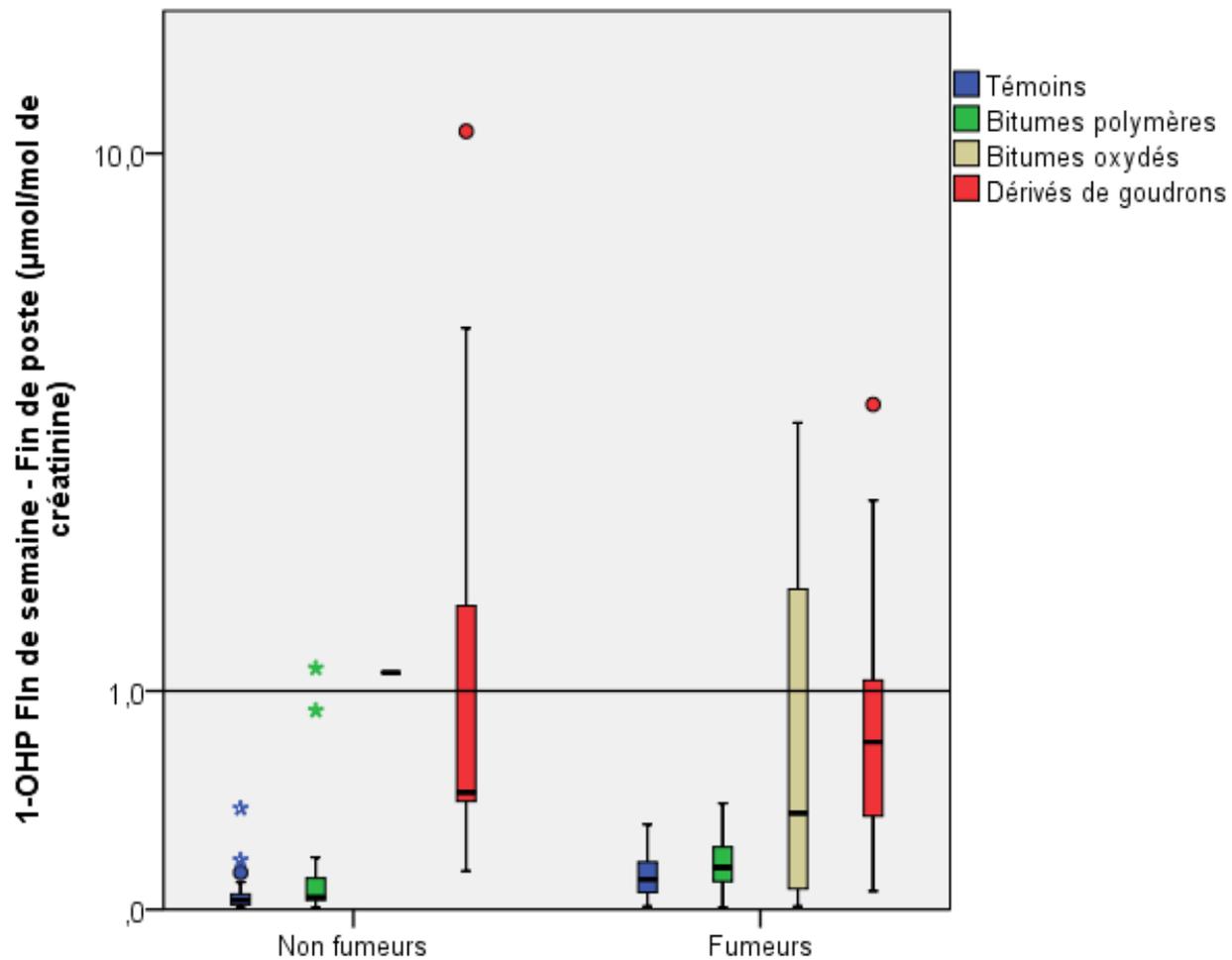
1-OHP : 1-hydroxypyrrène ; 3-OHBP : 3-hydroxybenzo(a)pyrrène ; TétraolBaP : tétraol du benzo(a)pyrrène

DS-DP : début de semaine-début de poste ; FS-DP : fin de semaine début-de poste ; FS-FP : fin de semaine-fin de poste ; FS-FP+16h : fin de semaine-fin de poste+16heures

n : nombre de prélèvements urinaires ; GM : geometric mean ; GSD : geometric standard deviation ; min : valeur minimale ; max : valeur maximale

NF : non-fumeurs ; F : fumeurs. < LQ : inférieur à la limite de quantification. \* : MG non calculable en raison d'un % de valeurs < LQ supérieur à 50%.

Figure 2 – Concentrations urinaires de 1-OHP ( $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) en FS-FP dans le groupe « témoins » et dans les 3 groupes d'exposition étudiés, en fonction du statut tabagique



1-OHP : 1-hydroxypyrene

Figure 3a - Concentrations urinaires des naphhtols ( $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) en FS-FP dans les groupes « témoins » et « bitumes polymères » de la campagne 2017, en fonction du statut tabagique

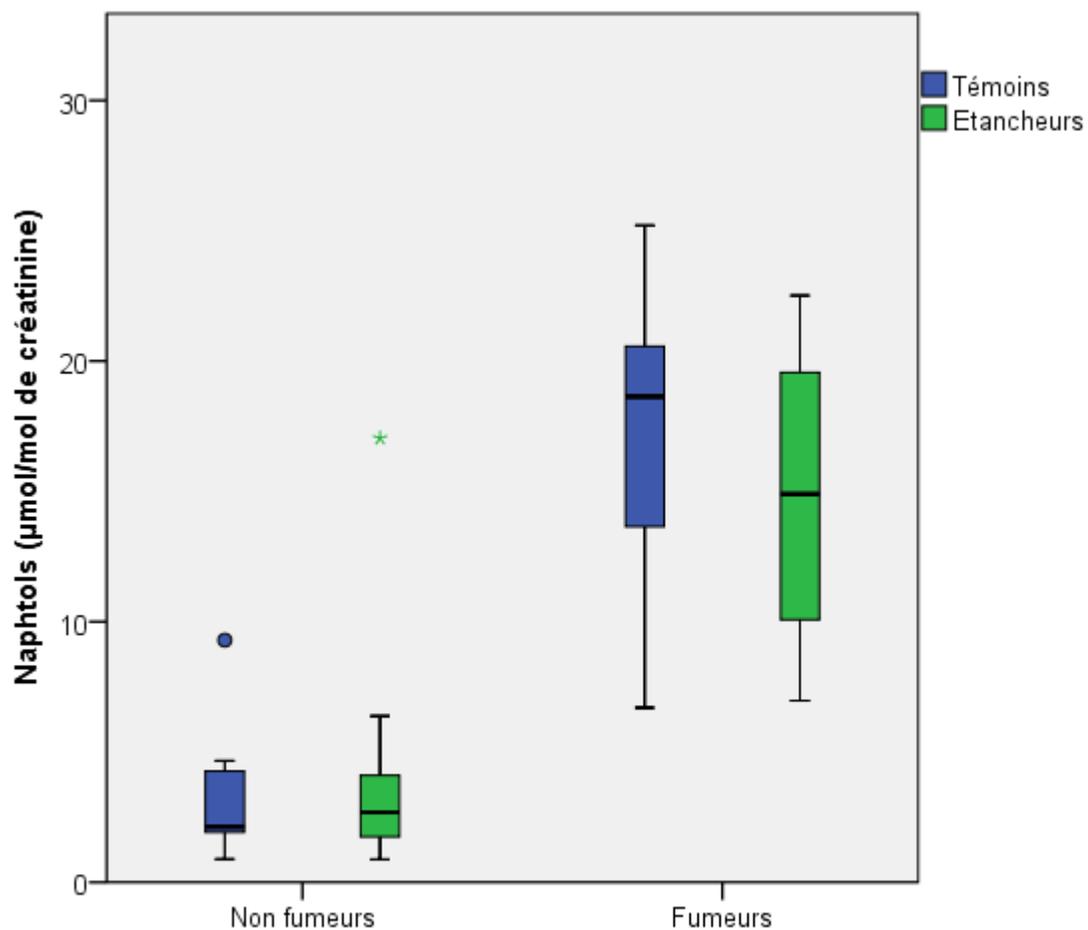
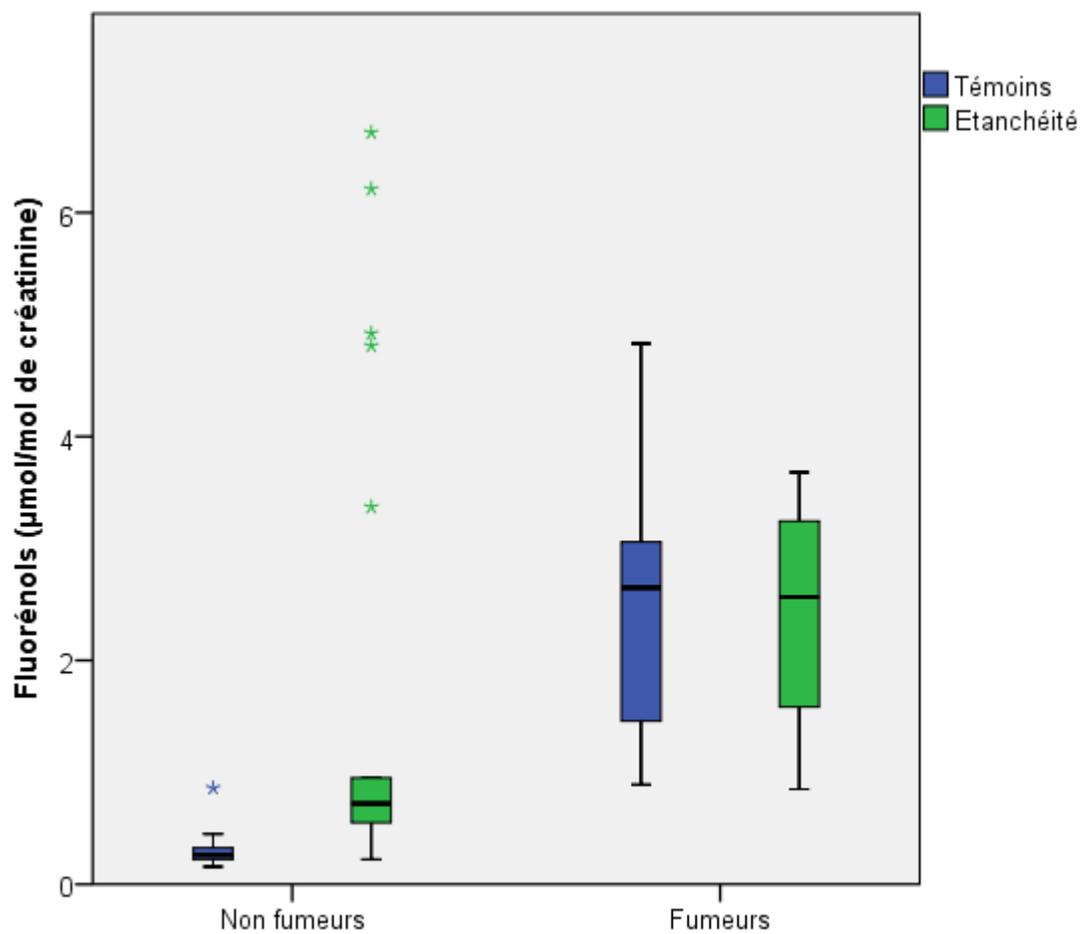
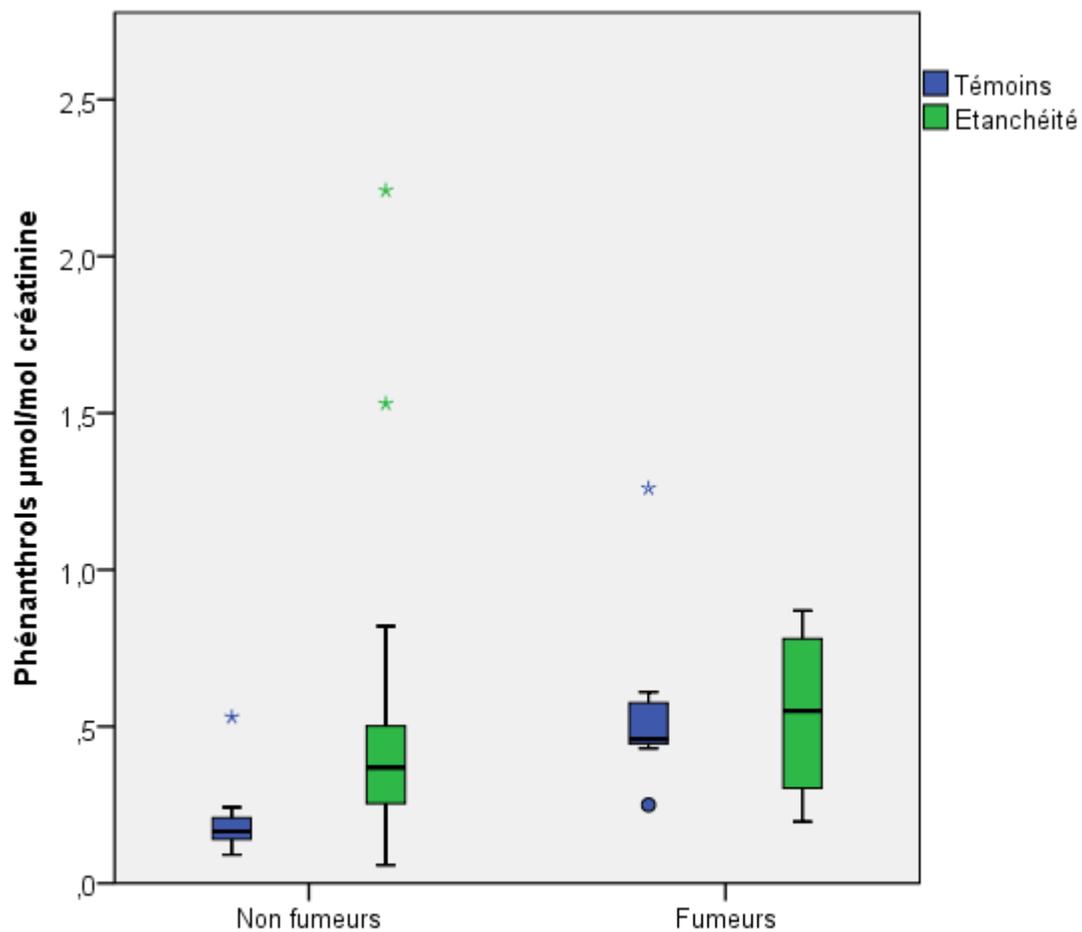


Figure 3b - Concentrations urinaires des fluorénols ( $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) en FS-FP dans les groupes « témoins » et « bitumes polymères » de la campagne 2017, en fonction du statut tabagique



**Figure 3c - Concentrations urinaires des phénanthrols ( $\mu\text{mol/mol}$  de créatinine) en FS-FP dans les groupes « témoins » et « bitumes polymères » de la campagne 2017, en fonction du statut tabagique**



## Partie III - Recommandations

A partir de ce travail, des recommandations de prévention peuvent être proposées, visant à réduire au minimum les expositions aux HAP (et plus généralement aux fumées de bitumes) des étancheurs.

Ces recommandations sont une aide pour le médecin du travail, qui a un rôle de conseil auprès de l'employeur et des salariés. L'information des acteurs de l'entreprise peut se faire par des sessions de sensibilisation sur les risques liés à l'exposition aux fumées de bitumes, aux composés dérivés de goudrons ainsi que sur les mesures recommandées afin de diminuer les expositions.

Du fait d'expositions aux HAP potentiellement importantes lors de la dépose d'anciens revêtements contenant des dérivés de goudrons, il apparaît essentiel dans l'élaboration de la stratégie préventive de dissocier les travaux d'étanchéité limités à la mise en oeuvre de nouveaux revêtements sur des bâtiments neufs de ceux nécessitant au préalable la dépose d'un ancien revêtement.

- Travaux impliquant la mise en oeuvre de revêtements d'étanchéité sans dépose préalable d'un ancien revêtement :

### Actions de prévention collective

- Choisir les matériaux et les techniques d'application les moins exposants : privilégier l'utilisation des feuilles bitumineuses autoadhésives collées à froid afin de limiter l'utilisation du chalumeau. Le collage de feuilles bitumineuses à l'enduit d'application à chaud ne devrait plus être utilisé.
- Mettre en place des systèmes d'aspiration de fumées et/ou de ventilation adaptés lors de travaux réalisés en milieu confiné.

- Organiser le travail : permettre aux étancheurs de travailler plus tôt lors des mois d'été afin de limiter l'exposition simultanée aux produits bitumineux et au rayonnement solaire, se tenir si possible éloigné des fumées émises en utilisant des manches de support pour les chalumeaux, en travaillant dos au vent et en ne restant pas à côté des travailleurs soudant au chalumeau.

#### Actions de prévention individuelle

- Protection cutanée : porter des vêtements de travail non inflammables avec manches et jambes longues, adaptés aux conditions climatiques. Les vêtements de travail doivent être lavés régulièrement. Porter des gants adaptés à chaque usage : gants avec manchettes protégeant contre la chaleur et résistant aux produits pétrochimiques chauds lors du soudage au chalumeau, gants de manutention lors de la manutention.
- Protection oculaire : porter des lunettes avec protections latérales et anti UV lors de tâches à risque de projection oculaire.
- Protection respiratoire : porter des masques à cartouche A2P3 lors des travaux réalisés en milieu confiné. Porter des masques FFP2/FFP3 lors des travaux de préparation des supports.
- Règles d'hygiène : se laver les mains régulièrement et nettoyer les zones cutanées exposées au savon en fin de poste, prendre une douche après le travail, ne pas fumer et ne pas manger sur le lieu de travail.

- Travaux impliquant la dépose d'anciens revêtements d'étanchéité

La recherche de certains composants du revêtement en place, tels que les goudrons, devrait être réalisée avant de débiter la dépose. Si les revêtements sont constitués de dérivés de

goudrons, le port de protections respiratoires de classe A2P3 est recommandé. En l'absence d'informations sur la nature de l'ancien revêtement, le port de protections respiratoires de classe A2P3 est également recommandé. Le port de masques à ventilation assistée est recommandé si ce type de travaux est réalisé en milieu confiné, ainsi que la mise en place de systèmes d'aspiration.

- Suivi médical des étancheurs

La surveillance médicale des étancheurs est en premier lieu clinique, ciblée sur les risques dermatologiques, respiratoires et urologiques. La réalisation d'explorations fonctionnelles respiratoires peut être recommandée. Il n'y a pas d'argument justifiant la réalisation d'imagerie thoracique pour la surveillance des étancheurs, mais un cliché en début d'exposition peut être demandé. La réalisation de cytologie urinaire chez les étancheurs n'est pas justifiée [Garnier 2017]. Le suivi des expositions peut se faire par métrologie atmosphérique et surveillance biologique, cette dernière présentant l'avantage de prendre en compte l'ensemble des voies d'absorption, les facteurs propres à chaque individu, et d'évaluer l'efficacité des équipements de protection individuels. La surveillance biologique doit utiliser le 1-hydroxypyrene, les fluorénols et phénanthrols, mais pas les naphthols. Les métabolites du BaP (3-hydroxybenzo(a)Pyrene ou TétrahydroBaP) peuvent être analysés lors d'exposition à des dérivés de goudrons.

# Conclusion

THÈSE SOUTENUE PAR : Laure ROSEAU

## TITRE :

EVALUATION DES RISQUES SANITAIRES LIES AUX HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES LORS DE TRAVAUX D'ÉTANCHEITE DE BATIMENTS

## CONCLUSION :

**Introduction :** Les étancheurs sont exposés aux HAP lors de l'application de nouveaux revêtements d'étanchéité (bitumes) et du rabotage d'anciens revêtements (goudrons). L'objectif de ce travail était de mesurer les expositions actuelles aux HAP des étancheurs mais aussi de les comparer aux données collectées sur une quinzaine d'années, afin de mettre en évidence les facteurs déterminants des niveaux d'exposition et d'en dégager des recommandations de prévention.

**Matériel et méthode :** Une surveillance des expositions a été réalisée lors de plusieurs campagnes entre 2004 et 2017. Les métrologies incluaient à la fois des prélèvements atmosphériques individuels (17 HAP) et/ou une surveillance biologique (analyse des métabolites urinaires du pyrène (1-OHP), Benzo(a)Pyrène (3-OHBaP et TétraoBaP), naphthalène (1- et 2-naphtols), fluorène (1-2-3-9-fluorénols) et phénanthrène (1-2-3-4-9-phénanthrols)). 73 étancheurs de 23 chantiers ont été suivis et répartis en 3 groupes : soudage de feuilles bitumineuses au chalumeau (groupe « bitumes polymères »), collage de feuilles bitumineuses à l'enduit d'application à chaud (groupe « bitumes oxydés ») et rabotage d'anciens revêtements en brai de houille (groupe « dérivés de goudrons »). Les techniques utilisées, produits manipulés et conditions d'exposition ont été systématiquement recueillis.

**Résultats :** 28 prélèvements atmosphériques individuels et 240 prélèvements urinaires ont été analysés. Les métrologies atmosphériques ont mis en évidence une forte prédominance des HAP gazeux par rapport aux HAP particuliers. Les concentrations les plus importantes ont été observées dans le groupe pratiquant du rabotage d'anciens revêtements en brai de houille. Les résultats biologiques étaient cohérents avec les niveaux atmosphériques, indiquant une prédominance des métabolites des HAP à 2-3 cycles aromatiques sur ceux à 4-6 cycles (dont BaP). Les concentrations des étancheurs étaient significativement plus élevées que celles de témoins. Le 1-hydroxypyrene, 3-fluorénol et 2-phénanthrol apparaissaient comme les biomarqueurs les mieux corrélés à l'exposition et les moins influencés par le tabagisme. Les

naphtols, bien que majoritaires, étaient en revanche non corrélés à l'exposition et fortement influencés par le tabagisme. Les niveaux de 3-OHBaP étaient fréquemment indétectables pour les expositions aux bitumes, mais atteignaient jusqu'à 0,5 nmol/mol de créatinine lors du rabotage.

**Conclusion :** Alors que les expositions actuelles aux HAP sont faibles lors de l'application de revêtements d'étanchéité bitumineux, elles restent potentiellement importantes lors du rabotage d'anciens revêtements contenant des dérivés de goudrons qui reste une pratique courante. Les biomarqueurs d'exposition les plus pertinents dans ce contexte sont le 1-hydroxypyrene, les fluorénols et phénanthrols, mais pas les naphtols. Les métabolites du BaP (3-hydroxybenzo(a)Pyrene ou TétraoHBP) ne sont recommandés que lors d'exposition à des dérivés de goudrons.

#### VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Grenoble, le : 24.10.2018

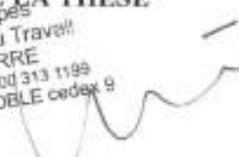
#### LE DOYEN



Pr. Patrice MORAND  
Le Président  
et par délégation  
Le Doyen de Médecine  
Pr. Patrice MORAND

#### LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE

CHU Grenoble Alpes  
Médecine et Santé au Travail  
Pr V. BONNETERRE  
Chef de Service - RPPS 1000 313 1199  
CS 10217 - 38043 GRENOBLE cedex 9



Pr. Vincent BONNETERRE

## Bibliographie

ACGIH.

Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices.

Cincinnati: ACGIH; 2011.

ACGIH.

TLVs and BEIs based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices.

Cincinnati: ACGIH; 2017.

AFNOR.

NF P 84-204 DTU 43.1 Travaux de bâtiment - Etanchéité des toitures-terrasses et toitures inclinées avec éléments porteurs en maçonnerie en climat de plaine.

La Plaine Saint-Denis: AFNOR; Novembre 2004.

AFNOR.

NF DTU 20.1 P1-1 Travaux de bâtiment – Ouvrages en maçonnerie de petits éléments – Parois et murs.

La Plaine Saint-Denis: AFNOR; 2008.

AFNOR.

NF EN 12597. Bitume et liants bitumineux - Terminologie.

La Plaine Saint-Denis: AFNOR; 2014.

AFNOR.

NF EN 1427. Bitumes et liants bitumineux. Détermination du point de ramollissement. Méthode Bille et Anneau.

La Plaine Saint-Denis: AFNOR; 2018.

AFNOR.

NF EN 1426. Bitumes et liants bitumineux. Détermination de la pénétrabilité à l'aiguille.

La Plaine Saint-Denis: AFNOR; 2018.

ANSES.

Evaluation des risques sanitaires liés à l'utilisation professionnelle des produits bitumineux et de leurs additifs. Avis de l'ANSES. Rapport d'expertise collective.

Maisons-Alfort: ANSES; 2013.

Asphalt Institute and Eurobitume.

The bitumen industry. A global perspective. Production, chemistry, use, specification and occupational exposure.

Brussels: Asphalt Institute and Eurobitume ; 2015.

Atkinson R, Arey J.

Atmospheric degradation of volatile organic compounds.

Chem Rev. 2003 Dec;103(12):4605-38.

Barbeau D, Maitre A, Marques M.  
Highly sensitive routine method for urinary 3-hydroxybenzo[a]pyrene quantitation using liquid chromatography-fluorescence detection and automated off-line solid phase extraction. *Analyst*. 2011 Mar 21;136(6):1183-91.

Barbeau D.  
Le 3-hydroxybenzo(a)pyrène urinaire en tant qu'indicateur biologique de l'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques.  
Université de Grenoble;2013

Barbeau D, Lutier S, Choisnard L, Marques M, Persoons R, Maitre A.  
Urinary trans-anti-7,8,9,10-tetrahydroxy-7,8,9,10-tetrahydrobenzo(a)pyrene as the most relevant biomarker for assessing carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons exposure. *Environ Int*. 2018 Mar;112:147-155.

Baud F, Garnier R, dir.  
Toxicologie clinique. 6<sup>ème</sup> édition.  
Paris: Médecine Sciences; 2017.

Boffetta P, Burstyn I, Partanen T, Kromhout H, Svane O, Langard S et al.  
Cancer mortality among European asphalt workers: an international epidemiological study. I. Results of the analysis based on job titles. *Am J Ind Med*. 2003 Jan;43(1):18-27.

Brandt HC, de Groot PC, Molyneux MK, Tindle PE.  
Sampling and analysis of bitumen fumes. *Ann Occup Hyg*. 1985;29(1):27-80.

Burstyn I, Randem B, Lien JE, Langard S, Kromhout H.  
Bitumen, polycyclic aromatic hydrocarbons and vehicle exhaust: exposure levels and controls among Norwegian asphalt workers. *Ann Occup Hyg*. 2002 Jan;46(1):79-87.

Burstyn I, Boffetta P, Heederik D, Partanen T, Kromhout H, Svane O et al.  
Mortality from obstructive lung diseases and exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons among asphalt workers. *Am J Epidemiol*. 2003 Sep 1;158(5):468-78.

Burstyn I, Kromhout H, Partanen T, Svane O, Langard S, Ahrens W et al.  
Polycyclic aromatic hydrocarbons and fatal ischemic heart disease. *Epidemiology*. 2005 Nov;16(6):744-50.

Centers For Disease Control and Prevention (CDC).  
Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals.  
February 2015. [<https://www.cdc.gov/exposurereport/>].

Centers For Disease Control and Prevention (CDC).  
Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Updates Tables.  
Volume 2.  
January 2017. [<https://www.cdc.gov/exposurereport/>].

CSFE – FFB.

Mémento de formation. Terrasses et toitures avec revêtement d'étanchéité à base de bitume.  
Paris: CSFE; 2009.

CSFE-FFB.

Chiffres de l'étanchéité.  
[consulté le 08/10/2018].  
[www.etancheite.com](http://www.etancheite.com)

De Vigan J.

Bitume. In: Dicobat.  
Paris: Arcature; 1992. p. 359.

Engholm G, Englund A, Linder B.

Mortality and cancer incidence in Swedish road paving asphalt workers and roofers.  
Health Environ. 1991;1:62-68.

Eurobitume.

Eurobitume Bitumen Consumption Statistics for Europe 2016.  
Brussels: Eurobitume; 2017.

Forsapre.

Fiche FAST. Etancheur BTP.  
Forsapre; 2014.

Gasthauer E, Maze M, Marchand JP, Amouroux J.

Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature.  
Fuel. 2008 Jun;87(7):1428-34.

Gendre C, Lafontaine M, Morele Y, Payan JP, Simon P.

Relationship between urinary levels of 1-hydroxypyrene and 3-hydroxybenzo[a]pyrene for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons.  
Polycycl Aromat Compd. 2002; 22(3-4):761-69.

Groupement Professionnel des Bitumes (GPB).

Viaduc de la Sioule: un uni parfait et une prouesse technique.  
Bitume Info. 2006;16:19.

Hammond EC, Selikoff IJ, Lawther PL, Seidman H.

Inhalation of benzpyrene and cancer in man.  
Ann N Y Acad Sci. 1976; 271:116-124.

Hansen ES.

Mortality of mastic asphalt workers.  
Scand J Work Environ Health. 1991 Feb;17(1):20-4.

Hrubec Z, Blair AE, Rogot E, Vaught J.

Mortality risks by occupation among U.S. veterans of known smoking status (1954-1980).  
(NIH Publication No. 92-3407).

Bethesda: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health; 1992.

Garnier R.

Surveillance des étancheurs. Medical monitoring of asphalt workers.  
Arch Mal Prof Env. 2017 ;78 :540-545.

IARC.

Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures.  
IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, volume 92.  
Lyon: IARC ; 2010.

IARC.

Bitumens and Bitumen Emissions, and Some N- and S-Heterocyclic Aromatic Hydrocarbons.  
IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, volume 103.  
Lyon: IARC; 2013.

INERIS.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques - Guide méthodologique - Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines.  
Verneuil-en-Halatte: INERIS; 2005.

INRS.

Bitume.  
Paris: INRS; 2017.

INRS.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques. In: Base de données Biotox.  
Paris: INRS; 2018.

Jongeneelen FJ, Anzion RB, Henderson PT.

Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine.  
J Chromatogr. 1987;413:227-32.

Jongeneelen FJ, Anzion RB, Scheepers PT, Bos RP, Henderson PT, Nijenhuis EH et al.

1-Hydroxypyrene in urine as a biological indicator of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in several work environments.  
Ann Occup Hyg. 1988;32(1):35-43.

Jongeneelen FJ.

A guidance value of 1-hydroxypyrene in urine in view of acceptable occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons.  
Toxicol Lett. 2014;231(2):239-48

Lafontaine M, Gendre C, Delsaut P, Simon P.

Urinary 3-hydroxybenzo[a]pyrene as a biomarker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: an approach for determining a biological limit value.  
Polycycl Aromat Compd. 2004; 24(4-5):441-50.

- Lafontaine M.  
Utilisation des métabolites urinaires pour l'estimation et la prévention du risque HAP.  
Bull Inf Santé Environ. 2008;19(5):32-35.
- Lauwerys R.  
Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 5<sup>ème</sup> édition.  
Paris: Masson; 2007.
- Machado ML, Beatty PW, Fetzer JC, Glickman AH, McGinnis EL.  
Evaluation of the relationship between PAH content and mutagenic activity of fumes from roofing and paving asphalts and coal tar pitch.  
Fundam Appl Toxicol. 1993 Nov;21(4):492-9.
- Maître A, Persoons R, Barbeau D, Marques M, Le Gall L, Stoklov M.  
Suivi de l'exposition atmosphérique et biologique aux HAP dans différents secteurs industriels.  
Arch Mal Prof Env. 2010;71(3):516-9.
- Maître A.  
Cartographie d'Exposition Professionnelle aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans le secteur des bitumes. Rapport final ANSES et CHU de Grenoble  
Grenoble: CHU de Grenoble; 2013. [Document interne].
- McClellan MD, Rinehart RD, Sapkota A, Cavallari JM, Herrick RF.  
Dermal exposure and urinary 1-hydroxypyrene among asphalt roofing workers.  
J Occup Environ Hyg. 2007;4 Suppl 1:118-26.
- Menck HR, Henderson BE.  
Occupational differences in rates of lung cancer.  
J Occup Med. 1976 Dec;18(12):797-801.
- Milham S. National Institute for Occupational Safety and Health.  
Occupational Mortality in Washington State 1950-1979.  
Cincinnati: NIOSH; 1997.
- Morabia A, Markowitz S, Garibaldi K, Wynder EL.  
Lung cancer and occupation: results of a multicentre case-control study.  
Br J Ind Med. 1992 Oct;49(10):721-7.
- Niemeier R, Thayer P, Menzies K, Von Thuna P, Moss C, Burg J.  
A comparison of the skin Carcinogenicity of condensed roofing asphalt and coal tar pitch fumes.  
Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: A decade of progress. Proceedings of the Tenth International Symposium 1988:609-647.
- NIOSH.  
Health effects of occupational exposure to asphalt. Department of Health and Human Services.  
Centers for Disease Control and Prevention.  
Cincinnati: NIOSH; 2000.

Nikolova-Pavageau N, Pillière F.  
Cartographie des expositions aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par secteur d'activité : focus sur la surveillance biologique des expositions professionnelles.  
Références en Santé au Travail. 2018;(154):41-63.

Nisse C, Lepage N.  
De la pathologie à la traçabilité des expositions professionnelles aux hydrocarbures aromatiques polycycliques.  
Arch Mal Prof Env. 2010;71(3):512-5.

Norseth T, Waage J, Dale I.  
Acute effects and exposure to organic compounds in road maintenance workers exposed to asphalt.  
Am J Ind Med. 1991;20(6):737-44.

Partanen T, Boffetta P.  
Cancer risk in asphalt workers and roofers: Review and meta-analysis of epidemiologic studies.  
Am J Ind Med. 1994 Dec; 26(6):721-40.

Pukkala E.  
Cancer risk by social class and occupation. A Survey of 109,000 Cancer Cases among Finns of Working Age. Contributions to Epidemiology and Biostatistics, Vol. 7.  
New York: Karger; 1995. p. 12-53.

Randem BG, Langard S, Kongerud J, Dale I, Burstyn I, Martinsen JI et al.  
Mortality from non-malignant diseases among male Norwegian asphalt workers.  
Am J Ind Med. 2003 Jan;43(1):96-103.

Randem BG, Ulvestad B, Burstyn I, Kongerud J.  
Respiratory symptoms and airflow limitation in asphalt workers.  
Occup Environ Med. 2004 Apr;61(4):367-9.

Raulf-Heimsoth M, Pesch B, Spickenheuer A, Bramer R, Schott K, Marczyński B et al.  
Assessment of irritative effects of fumes of bitumen on the airways by using non-invasive methods - Results of a cross-shift study in mastic asphalt workers.  
J Occup Environ Hyg. 2007;4 Suppl 1:S223-27.

Rhomberg LR, Mayfield DB, Goodman JE, Butler EL, Nascarella MA, Williams DR.  
Quantitative cancer risk assessment for occupational exposures to asphalt fumes during built-up roofing asphalt (BURA) operations.  
Crit Rev Toxicol. 2015;45(10):873-918.

Richiardi L, Boffetta P, Simonato L, Forastiere F, Zambon P, Fortes C et al.  
Occupational risk factors for lung cancer in men and women: a population-based case-control study in Italy.  
Cancer Causes Control. 2004 Apr;15(3):285-94.

Schoenberg JB, Stemhagen A, Mason TJ, Patterson J, Bill J, Altman R.  
Occupation and lung cancer risk among New Jersey white males.  
J Natl Cancer Inst. 1987 Jul;79(1):13-21.

Sétra.

Impacts sanitaires des fluxants, fluidifiants et produits anti-kérosène. Service d'études techniques des routes et autoroutes.  
Bagneux: Sétra; 2006.

Siplast.

Lexique.

[consulté le 08/10/2018].

<https://www.siplast.fr/lexique>

Speight JG.

Asphalt. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th edition. Volume 3.  
New York: John Wiley; 1992. p. 689-724.

Stern FB, Ruder AM, Chen G.

Proportionate mortality among unionized roofers and waterproofers.  
Am J Ind Med. 2000 May; 37(5):478-92.

Tepper AL, Burr GA, Feng HA, Singal M, Miller AK, Hanley KW et al.

Acute symptoms associated with asphalt fume exposure among road pavers.  
Am J Ind Med. 2006 Sep;49(9):728-39.

Testud F.

Toxicologie médicale, professionnelle et environnementale. 4<sup>ème</sup> édition.  
Paris: ESKA; 2012.

Tompa A, Jakab MG, Biró A, Magyar B, Major J.

Health, Genotoxicology, and Immune Status of Road Pavers in Hungary.  
J Occup Environ Hyg. 2007; 4 Suppl 1: S154-162.

Toren K, Bergdahl IA, Nilsson T, Jarvholm B.

Occupational exposure to particulate air pollution and mortality due to ischaemic heart disease and cerebrovascular disease.

Occup Environ Med. 2007 Aug; 64(8):515-519.

Viau C, Lafontaine M, Payan JP.

Creatinine normalization in biological monitoring revisited: the case of 1-hydroxypyrene.  
Int Arch Occup Environ Health. 2004 Apr;77(3):177-85.

Vu-Duc T.

L'hydroxypyrene comme indicateur biologique de l'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Communication présentée aux 18<sup>ème</sup> Journées franco-suissees de Médecine du Travail, Aix-les-Bains, 3-4 juin 1999.

La Tronche (France): Société de Médecine du travail Dauphiné Savoie; 1999. p. 111-117.

World Health Organization.

Asphalt (Bitumen). Concise international chemical assessment 59.  
Geneva: WHO; 2005.

Wu MT, Simpson CD, Christiani DC, Hecht SS.

Relationship of exposure to coke-oven emissions and urinary metabolites of benzo(a)pyrene and pyrene in coke-oven workers.

Cancer Epidemiol Biomarkers Prev. 2002 Mar;11(3):311-4.

Zahm SH, Brownson RC, Chang JC, Davis JR.

Study of lung cancer histologic types, occupation, and smoking in Missouri.

Am J Ind Med. 1989;15(5):565-78.

## ÉVALUATION DES RISQUES SANITAIRES LIÉS AUX HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES LORS DE TRAVAUX D'ÉTANCHÉITÉ DE BÂTIMENTS

**Introduction :** Les étancheurs sont exposés aux HAP lors de l'application de nouveaux revêtements d'étanchéité (bitumes) et du rabotage d'anciens revêtements (goudrons). L'objectif de ce travail était de mesurer les expositions actuelles aux HAP des étancheurs mais aussi de les comparer aux données collectées sur une quinzaine d'années, afin de mettre en évidence les facteurs déterminants des niveaux d'exposition et d'en dégager des recommandations de prévention.

**Matériel et méthode :** Une surveillance des expositions a été réalisée lors de plusieurs campagnes entre 2004 et 2017. Les métrologies incluaient à la fois des prélèvements atmosphériques individuels (17 HAP) et/ou une surveillance biologique (analyse des métabolites urinaires du pyrène (1-OHP), Benzo(a)Pyrène (3-OHBaP et TétraolBaP), naphthalène (1- et 2-naphtols), fluorène (1-2-3-9-fluorénols) et phénanthrène (1-2-3-4-9-phénanthrols)). 73 étancheurs de 23 chantiers ont été suivis et répartis en 3 groupes : soudage de feuilles bitumineuses au chalumeau (groupe « bitumes polymères »), collage de feuilles bitumineuses à l'enduit d'application à chaud (groupe « bitumes oxydés ») et rabotage d'anciens revêtements en brai de houille (groupe « dérivés de goudrons »). Les techniques utilisées, produits manipulés et conditions d'exposition ont été systématiquement recueillis.

**Résultats :** 28 prélèvements atmosphériques individuels et 240 prélèvements urinaires ont été analysés. Les métrologies atmosphériques ont mis en évidence une forte prédominance des HAP gazeux par rapport aux HAP particuliers. Les concentrations les plus importantes ont été observées dans le groupe pratiquant du rabotage d'anciens revêtements en brai de houille. Les résultats biologiques étaient cohérents avec les niveaux atmosphériques, indiquant une prédominance des métabolites des HAP à 2-3 cycles aromatiques sur ceux à 4-6 cycles (dont BaP). Les concentrations des étancheurs étaient significativement plus élevées que celles de témoins. Le 1-hydroxypyrrène, 3-fluorénol et 2-phénanthrol apparaissaient comme les biomarqueurs les mieux corrélés à l'exposition et les moins influencés par le tabagisme. Les naphhtols, bien que majoritaires, étaient en revanche non corrélés à l'exposition et fortement influencés par le tabagisme. Les niveaux de 3-OHBaP étaient fréquemment indétectables pour les expositions aux bitumes, mais atteignaient jusqu'à 0,5 nmol/mol de créatinine lors du rabotage.

**Conclusion :** Alors que les expositions actuelles aux HAP sont faibles lors de l'application de revêtements d'étanchéité bitumineux, elles restent potentiellement importantes lors du rabotage d'anciens revêtements contenant des dérivés de goudrons qui reste une pratique courante. Les biomarqueurs d'exposition les plus pertinents dans ce contexte sont le 1-hydroxypyrrène, les fluorénols et phénanthrols, mais pas les naphhtols. Les métabolites du BaP (3-hydroxybenzo(a)Pyrène ou TétraolBaP) ne sont recommandés que lors d'exposition à des dérivés de goudrons.