



HAL
open science

Risques toxicologiques “ métaux ” et “ hydrocarbures aromatiques polycycliques ” en métallurgie et recommandations de surveillance biologique de l’exposition pour le médecin du travail

Léa Pautasso

► To cite this version:

Léa Pautasso. Risques toxicologiques “ métaux ” et “ hydrocarbures aromatiques polycycliques ” en métallurgie et recommandations de surveillance biologique de l’exposition pour le médecin du travail. Médecine humaine et pathologie. 2020. dumas-02968139

HAL Id: dumas-02968139

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-02968139>

Submitted on 15 Oct 2020

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.

La propriété intellectuelle du document reste entièrement celle du ou des auteurs. Les utilisateurs doivent respecter le droit d'auteur selon la législation en vigueur, et sont soumis aux règles habituelles du bon usage, comme pour les publications sur papier : respect des travaux originaux, citation, interdiction du pillage intellectuel, etc.

Il est mis à disposition de toute personne intéressée par l'intermédiaire de [l'archive ouverte DUMAS](#) (Dépôt Universitaire de Mémoires Après Soutenance).

Si vous désirez contacter son ou ses auteurs, nous vous invitons à consulter la page de DUMAS présentant le document. Si l'auteur l'a autorisé, son adresse mail apparaîtra lorsque vous cliquerez sur le bouton « Détails » (à droite du nom).

Dans le cas contraire, vous pouvez consulter en ligne les annuaires de l'ordre des médecins, des pharmaciens et des sages-femmes.

Contact à la Bibliothèque universitaire de Médecine
Pharmacie de Grenoble :
bump-theses@univ-grenoble-alpes.fr

Année : 2020

**RISQUES TOXICOLOGIQUES « METAUX »
ET « HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES » EN
METALLURGIE ET RECOMMANDATIONS DE SURVEILLANCE BIOLOGIQUE
DE L'EXPOSITION POUR LE MEDECIN DU TRAVAIL**

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

Léa PAUTASSO

[Données à caractère personnel]

THÈSE SOUTENUE PUBLIQUEMENT À LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE
GRENOBLE

Le : 05/10/2020

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE

Président du jury :

M. le Professeur Vincent BONNETERRE

Membres :

M. le Professeur Anne MAITRE (directrice de thèse)

M. le Professeur Luc FONTANA

M. le Docteur Renaud PERSOONS

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 2019-2020

ENSEIGNANTS DE L'UFR DE MEDECINE

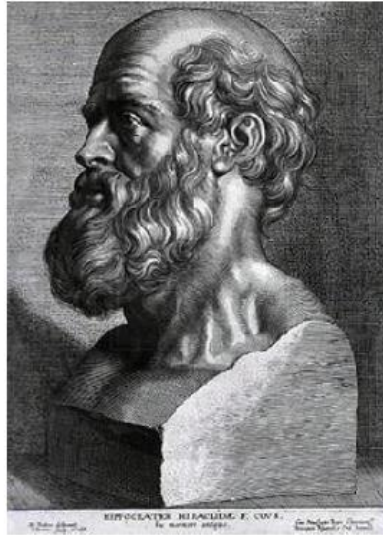
CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	ALBALADEJO Pierre	Anesthésiologie-réanimation et médecine péri-opératoire
PU-PH	APTEL Florent	Ophthalmologie
PU-PH	ARVIEUX-BARTHELEMY Catherine	Chirurgie viscérale et digestive
PU-PH	BAILLET Athan	Rhumatologie
PU-PH	BARONE-ROCHETTE Gilles	Cardiologie
PU-PH	BAYAT Sam	Physiologie
MCF Ass.MG	BENDAMENE Farouk	Médecine Générale
PU-PH	BENHAMOU Pierre Yves	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
PU-PH	BERGER François	Biologie cellulaire
MCU-PH	BIDART-COUTTON Marie	Biologie cellulaire
PU-PH	BLAISE Sophie	Chirurgie vasculaire ; médecine vasculaire
MCU-PH	BOISSET Sandrine	Bactériologie-virologie
PU-PH	BOLLA Michel	Cancérologie-Radiothérapie
PU-PH	BONAZ Bruno	Gastroentérologie, hépatologie, addictologie
PU-PH	BONNETERRE Vincent	Médecine et santé au travail
PU-PH	BOREL Anne-Laure	Nutrition
PU-PH	BOSSON Jean-Luc	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU PH	BOTTARI Serge	Biologie cellulaire
PR Ass.MG	BOUCHAUD Jacques	Médecine Générale
PU-PH	BOUGEROL Thierry	Psychiatrie d'adultes
PU-PH	BOUILLET Laurence	Médecine interne
MCU-PH	BOUSSAT Bastien	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
PU-PH	BOUZAT Pierre	Anesthésiologie-réanimation et médecine péri-opératoire
PU-PH	BRAMBILLA Christian	Pneumologie
PU PH	BRAMBILLA Elisabeth	Anatomie et cytologie pathologiques
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 cardiovasculaire
MCU-PH	BRIOT Raphaël	Thérapeutique-médecine de la douleur
MCU-PH	BROUILLET Sophie	Biologie et médecine du développement et de la reproduction
PU-PH	CAIN Jean-Yves	Hématologie
PU PH	CARPENTIER Patrick	Chirurgie vasculaire, médecine vasculaire
PR Ass.MG	CARRILLO Yannick	Médecine Générale
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

CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	CHARLES Julie	Dermato-vénérologie
MCF Ass.MG	CHAUVET Marion	Médecine Générale
PU-PH	CHAVANON Olivier	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
PU-PH	CHIQUET Christophe	Ophthalmologie
PU-PII	CIIRICA Mircea	Chirurgie viscérale et digestive
PU-PH	CINQUIN Philippe	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU-PH	CLAVARINO Giovanna	Immunologie
PU-PH	COHEN Olivier	Histologie, embryologie et cytogénétique
PU-PH	COURVOISIER Aurélien	Chirurgie infantile
PU-PH	COUTTON Charles	Génétique
PU-PH	COUTURIER Pascal	Gériatrie et biologie du vieillissement
PU-PII	CRACOWSKI Jean-Luc	Pharmacologie fondamentale, pharmacologie clinique
PU PH	CURE Hervé	Cancérologie
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-PII	DERANSART Colin	Physiologie
PU PH	DESCOTES Jean Luc	Urologie
PU-PH	DETANTE Olivier	Neurologie
MCU-PH	DIFTERICH Klaus	Génétique
MCU-PH	DOUTRELEAU Stéphane	Physiologie
MCU-PH	DUMESIKE-PERARD Chantal	Immunologie
PU-PH	EPAULARD Olivier	Maladies infectieuses ; Maladies tropicales
PU-PH	ESTEVE François	Biophysique et médecine nucléaire
MCU PH	EYSSERIC Hélène	Médecine légale et droit de la santé
PU-PH	FAUCHERON Jean-Luc	Chirurgie viscérale et digestive
MCU-PH	FAURE Julien	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	FERRETTI Gilbert	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	FEUERSIEIN Claude	Physiologie
PU-PH	FONTAINE Éric	Nutrition
PU-PII	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-PII	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	Nutrition
PU-PH	HAINAUT Pierre	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	HALIMI Serge	Nutrition
PU-PH	HENNEBICQ Sylviane	Biologie et médecine du développement et de la reproduction
PU-PII	HOFFMANN Pascale	Gynécologie-obstétrique

CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	HOMMEL Marc	Neurologie
PU-MG	IMBERT Patrick	Médecine Générale
PU-PH	JOUK Pierre-Simon	Génétique
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, économie de la santé et prévention
MCU-PH	LABLANCHE Sandrine	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
MCU-PH	LANDELLE Caroline	Bactériologie – virologie ; Hygiène hospitalière
PU-PH	LANTUEJOL Sylvie	Anatomie et cytologie pathologiques
MCU-PH	LARDY Bernard	Biochimie et biologie moléculaire
MCU - PII	LE GOUELLEC Audrey	Biochimie et biologie moléculaire
PU PH	LECCLA Marie Thérèse	Dermato vénéréologie
MCF Ass.MG	LEDOUX Jean-Nicolas	Médecine Générale
PU-PH	LEROY Vincent	Gastroentérologie ; hépatologie ; addictologie
PU-PH	LETOUBLON Christian	Chirurgie viscérale et digestive
PU-PH	LEVY Patrick	Physiologie
PU-PH	LONG Jean-Alexandre	Urologie
MCU-PH	LUPO Julien	Bactériologie-virologie
PU PH	MAGNE Jean Luc	Chirurgie vasculaire ; Médecine vasculaire
MCU-PH	MAIGNAN Maxime	Médecine d'urgence
PU-PH	MAITRE Anne	Médecine et santé au travail
MCU-PH	MALLARET Marie-Reine	Hygiène hospitalière
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	Histologie, embryologie et cytogénétique
MCU-PH	MONDET Julie	Histologie, embryologie et cytogénétique
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-SIBLOT Denis	Pneumologie
MCU PH	MORTAMET Guillaume	Pédiatrie
PU-PH	MOUSSEAU Mireille	Cancérologie
PU-PH	MOUTET François	Chirurgie plastique, reconstructrice et esthétique ; brûlologie
MCF Ass.MG	ODDOU Christel	Médecine Générale
MCU-PH	PACLEI Marie-Hélène	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	PAILHE Régis	Chirurgie orthopédique et traumatologie
PU-PH	PALOMBI Olivier	Anatomie
PU-PH	PARK Sophie	Hématologie ; Transfusion
PU-PH	PASSAGLIA Jean-Guy	Anatomie
PR Ass.MG	PAUMIER-DESBRIFRES Françoise	Médecine Générale
PU-PH	PAYEN DE LA GARANDERIE Jean-François	Anesthésiologie-réanimation et médecine péri-opératoire
MCU-PH	PAYSANI François	Medecine légale et droit de la santé
MCU-PH	PELLETIER Laurent	Biologie cellulaire
PU-PH	PELLOUX Hervé	Parasitologie et mycologie

CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
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	Bactériologie-virologie
PU-PH	POLACK Benoît	Hématologie
PU-PH	POLOSAN Mircea	Psychiatrie d'adultes
PU-PH	KAMBEAUD 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	RIETHMULLER Didier	Gynécologie-obstétrique ; gynécologie médicale
PU-PH	RIGHINI Christian	Oto-rhino-laryngologie
PU-PH	ROMANET Jean Paul	Ophthalmologie
PU-PH	KOSTAING Lionel	Néphrologie
MCU-PH	ROUSTIT Matthieu	Pharmacologie fondamentale ; pharmacologie clinique ; addictologie
MCU-PH	ROUX-BUISSON Nathalie	Biochimie et biologie moléculaire
MCF Ass.MG	ROYER DE VERICOURT Guillaume	Médecine Générale
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	SCHWEBEL Carole	Médecine intensive-réanimation
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	Médecine intensive-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 Gerald	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	Gastroentérologie ; hépatologie ; addictologie

PU-PH : Professeur des Universités - Praticiens Hospitaliers
 MCU-PH : Maître de Conférences des Universités - Praticiens Hospitaliers
 PU-MG : Professeur des Universités de Médecine Générale
 MCU-MG : Maître de Conférences des Universités de Médecine Générale
 PR Ass.MG : Professeur des Universités Associé de Médecine Générale
 MCF Ass.MG : Maître de Conférences Associé 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, pour son implication au travail, au temps passé lors des relectures des dossiers et à sa transmission de connaissance.

Au Professeur Anne MAITRE, pour son implication dans tout notre parcours, à son dynamisme et son soutien dans nos choix de filière.

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

Au Docteur Renaud PERSOONS, sans qui ce travail ne serait pas d'aussi bonne qualité. Pour sa pédagogie lors du stage de toxicologie et son soutien tout au long de ma thèse. Merci de m'avoir donné goût à la toxicologie en rendant ce travail intéressant par les visites en entreprises, et des points toxicologiques.
Merci Renaud d'avoir été disponible lors de mes nombreuses sollicitations.

A toute l'équipe du Laboratoire de Toxicologie Professionnelle et Environnementale du CHU de Grenoble,

A Sylvette LIAUDY, documentaliste, merci d'avoir pris du temps pour ma bibliographie.

A Sylvie, notre secrétaire,

Aux Services de Santé au Travail, aux services de médecine qui m'ont accueilli durant mon internat. Merci à toutes les équipes (médecins, infirmières, psychologues, ergothérapeutes, ergonomes, case manager, job coach, aides soignante, IPRP, secrétaires, toxicologues et j'en oublie certainement beaucoup....), merci aux directeurs. Je remercie particulièrement les médecins de mes stages, qui m'ont formé et me forme encore (Magali).

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

A mes amis, pour tous nos moments de partages, de soirée (d'alcool et parfois d'infusion nuit tranquille ☺), de vacances, de brunch, de camping, de meeting, de jardin du thé, de session ski, et parfois juste des moments tout simple,

Le club des douzes,

Les amis de BO city

Les amis du lycée

Les amitiés de toujours (A.J et V.D)

A mes collocataires

A toi Mathieu <3, merci de m'avoir fait passer le cap des ptites roulettes ! #Bientôt la future MyriamNicole#

A mes parents particulièrement pour leur soutien dans tout ce que j'entreprend et à leur amour pour leurs deux filles.

Merci maman pour ta patience dans mes relectures, à corriger mes millions de fautes d'orthographe !

A ma sœur, félicitation pour le bébé (à l'heure où j'écris cette thèse il s'appelle encore J.C)
Lorsque je serai devant le jury, toi tu seras certainement en train de préparer le sac, le lendemain se sera le jour J ! Félicitation à vous deux, vous faites une belle famille de 4.

A mes grands parents et Christiane pour tous les bons moments passés ensemble. Merci Mémé (et Pépé : une pensée pour toi) de m'avoir accueilli sur Grenoble, j'ai été très contente de passer ces moments avec vous.

A mes cousins, mes cousines,

A mes tantes, mes oncles

A tous les amis de la famille, une pensée particulière à toi Luc , merci collègue de m'avoir aidé dans mon moment de stress ce fameux vendredi, et merci pour ton soutien.

A ma belle famille

Abréviations :

ANSES: Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

AOD :Argon Oxygen Decarburization

As : Arsenic

β 2M : β 2-microglobuline

BPCO : Bronchopneumopathie Chronique Obstructive

CCPP : consultation de pathologie professionnelle

CBP : cancer broncho pulmonaire

Cd : cadmium

Cr : Chrome

Co : Cobalt

CHU : Centre Hospitalier Universitaire

CIM 10 : classification internationale des maladies, 10e révision

CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer / IARC : International Agency for Research on Cancer

CIPT : classification international type des professions

DP: Début de Poste

DS-DP: Début de Semaine - Début de Poste

ESR :Electro Slag Remelting

Fe : oxyde de fer

FP: Fin de Poste

FS-FP: Fin de Semaine - Fin de Poste

GES : groupes d'exposition similaires

GHE : groupe d'exposition homogène

HAPs : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HSE : Health and Safety Executive

HTA: Hypertension artérielle

IC95 : Intervalle de confiance 95 %

J1FP : Jour 1 fin de poste

JxDP : Jour en en début de poste ,

JxMP : Jour en milieu de poste

JxFP : Jour en fin de poste

JxFP+16h : Jour en fin de poste + 16 heures

MCR : maladie rénale chronique

MP: Maladie professionnelle

Mn : Manganèse

Mo : Molybdène

Ni : Nickel

NAF : Nomenclature d'activités française

OAP: Œdème aigu du poumon

Pb : Plomb

PID : pneumopathies interstitielles diffuses

PRT : pathologie en lien avec le travail

PST : Problèmes de Santé au Travail

QI : quotient intellectuel

RNV3P : Réseau national de vigilance et de prévention des pathologies professionnelles

RPB : protéine transporteuse du rétinol

SFMT : société française de médecine du travail

Ti : Titane

UE : Union Européenne

UV : ultra violet

VAR :Vacuum Arc Remelting
VBI: Valeur biologique d'interprétation
VLB: Valeur limite biologique
VLEP: Valeur Limite d'Exposition Professionnelle
RA / RG: Régime agricole / général(Sécurité sociale)
RNV3P : Réseau national de vigilance et de prévention des pathologies professionnelles
VBR : valeurs biologiques de référence
Zn : zinc
1-OHP: 1-HydroxyPyrène
3-OHBaP: 3-HydroxyBenzo(a)Pyrène

Lexique des termes usuels en métallurgie

Alliage : produit métallique obtenu en incorporant à un métal un ou plusieurs éléments (Dictionnaire Robert).

Métal : est un élément chimique caractérisé par une forte conductivité thermique et électrique, un éclat particulier dit « éclat métallique », une aptitude à la déformation et une tendance marquée à former des cations. (Larousse).

Métal lourd : est un élément ayant une masse volumique élevée ($> 5 \text{ g/cm}^3$) comme le mercure et le plomb, puis le cadmium.

Gangue : Matière sans valeur entourant une pierre précieuse dans son gisement naturel. (Larousse)

Fondant : Matière qui, ajoutée au minerai, forme avec la gangue des combinaisons fusibles se séparant du métal. (Larousse)

Chaux : Oxyde de calcium CaO : substance blanche obtenue par la calcination des calcaires dans des fours à chaux. Elle sert de fondant en métallurgie.

Fonte : alliage fer-carbone contenant plus de 2 % de carbone, et d'autres éléments.

Acier : est un alliage fer-carbone contenant moins de 2 % de carbone, et d'autres éléments.

Laitier : Sous-produit métallurgique essentiellement composé de silicates, formé au cours des fusions d'élaboration et rassemblant les impuretés provenant des matières premières. (Larousse)

INTRODUCTION.....	15
PARTIE I : PROCEDES METALLURGIQUES ET ENJEUX TOXICOLOGIQUES.....	19
A. DEFINITION DE LA METALLURGIE ET PRESENTATION DES PRINCIPAUX PROCEDES.....	20
1. METALLURGIE PRIMAIRE ET SECONDAIRE : PROCEDE D'ELABORATION ET D'AFFINAGE DES ALLIAGES	25
a) Métallurgie primaire.....	25
(1) Filière « fonte»:	26
(2) Filière « ferrailles»:	27
b) Métallurgie secondaire	28
c) Techniques de métallurgie extractive et secondaire.....	29
(1) PYROMÉTALLURGIE:	29
(2) HYDROMETALLURGIE :	33
(3) ELECTROMETALLURGIE :	34
d) Coulée et fonderie	36
(1) LA FONDERIE :	36
(2) LA COULEE EN LINGOT	37
e) Exemple d'une aciérie électrique et des procédés utilisés dans la fabrication d'acier inoxydable	38
2. TRAITEMENTS THERMIQUES DES ALLIAGES.....	47
a) Mise en forme à chaud: laminage, forgeage, estampage, matriçage, emboutissage, estampage	47
b) Les traitements thermiques : revenu, recuit, trempe	50
(1) Les traitements thermiques	50
(2) Les traitements thermochimiques.....	52
c) soudage- brasage -oxycoupage.....	53
d) Elaboration de poudres métalliques par atomisation gazeuse	55
3. TRAITEMENTS MECANIQUES	58
a) Usinage à sec: meulage, polissage, ponçage, perçage, écroutage, grenailage, découpage, sciage.....	58
b) Usinage avec fluide de coupes (tourneur, fraiseur, décolletage, rectification) ..	59
c) étirage , tréfilage, redressage , emboutissage	61
4. TRAITEMENT DE SURFACE DES METAUX.....	63
B. RISQUES TOXICOLOGIQUES LIES AUX METAUX ET HAP EN METALLURGIE	65
1. METALLURGIE ET TOXICITE DES METAUX / HAP RENCONTRES	66
a) Toxicité et métrologie des principaux métaux rencontrés en métallurgie et métalloïde	66
(1) Arsenic.....	66
(2) Cadmium	68
(3) Chrome	70
(4) Cobalt.....	72

(5) Manganèse :.....	74
(6) Molybdène.....	76
(7) Nickel.....	77
(8) Plomb.....	79
(9) Titane.....	82
(10) Caractéristique commune de différents métaux : la fièvre des fondeurs/soudeurs.....	83
b) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	88
C. PROBLEMES DE SANTE AU TRAVAIL IDENTIFIES DANS LA BASE RNV3P.....	94
1. Présentation du réseau :	94
2. Problèmes de santé au travail en métallurgie enregistrés dans RNV3P	94
Partie II - Article :.....	117
RÉSUMÉ	119
INTRODUCTION.....	123
MATÉRIEL ET MÉTHODE	124
RÉSULTATS	127
DISCUSSION	131
CONCLUSIONS	136
REFERENCES	138
Partie III - Recommandations.....	147
D. Dans une démarche de substitution ou de réduction du risque :.....	148
E. Evaluer le risque par une surveillance des expositions.....	151
F. Le Suivi médical.....	153
1. à la visite d'embauche.....	153
2. Les visites de suivi.....	154
Bibliographie.....	161
Conclusion:.....	167

Table des figures

Figure 1: hache plate en cuivre et chaudron en bronze [MEDIACHIMIE]	16
Figure 2 : Schéma de fabrication du fer et de l'acier [MOFFIT A].	23
Figure 3 : Elaboration et affinage des aciers , les différentes étapes[PHILIBERT J].....	25
Figure 4: Image d'un haut fourneau	27
Figure 5- four de calcination :schema du four de fusion éclair [BLAZY P]	30
Figure 6: four de grillage: schema de la grille Dwight-Lloyd [BLAZY P]	30
Figure 7: schéma de la colonne de distillation pour la séparation zinc-cadmium.....	31
Figure 8 : Principe de l'hydrométallurgie.[RIZET.2000]	34
Figure 9 : opération de séparation de phase en pyrométallurgie [technique de l'ingénieur]	Erreur ! Signet non défini.
Figure 10: Exemple d'une aciérie électrique et des procédés utilisés dans la fabrication d'acier inoxydable	38
Figure 11: Four à induction [MASSON JM. Élaboration de l'acier moulé . Fours de fusion]	39
Figure 12: Four électrique à arc de type Héroult: [MASSON JM. Élaboration de l'acier moulé . Fours de fusion.2005].....	40
Figure 13: schéma du dispositif de moussage du laitier [MASSON JM. Élaboration de l'acier moulé , Analyse des processus métallurgiques.2015].....	43
Figure 14: Procédé AOD [Affinage des aciers inoxydables 2008 JP.CUNAT]	44
Figure 15 : Image d'un procédé ESR à gauche et VAR à droite [JARDY,A	46
Figure 16: image d'une machine à forger.....	48
Figure 17: principe du laminage.....	48
Figure 18: cycle de refroidissement d'un traitement thermique. Source: [PHILIBERT J].....	51
Figure 19 : les différents procédés de soudage. Source[THAON I]	53
Figure 20: schéma d'Elaboration de poudre métallique par atomisation gazeuse	56
Figure 21 : Filère de la métallurgie des poudres Source :[EUDIER.M .Métallurgie des poudres.].....	57
Figure 22 :composition des fluides de coupe [rapport ANSES Fluides de coupe, 2012]	60
Figure 23 : Machine à tréfiler à sec. Source[LEFORT A. Tréfilage de l'acier.]	61
Figure 24: exemple de simulation du tréfilage d'un acier haut carbone Source[LEFORT A. Tréfilage de l'acier.]	62
Figure 25 :Evolution annuelle de la prévalence des PRT en lien avec le secteur de la métallurgie.....	101
Figure 26: Répartition des PRT 2/3 par secteur d'activité	102
Figure 27 : Répartition des PRT 2/3 par profession.....	105
Figure 28 : données sur les 11 types de cancers analysés dans la base RNV3P de 2001 à 2016 en termes de nombre de PST et de PRT (extrait du rapport RNV3P ANSES Nov 20218) ...	112
Figure 29: Zoome sur les six premiers postes de travail les plus rencontrés dans les nouveaux PRT, selon les pathologies rencontrées (en %) en 2016 [Rapport d'activité de l'ANSES 2016].....	117
Figure 30: Usages ou contextes les plus fréquemment rencontrés dans les CCPP (>40 et imputabilité au moins faible), pour les nouveaux PRT, en 2016 (N=10 519)	117
Figure 30 Logigramme permettant le choix de la méthode d'évaluation des expositions professionnelles à privilégier [SFMT 2016]	151
Figure 28: proposition d'algorithme de surveillance médicale apres exposition professionnelle à des agents cancérigènes pulmonaires [Image tirée des recommandations de la SFMT: Exposition à des agents cancérigènes pulmonaires ;2015]	156
Figure 29: proposition d'algorithme de surveillance médicale apres exposition professionnelle à un cancérigène vésical [Image tirée des recommandations de la SFMT: Application aux cancérigènes pour la vessie Avril 2012].....	158

Table des Tableaux :

Tableau 1: Différentes branches d'activités de la FORGE (d'après le Centre d'Information de la FORGE CIFORGE) [GAUCHERON].....	49
Tableau 2 : Les traitements thermiques des aciers [Techniques ingénieur].....	50
Tableau 3: Toxicocinétique et Toxicité du Plomb, Chrome, Cobalt, Manganèse, Nickel, Cadmium, Titane.....	84
Tableau 4: Toxicocinétique et Toxicité des HAPs.....	93
Tableau 5: nombre de PRT par type de pathologies (classification CIM10).....	100
Tableau 6 : répartition (%) des PRT 2/3 par type de pathologies en fonction des secteurs d'activité NAF correspondants.....	103
Tableau 7: répartition (%) des PRT 2/3 par type de pathologies en fonction des professions (CITP) correspondantes.....	106
Tableau 8: Les principales nuisances chimiques associées aux pathologies	108
Tableau 9: tableau récapitulatif des principaux effets toxiques des métaux et HAP.	155

INTRODUCTION

C'est en Mésopotamie que les premiers objets issus du travail des métaux sont découverts, datant de la fin de la préhistoire et du début de l'Antiquité. Il s'agit d'objets en cuivre ou or d'abord martelés pour obtenir des outils, des armes. Par la suite la maîtrise du feu permet de modifier les propriétés du métal, elle permet la fusion et la coulée en moule pour obtenir des objets creux et de forme désirée.



Figure 1: hache plate en cuivre et chaudron en bronze [MEDIACHIMIE]

La maîtrise des métaux va marquer la société tant sur le plan technologique que sur le plan sociétal. Ainsi, certaines époques portent leur nom c'est le cas de l'« âge du bronze » (d'environ 2500 à 800 avant Jésus-Christ) ou encore l'«age du fer» (vers 1200 av. J.-C. dans le monde méditerranéen, vers 800 à 700 av. J.-C. dans le nord de l'Europe). [MEDIACHIMIE ; 2012]

Depuis, la métallurgie n'a cessé de progresser, de l'état d'une technique traditionnelle à celui d'une technique très évoluée. Les applications sont aujourd'hui nombreuses, nous les retrouvons dans notre vie quotidienne, avec des solutions de pointe, d'alliages spéciaux pour l'aéronautique, l'électronique, le bâtiment, l'automobile, et d'innombrables autres usages.

Ainsi la définition de la métallurgie a largement évolué, elle est désormais la science des métaux ainsi que l'ensemble des procédés et des techniques d'extraction, d'élaboration, de mise en forme et de traitement des métaux et de leurs alliages (LAROUSSE).

Du fait de la diversité des matières premières utilisées (minerais, métaux, matériaux réfractaires, charbon à coke...), la question des risques toxicologiques et des pathologies professionnelles susceptibles d'être diagnostiquées est importante à considérer. Ainsi pour les métiers qualifiés de la métallurgie, les tumeurs malignes se situent au premier rang des pathologies rencontrées (en %) en 2016, viennent ensuite les maladies de l'appareil respiratoire, toux et dyspnée, les troubles musculosquelettiques, les maladie de la peau et du tissu cellulaire sous cutané, et enfin les trouble mentaux et du comportement, surmenage et stress. [ANSES.Rapport d'activité 2016]

Dans ce travail nous nous intéresserons exclusivement au risque chimique et aux pathologies qui en découlent.

En France, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a confirmé dans son rapport d'activité de 2016 que les métiers spécialisés de la métallurgie (derrière ceux du bâtiment et de la construction spécialisée) sont parmi les plus touchés par les cancers dits « professionnels » (plus de 11 000 cas de cancer des bronches, des voies urinaires, du sein, du rein, du larynx, du sinus, du côlon, du rectum, de la peau (hors mélanome), du système nerveux central, hémopathies lymphoïdes matures, leucémies myéloïdes diagnostiqués de 2001 à 2016).

La production de fonte et d'acier en fonderie a été classée cancérigène pour l'homme (groupe 1) par le CIRC. Une preuve suffisante a été démontrée entre les expositions émises durant cette production et le risque d'avoir un cancer du poumon. [IARC,Vol100F ;2012].

Les fumées de soudage ont été classées agent cancérigène avéré pour l'homme (catégorie 1) par le CIRC. Une preuve suffisante a été démontrée entre fumées de soudage et cancer du poumon (excès de risque ajusté aux facteurs confondants) [IARC, Vol 118 ;2017]. Une preuve limitée a été trouvée pour le cancer du rein (peu d'études ont ajusté au solvant notamment trichloréthylène).

Ces pathologies sont bien souvent la conséquence d'une poly-exposition à plusieurs substances chimiques. Celle-ci rend difficile la mise en évidence du lien avec des maladies, d'où l'importance d'études complémentaires.

Les objectifs de ce travail de thèse étaient de :

- **Décrire les principaux procédés industriels métallurgiques et les risques toxicologiques associés**
- **Rédiger des fiches descriptives permettant de regrouper les travailleurs en groupes d'exposition similaire (GES) aux polluants visés (métaux, HAP) en fonction de leurs postes de travail et activités professionnelles**
- **Décrire les principales pathologies professionnelles diagnostiquées dans la base RNV3P chez des travailleurs de la métallurgie**
- **Caractériser les expositions professionnelles actuelles aux métaux et HAP dans différentes usines métallurgiques françaises**
- **Elaborer quelques recommandations de prévention et de surveillance des travailleurs à partir de ce travail d'évaluation des expositions.**

**PARTIE I : PROCÉDES
METALLURGIQUES ET
ENJEUX
TOXICOLOGIQUES**

A. DEFINITION DE LA METALLURGIE ET PRESENTATION DES PRINCIPAUX PROCEDES

La métallurgie est un terme général qui désigne l'ensemble des techniques d'extraction, d'élaboration, de mise en forme et de traitement des métaux et de leurs alliages. (Dictionnaire Larousse). Un métal est un élément chimique caractérisé par une forte conductivité thermique et électrique, un éclat particulier dit « éclat métallique », une aptitude à la déformation et une tendance marquée à former des cations. (Larousse). Les métaux sont présents dans la croûte terrestre sous forme de minerais. Ils peuvent être à l'état pur (comme l'or) ou composés c'est à dire mélangés à d'autres éléments. On connaît 43 métaux auxquels s'ajoutent 12 apparentés dits « alcalins » et « alcalinoterreux » et 14 lanthanides encore appelés terres-rares ainsi que 14 actinides et sept métalloïdes. Ces derniers ont des propriétés physiques et chimiques intermédiaires entre un métal et un non-métal. Tous ces éléments sont retrouvés sur le tableau dit « périodique de Mendeleïev ». Un métal lourd est un élément ayant une masse volumique élevée ($> 5 \text{ g/cm}^3$) comme le mercure et le plomb, puis le cadmium.

The image shows a standard periodic table of elements, color-coded by groups. A legend at the top identifies the colors: Solide (Solid), Liquide (Liquid), Gazeux (Gaseous), Inconnu (Unknown), Métaux alcalins (Alkali metals), Métaux alcalino-terreux (Alkaline earth metals), Métaux de transition (Transition metals), Métaux pauvres (Poor metals), Lanthanides, Actinides, Métalloïdes (Metalloids), Non-métaux (Non-metals), Halogènes (Halogens), and Gaz rares (Noble gases). The table includes element symbols, atomic numbers, and names. A separate section at the bottom shows the lanthanide and actinide series.

le tableau périodique Mendeleïev. © Guillaume Le Bloas, fotolia

L'alliage est un produit métallique obtenu en incorporant à un métal un ou plusieurs éléments (Dictionnaire Robert). On distingue deux types d'alliages, les alliages ferreux et non ferreux.

Dans les alliages ferreux nous pouvons différencier :

- Les **fontes** qui sont des alliages de fer et de carbone (> 2% de carbone),
- Les **aciers**, alliage de fer (Fe) et de carbone (C) (< 2% de carbone). Ils contiennent également souvent du chrome (Cr) et nickel (Ni) (>10,5% de Cr dans les aciers inox), du manganèse (aciers doux) et du molybdène). On retrouve aussi des impuretés, notamment le soufre (S) et le phosphore (P), mais aussi le plomb (Pb) et l'étain (Sn) et plus rarement de l'arsenic (As) ou de l'antimoine (Sb).
- Les **ferroalliages** contenant du fer et un autre métal dans une proportion variable (ferrosilicium, ferromanganèse, ferra nickel, ferrochrome...). Ils sont utilisés comme ingrédient pour l'obtention d'alliages dans la sidérurgie, ou utilisés dans les aciéries.

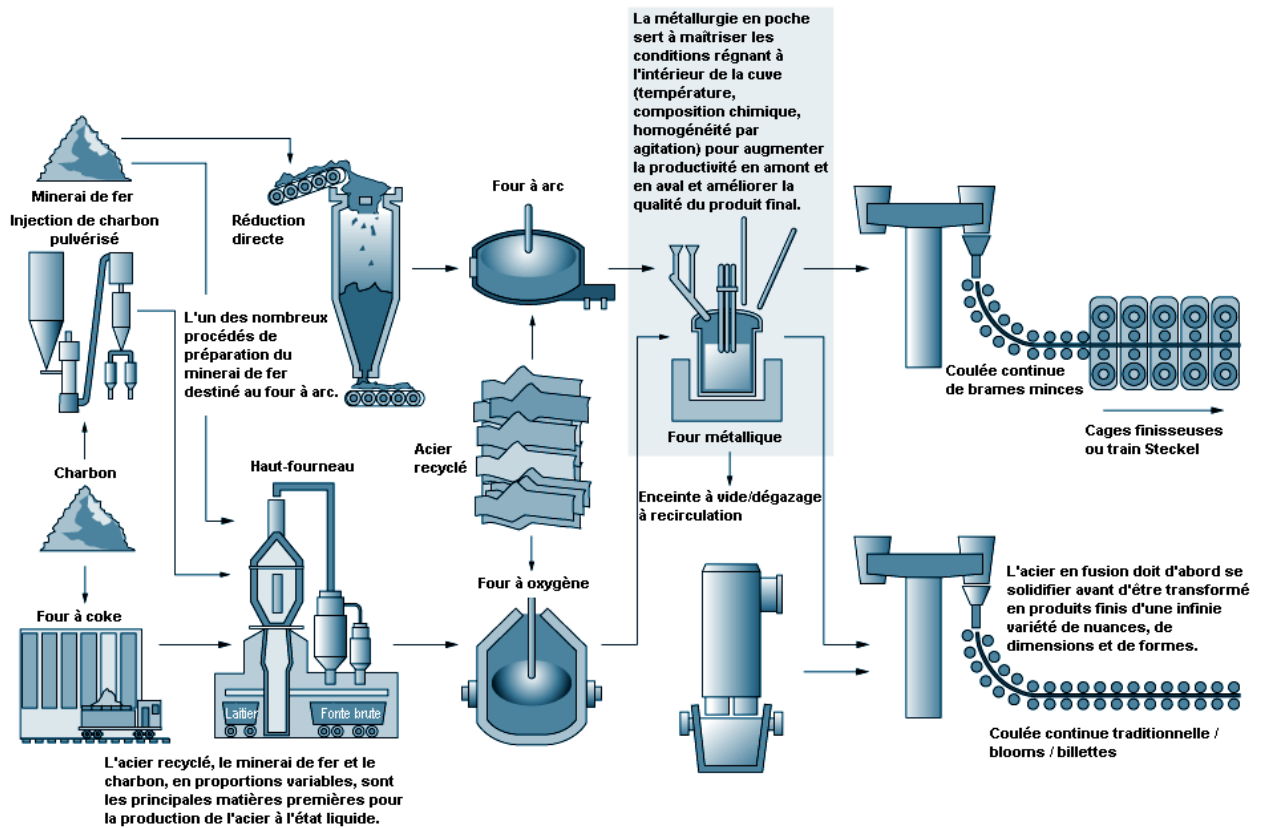
Dans les alliages non ferreux nous pouvons différencier :

- Les alliages cuivreux, composés de bronze (cuivre + étain)
- Le laiton composé de cuivre et de zinc
- Le billon alliage de cuivre et d'argent
- Les alliages d'aluminium, de magnésium, de zinc

Une aciérie est une usine servant à produire de l'acier sous la forme de produits semi-finis. Il existe deux types d'aciérie :

- les **aciéries à l'oxygène** effectuant la conversion de la fonte liquide en acier : **hauts fourneaux**
- les **aciéries électriques** qui sont basées sur la fusion des ferrailles. Elles traitent aussi les minerais de fer réduits et la fonte.

Le terme « sidérurgie » correspond à la métallurgie du fer.



Source: American Iron and Steel Institute (AISI), 1995.

Figure 2 : Schéma de fabrication du fer et de l'acier [MOFFIT A].

Les différentes étapes de la Métallurgie ne suivent pas forcément un chemin linéaire. Chaque auteur les définit à sa manière. Pour cette thèse, nous présenterons les différents procédés métallurgiques pour qu'ils correspondent aux codages réalisés pour l'article en partie 2. Ainsi nous distinguerons quatre étapes :

1) L'ELABORATION ET AFFINAGE DES ALLIAGES

Les procédés d'élaboration des matériaux de base: c'est la métallurgie primaire ou de première transformation qui part du minerai pour donner le premier produit que l'on peut qualifier de « métal ». Cette étape permet d'extraire à un minerai les éléments que l'on souhaite valoriser. La métallurgie secondaire : elle comprend plusieurs opérations dont l'affinage du métal, (la purification). On élimine les éléments sans valeurs. On définit le degré d'impureté souhaité. On effectue des opérations de nuance (addition d'éléments

constitutif de l'alliage) pour avoir une composition chimique compatible avec les propriétés attendues. Vient ensuite la coulée et la solidification (en lingots, produits semi finis ou même sous forme de poudre).

2) LES TRAITEMENTS THERMIQUES

Ils consistent à faire subir au métal ou à l'alliage des transformations de structure grâce à des cycles prédéterminés de chauffage / refroidissement afin d'en améliorer les caractéristiques mécaniques (dureté, ductilité, limite d'élasticité, ...). Ces traitements incluent notamment les étapes de trempe, revenu, recuit.

3) LES TRAITEMENTS MECANIQUES

Les traitements mécaniques consistent principalement à enlever de la matière pour donner à l'alliage la forme désirée. Ces traitements incluent notamment l'usinage à sec et l'usinage à l'aide de fluides de coupe, le tréfilage, l'étirage, l'emboutissage, ...

4) LES TRAITEMENTS DE SURFACE

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique, physique... qui permet de modifier l'aspect ou la microstructure de la surface des métaux, dans le but de l'adapter à des conditions d'emploi ou d'aspect spécifique. Ces traitements incluent notamment, le polissage, l'électrodéposition, le traitement à l'acide, la galvanisation (zinc), la métallisation par projection.

1. METALLURGIE PRIMAIRE ET SECONDAIRE : PROCÉDE D'ÉLABORATION ET D'AFFINAGE DES ALLIAGES

a) Métallurgie primaire

Il existe deux types de ressources pour la production métallurgique : la ressource primaire, celle qui exploite les ressources naturelles sous forme de gisement (mines à ciel ouvert ou mine souterraine), et la ressource secondaire qui recycle les déchets.

Ainsi la métallurgie primaire est divisée en deux filières : filière fonte et la filière ferrailles .

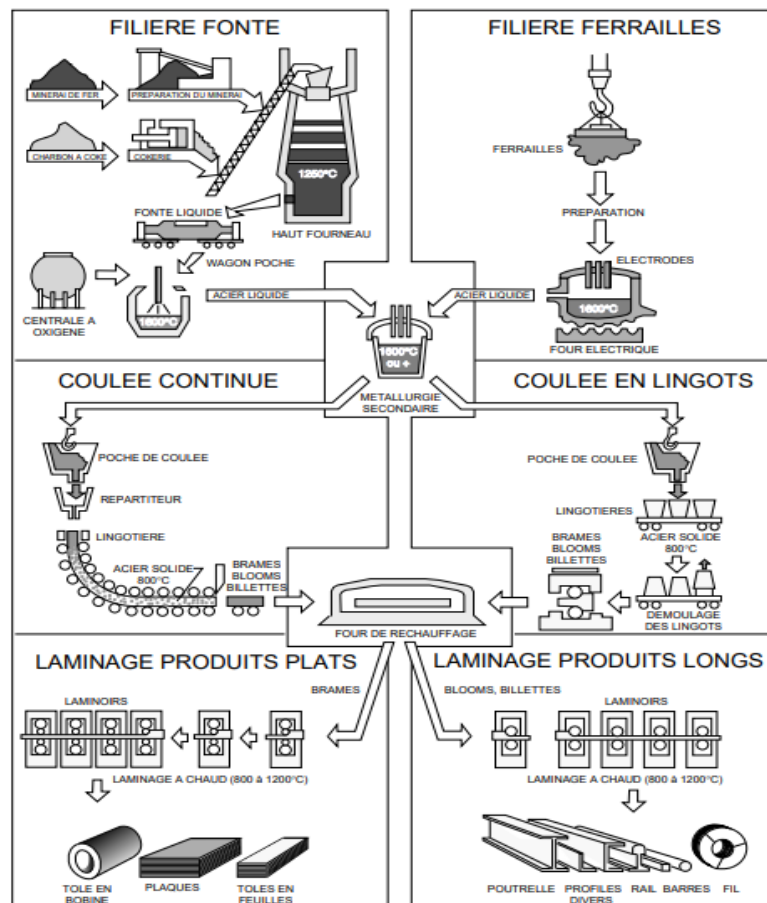


Planche I.1.1. Élaboration et fabrication de demi-produits en acier : Filières-Étapes-Opérations.

Figure 3 : Elaboration et affinage des aciers , les différentes étapes [PHILIBERT J;2002](1)

(1) **Filière « fonte »:**

Cette filière part du minerai et comporte une succession d'opérations :

- Broyage et criblage du minerai,
- Agglomération (sintering) \Rightarrow consistance d'un machefer fondu
- Préparation du coke à partir de charbon dans une cokerie où le charbon est débarrassé de ses composés volatils
- Transformation du minerai en fonte liquide dans le haut fourneau :
 - o combustion du coke par l'oxygène pour donner le gaz réducteur CO,
 - o réduction des oxydes de fer à l'état solide par le gaz réducteur
$$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} \rightarrow \text{FeO}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$$
 - o Fusion du fer, de l'oxyde de fer et des autres oxydes constituant la gangue du minerai, avec séparation en 2 phases liquides (phase métallique et laitier)
 - o Poursuite de la réduction des oxydes à l'état liquide
 - o Carburation du fer et de la fonte (Fe: 94-96%, C: 3-4%)
 - o Séparation de la fonte et du laitier

La Fonte est un alliage Fe-C contenant $> 2 \%$ de carbone, et d'autres éléments. L'Acier est un alliage Fe-C contenant $< 2 \%$ de carbone, et d'autres éléments métalliques. [PHILIBERT J ;2002]

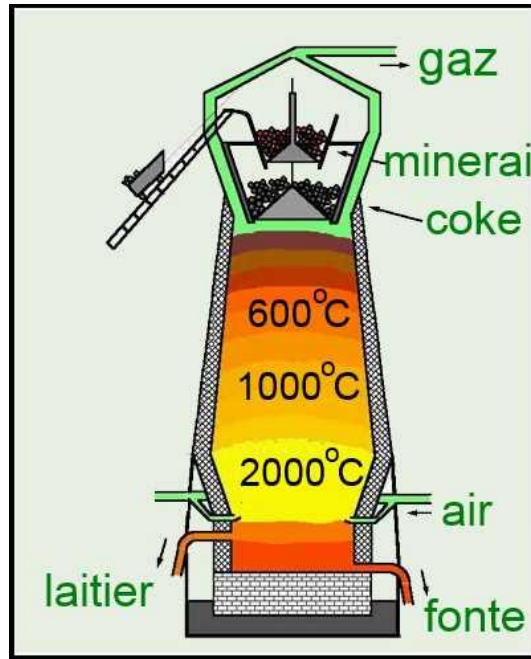


Image extraite du site chimlu : <http://www.chim.lu/ch0669.php>

Figure 4: Image d'un haut fourneau

- Conversion de la fonte liquide en fer liquide : affinage de la fonte (réduction des % en C, Si, P) par des réactions :
 - o D'oxydation (oxydation du C et du Si par soufflage d'oxygène)
 - o Des réactions métal-laitier (déphosphoration)

Ainsi au fond du creuset on distingue le laitier qui reste à la surface (composé de silicates et d'aluminates de chaux) et la fonte liquide. [MOFFIT A ;2000]

(2) Filière « ferrailles»:

La filière ferrailles ne comporte qu'une seule opération pour aboutir au métal liquide, consistant en la fusion des ferrailles et un affinage dans un convertisseur par soufflage d'oxygène en présence d'un laitier.

Elle est réalisée dans un four électrique. (Nous décrirons plus en détail les fours d'aciéries dans le paragraphe nommé exemple d'une aciérie électrique)

b) Métallurgie secondaire

La métallurgie secondaire permet de passer du fer liquide quasiment pur à l'acier ayant la pureté optimale en **éliminant les impuretés** (O, H, N, S) et en **ajoutant des éléments nécessaires à l'alliage** (mise à la nuance) (Cr, Ni, Mn,...) afin de présenter les caractéristiques adaptées à son utilisation finale (bâtiment, électronique, automobile). [MASSON JM ;2006]

L'élimination des impuretés intègre plusieurs opérations successives dans la même poche ou dans des poches différentes :

- Décarburation ou affinage (consiste à éliminer une partie du carbone contenu dans l'acier liquide ; n'est possible que dans les fours à arc électrique et certains réacteurs).
- Désoxydation (réaction de précipitation homogène par formation d'inclusions d'oxydes +/- facilement séparables par décantation ou flottation)
- Désulfuration (transfert du soufre de la phase métallique dans le laitier (réaction métal-laitier))
- Déphosphoration (consiste à abaisser la teneur en phosphore pour éviter la formation de criques internes à l'acier)
- Élimination des impuretés gazeuses (H, O, N) par dégazage sous vide ou par entraînement par un gaz inerte injecté dans le bain liquide

c) **Techniques de métallurgie extractive et secondaire**

Au cours de la production et de l'affinage des métaux, on sépare les matériaux précieux des éléments sans valeur au moyen d'une série de réactions physiques et chimiques. Le produit final est un métal contenant des quantités connues d'impuretés.

Les étapes de transformation du minerai jusqu'au métal liquide peuvent mettre en oeuvre différentes techniques métallurgiques : pyrométallurgie (voie chimique), hydrométallurgie (voie électrochimique) et électrométallurgie (électrolyse de sels fondus).

(1) **PYROMÉTALLURGIE:**

La pyrométallurgie fait appel à la chaleur pour séparer des autres matériaux les métaux que l'on souhaite obtenir.

Le procédé thermique de pyrométallurgie est constitué de 3 étapes [BLAZY P ; 1998] :

- **Traitement thermique** pour homogénéiser la source de métal (grillage)
- **Réaction chimique d'oxydation** permettant la séparation
- **Affinage**

Ce procédé est notamment utilisé pour le cuivre, nickel et zinc.

Ces opérations tirent partie des différences de potentiels d'oxydation, de points de fusion, de tension de vapeur, de densité ou de miscibilité des composants des minerais à l'état de fusion.

Exemples de procédé pyrométallurgique [BLAZY P ;1998]:

- **Calcination** : traitement thermique visant à la décomposition d'un minerai et à l'élimination d'un produit volatil, CO₂ ou H₂O.

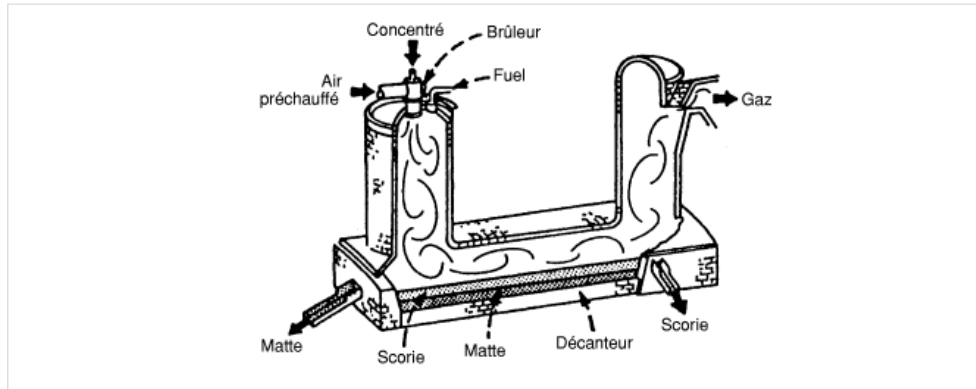


Figure 5- four de calcination :schema du four de fusion éclair [BLAZY P;1998]

- **Grillage** : il a pour rôle d'éliminer sous forme gazeuse des éléments du minéral (sulfures notamment) ou de transformer la matière afin d'appliquer, ensuite, des méthodes pyrométallurgiques ou hydrométallurgiques selon une gamme étendue de combinaisons.

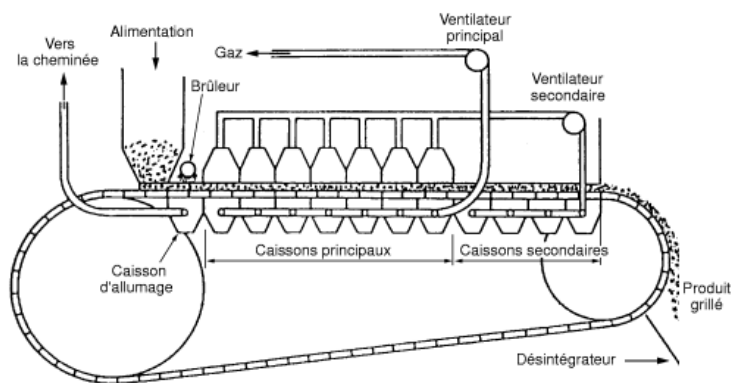


Figure 6: four de grillage: schema de la grille Dwight-Lloyd [BLAZY P;1998]

- **Fusion** : consiste à fondre dans un four tous les composants de la charge à une température suffisante pour atteindre l'état liquide. Il se dégage suivant le procédé mis en œuvre des gaz de combustion et des gaz de réaction qui doivent être traités. On recherche avant tout à éliminer les éléments indésirables dans les laitiers et scories, les speiss et les fumées. Dans toutes les techniques de fusion, la température est généralement déterminée par la fusion de la scorie qui doit s'écouler, plutôt qu'à partir du point de fusion du métal.

- **Convertissage:** utilisé pour oxyder les impuretés contenues dans la fonte ou oxyder le soufre des mattes cuivreuses ou nickeleuses. On injecte de l'air ou de l'air enrichi en oxygène ou de l'oxygène dans un réacteur appelé convertisseur de forme cylindrique compacte, afin de minorer les pertes thermiques.
- **Distillation:** certains métaux sont extractibles ou raffinables par distillation à pression atmosphérique. Ce sont les métaux à basse température d'ébullition : Hg (357 °C), As (610 °C), Cs (690 °C), K (774 °C), Cd (765 °C), Na (892 °C), Zn (905 °C), Mg (1 107 °C).

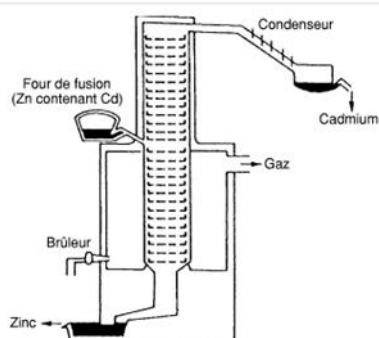
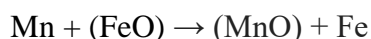


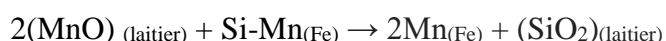
Figure 7: schéma de la colonne de distillation pour la séparation zinc-cadmium[BLAZY P;1998]

- **Carbothermie:** consiste en la réduction d'oxydes métalliques à l'état liquide. $(M_xO_y)_{(l)} + C_{(s)} \rightarrow xM_{(phase\ métallique)} + yCO_{(g)}$. Cette transformation par carbothermie est utilisée dans la production de ferro-alliages carburés (ferronickel, ferrosilicium, ferromanganèse, ferrochrome).
- **Réactions de conversion:** réaction d'oxydation des constituants d'une phase liquide (bain métallique ou matte) soumise au contact de l'oxygène gazeux. Ces réactions incluent par exemple la conversion de la fonte en acier, la conversion des mattes (Fer, Cuivre, Nickel).

- **Réactions métal-laitier et matte-laitier:** réactions d'oxydo-réduction se produisant à l'interface entre une phase métallique (ou une matte) et une phase laitier (dispersion sous forme de globules).



- **Métallothermie :** la production de ferro-alliages affinés (basses teneurs en carbone) et de ferro-alliages spéciaux (ferromolybdène, vanadium, titane) est elle réalisée par des réactions métal-laitier: exemple pour la silicothermie:



- **Métallurgie sous vide ou sous atmosphère contrôlée:** a pour objectif l'extraction des gaz dissous (N_2 , H_2 , O_2) dans les métaux, et tout spécialement l'acier où ils créent des zones de faiblesse et des amorces de rupture. Les procédés sous vide sont très utiles pour contrôler avec précision la composition chimique des aciers et alliages, et en particulier de ceux qui contiennent des teneurs élevées en éléments très oxydables (Al, Ti, ...) qu'il serait impossible d'élaborer à l'air. La méthode la plus simple consiste à dégazer sous vide des gouttes de métal fondu. On effectue un vigoureux balayage d'argon qui forme de fines goutelettes de métal suivant deux étapes : injection d'argon dans le fond du réacteur pour créer un intense brassage du métal fondu, puis maintien sous vide du métal en fusion par un arc électrique.

(2) HYDROMETALLURGIE :

L'hydrométallurgie comporte une étape où le métal est solubilisé afin de permettre sa purification. Le procédé hydrométallurgique comporte généralement les étapes suivantes [RIZET L ;2000]:

- **Pré-traitement** : transformation du métal sous une forme plus facilement lixiviable, par opération physique ou chimique
- **Lixiviation** : mise en solution des différents métaux par un acide (acide sulfurique...) ou par un oxydant (chlore)
- **Purification** : séparation des différents métaux par différentes techniques :
 - o Cristallisation (séparation des éléments chimiques par cristallisation de leur sel),
 - o Cémentation (réduction par un métal plus électronégatif)
 - o Précipitation
 - o Séparation électrolytique (dépôt du métal sur la cathode)
 - o Extraction par un solvant
- **Raffinage** du métal

Par rapport à la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie est moins coûteuse en énergie. Elle est en particulier utilisée pour l'Aluminium, le Zinc et le Cuivre, mais aussi pour le Nickel, le Chrome et le Manganèse.

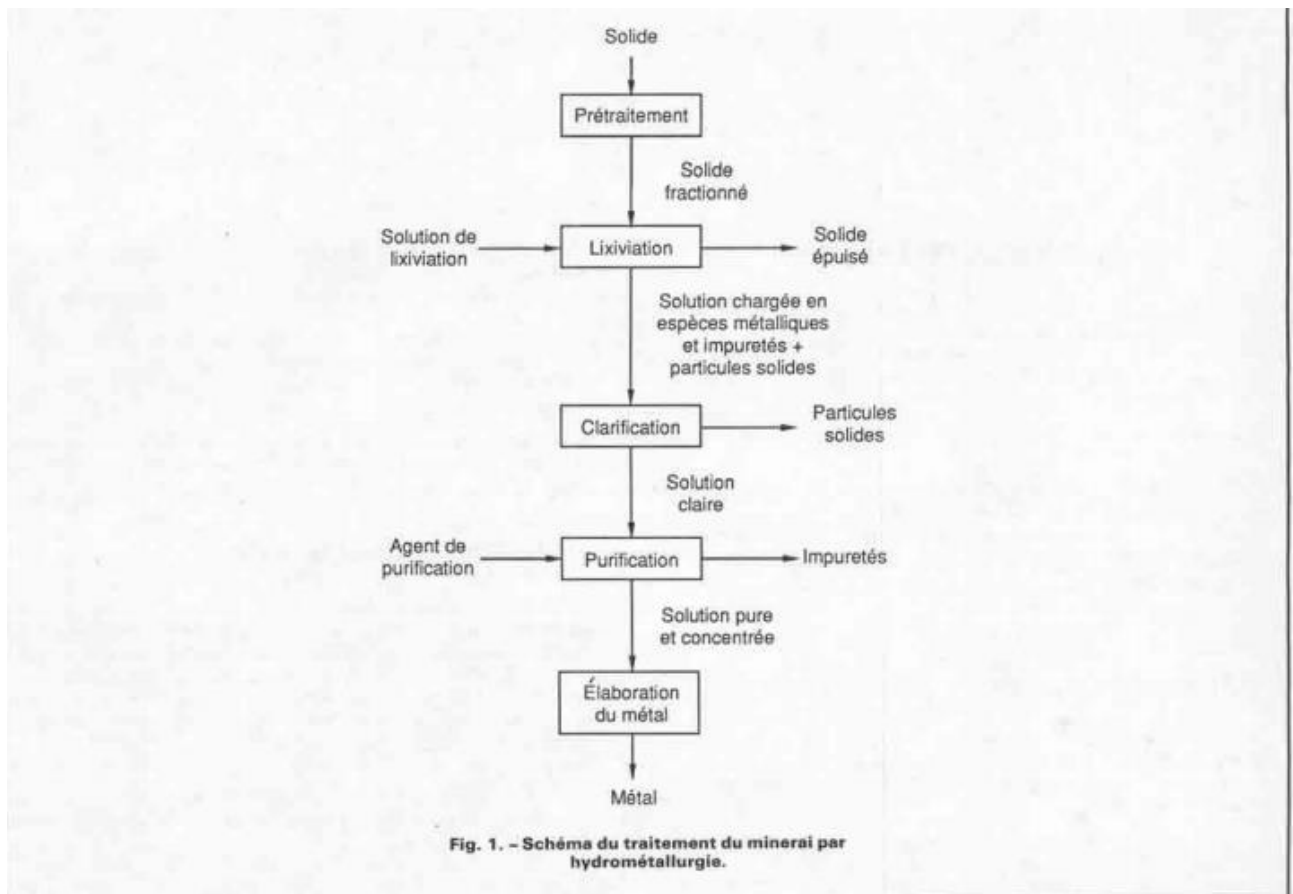


Figure 8 :Principe de l'hydrométallurgie.[RIZET ;2000]

(3) ELECTROMETALLURGIE :

L'électrométallurgie intègre les opérations mettant en oeuvre des électrolyses soit en milieu aqueux (basse température), soit en sels fondus (haute température). Elle intègre les transformations et opérations industrielles permettant à partir de sels, d'oxydes, de sulfures, d'obtenir ou de purifier certains métaux par des processus électrolytiques.

L'électrométallurgie est appliquée dans les domaines suivants :

- **Electrolyse de sels en solution aqueuse :** appliquée à la production de trois métaux (cuivre, nickel et zinc).

- **Electrolyse en sels fondus** : l'électrolyse en sels fondus est appliquée aux éléments dont les oxydes sont très stables et difficiles à réduire (Be, Nb, Ti, Zr, Hf, V, Silicium (Si), carbure de Si (SiC)).

La production d'Aluminium utilise l'électrolyse en sels fondus à partir d'alumine (Al_2O_3). L'aluminium est obtenu par le procédé Hall-Héroult, basé sur la réduction électrolytique de l'alumine (Al_2O_3) dissoute dans un bain de sel fondu constitué par de la cryolithe (Na_3AlF_6). Le métal se rassemble à la cathode, constituée par de l'aluminium fondu, et l'oxygène est déchargé à l'anode de carbone qui se consume, pour donner du CO_2 lui-même partiellement réduit en CO. La température de fusion de l'alumine est abaissée à l'aide d'un mélange de cryolithe AlF_3NaF , de fluorure CaF_2 et d'alumine Al_2O_3 . La température du bain fondu étant de 970°C . La réaction globale peut s'écrire : $2 \text{AlO}_3(\text{dissous}) + 3 \text{C}(\text{solide}) \rightarrow 4 \text{Al}(\text{liquide}) + 3 \text{CO}_2(\text{gaz})$

Electroraffinage: procédé de purification des métaux. L'anode (métal impur) se dissout dans le bain électrolytique tandis que les ions métalliques du métal de base se déposent sur la cathode constituée d'une feuille-mère de métal pur. Ce procédé est utilisé dans la production de cuivre, nickel et d'aluminium.

d) Coulée et fonderie

La coulée est effectuée en vue d'obtenir :

- Des pièces de forme désirée : **la fonderie**
- **Des lingots ou des brames et des billettes** destinées à subir des transformations par forgeage, laminage... Cette coulée peut s'effectuer soit en mode continue ou discontinue.

(1) **LA FONDERIE :**

C'est l'un des **procédés de formage des métaux** qui consiste à couler l'acier liquide dans un **moule** pour lui donner une forme désirée (intérieur ou extérieur) afin de limiter au maximum les opérations de finition.

Le travail de fonderie consiste à préparer un modèle de la pièce souhaitée par fabrication d'un **moule et de noyaux**. Viennent ensuite des opérations de **fusion** puis de coulée du métal dans le moule. Après refroidissement de la pièce, celle-ci est :

- **Démoulée et dénoyautée (décochage) :** Le décochage est l'opération qui consiste à casser les moules pour sortir la pièce brute de coulée.
- **Dessablée :** Le grenailleur ou le sableur, s'occupe de grenailleur ou de sabler les pièces (bombardement de particules solides tels que billes d'acier ou corindon pour décaper le sable adhérent à la pièce brute de coulée).
- **élabrée:** L'ébarbeur est celui qui finit la pièce en la séparant de son système de remplissage et meule les bavures éventuelles.

Il existe différents types de moules et de noyaux, en sable, en acier, en cire, matériaux réfractaires ou mousse polystyrène. [McCANN ; 2000]

(2) LA COULEE EN LINGOT

La coulée en lingot peut s'effectuer de manière continue ou discontinue. La coulée en mode continu présente un gain de productivité par rapport à la coulée en lingotière. [McCANN ;2000] [MOFFIT A ;2000]

La coulée en mode continu s'effectue grâce à un système de rouleaux guide qui soutient le produit tandis que celui-ci refroidit par aspersion d'eau, puis laminé dans la foyée.

La coulée en mode discontinu (lingotière) s'effectue dans des lingotières en fonte (cas des aciers) ou en acier recouvert d'un réfractaire. Selon la forme du lingot on pourra parler de

- billettes pour les sections carrées ou rondes ,
- blooms pour les formes rectangulaires
- brames pour les formes aplaties.

e) Exemple d'une aciérie électrique et des procédés utilisés dans la fabrication d'acier inoxydable

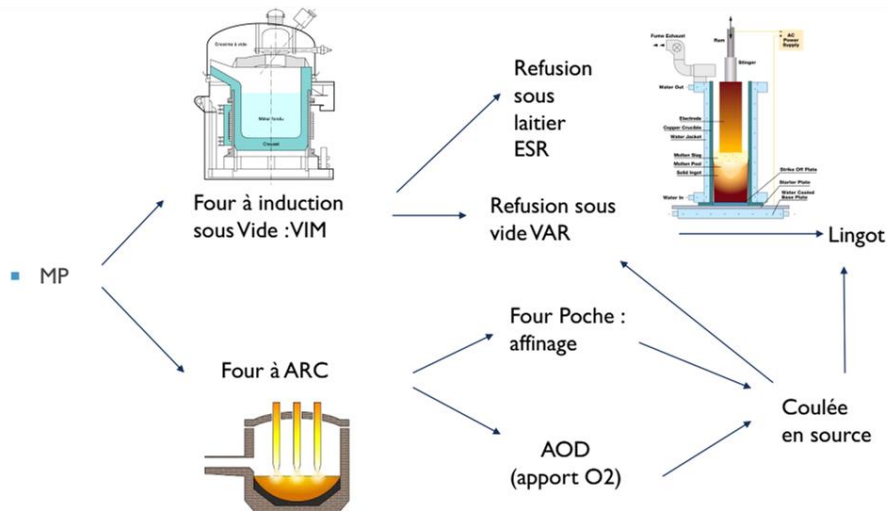


Figure 9: Exemple d'une aciérie électrique et des procédés utilisés dans la fabrication d'acier inoxydable

Pour les charges riches en chrome (cas des aciers inoxydables avec $> 9\%$ Cr), il est nécessaire de réduire la pression partielle d'oxyde de carbone si l'on veut éviter une oxydation massive du chrome. Sous insufflation d'oxygène seul, le chrome est plus facilement oxydable que le carbone, ainsi il risque d'être piégé dans le laitier avant que le carbone puisse être éliminé. [CUNAT PJ ; 2008] [DENIER G ; 2012]

Pour ce faire, deux voies peuvent être utilisées :

- l'une consiste à diluer le CO avec un autre gaz pour diminuer la pression partielle de CO (procédé AOD et dérivés) ;
- l'autre consiste à travailler sous vide.

Dans l'élaboration sous vide, la composition chimique et les propriétés métallurgiques sont améliorées avec notamment une diminution de la quantité de gaz dissous, une diminution de la teneur en oxydes métalliques. Celle ci permet un haut degré de pureté et améliore les caractéristiques mécaniques ainsi que l'aptitude à la déformation à chaud. Elle permet de

contrôler les propriétés chimiques, en particulier des aciers qui contiennent des teneurs élevées en éléments très oxydables (Al, Ti, ...) qu'il serait impossible d'élaborer à l'air.

Ci-dessous Une image d'un **four à induction sous vide (VIM Vacuum Induction Melting)**

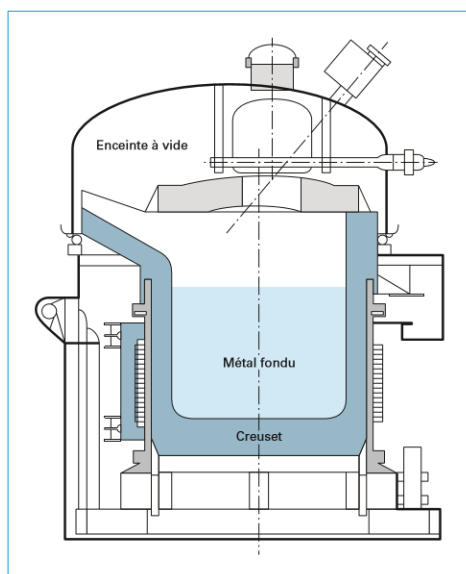


Figure 10: Four à induction [MASSON JM;2005]

Un four à induction se compose de trois éléments principaux : [MASSON JM ;2005]

- Le creuset qui contient la charge métallique, les parois sont garnies en matériaux réfractaire.
- D'éléments électriques : en général constitué d'un tube de cuivre électrolytique enroulé en bobine, dans lequel circule l'eau de refroidissement.
- D'un couvercle garni de réfractaire.

Les émissions de fumées polluantes sont beaucoup plus faibles que dans le cas des fours à arc puisqu'il n'y a pas d'opération d'affinage (moins de CO et d'oxydes métalliques). L'absence d'opération métallurgique conduit à sélectionner avec soin les ferrailles et les ferroalliages et à utiliser des charges plus nobles donc plus coûteuses que dans le cas des fours à arcs.

La consommation de réfractaire neutre ou basique se situe entre 10 et 15 kg/T d'acier liquide alors qu'elle est de l'ordre de 13 à 20 kg/t pour les pisés acides.

Le four à arc électrique :

Un four à arc permet l'élaboration et l'affinage des alliages. Cette élaboration s'effectue à l'air. Les principales opérations métallurgiques réalisables dans un four à arc sont la **déphosphoration, la décarburation, la désulfuration, le calmage et la mise en nuance.**

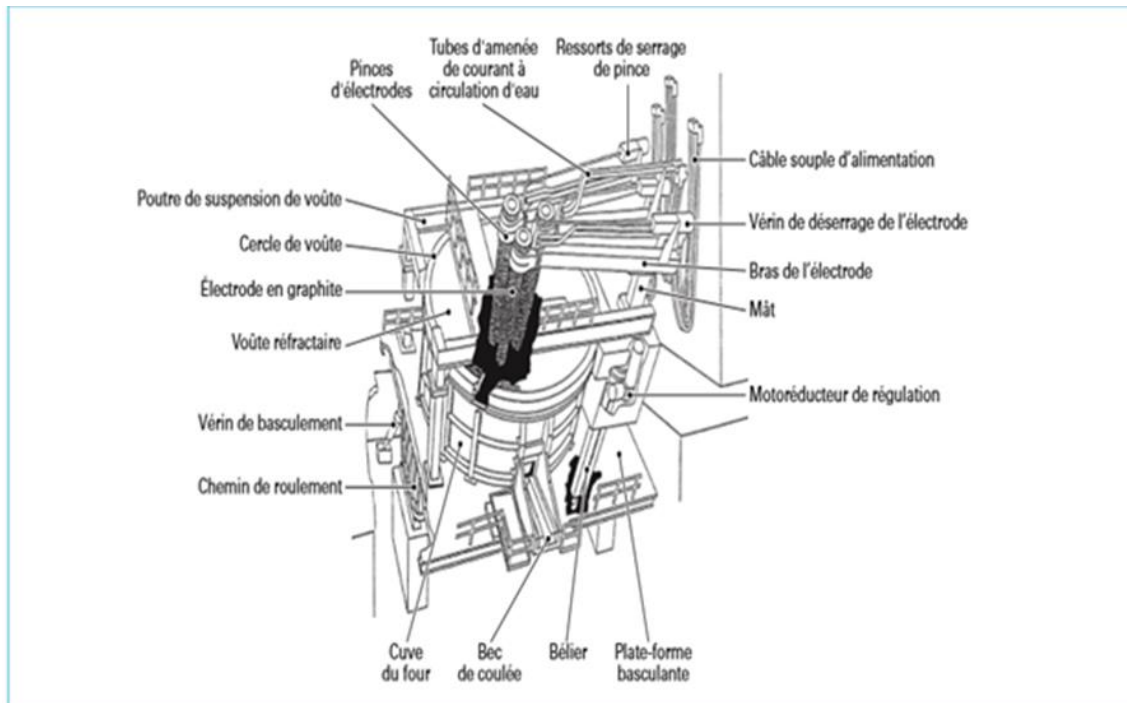


Figure 11: Four électrique à arc de type Héroult: [MASSON JM. *Élaboration de l'acier moulé*. Fours de fusion.2005]

Le four à arc électrique est constitué : [MASSON JM.2005 et 2007] [KRATZ M.1999] [GUEZENNEC AG ;2004]

- D'une cuve en acier avec un revêtement en matériau réfractaire.
- D'un berceau de basculement qui permet le décrassage du laitier et la coulée (via le bec de coulée)
- L'équipement électrique, le courant peut être en continu ou alternatif selon les fours
- D'une voûte constituée de matériaux réfractaires par laquelle passe trois électrodes en graphite. Une circulation d'eau permet de refroidir celle-ci lorsque le four est en fonctionnement. Un système d'aspiration des fumées y est installé.

- Le système de chargement : en général les matières premières sont chargées dans des paniers manipulés par des ponts roulants et dirigés au dessus de la cuve (voûte ouverte). Plus rarement il existe des systèmes de chargement continu.

Un arc électrique est produit entre les électrodes en graphite et la charge, il permet de faire fondre les matières premières. Dans le four à l'arc, le métal est protégé de l'oxydation par une couche de laitier.

La **décarburation** permet d'éliminer une partie du carbone contenu dans l'acier liquide sous forme de CO. L'oxygène est apporté soit sous forme gazeuse par l'insufflation d'oxygène, soit sous forme d'oxyde métallique (minerai de fer FeO). Le CO se dégage sous forme de bulles gazeuses qui entraînent avec elles les impuretés et les gaz dissous.

Le phosphore et le soufre sont éliminés et piégés dans le laitier.

La désoxydation (calmage) permet d'éliminer l'excès d'oxygène introduit lors de la décarburation.

Les matières premières :

Les matières premières utilisées sont principalement des **ferrailles**, on peut voire également une utilisation de **minerai précuit** (minerai déjà réduit) ou encore de **fonte**.

Additifs au four électrique

Différents additifs peuvent être chargés dans le four pour permettre l'affinage de l'alliage. Les principaux sont **la chaux** et **les fondants** (castine, spath, minerai de fer) servant à la constitution du laitier initial, ainsi que le **coke** permettant d'obtenir, à la fusion, la teneur en carbone désirée ; **le carbone** (en général de l'**anthracite** d'une granulation de 2 à 5 mm) nécessaire à la formation du laitier moussant et à la réduction partielle de l'oxyde de fer ; les **ferro-alliages** et produits divers destinés à la désoxydation, à la désulfuration et à la mise au point de la composition de l'acier

Les réfractaires :

Les principaux réfractaires utilisés sont la magnésie, la dolomie, la chromite, les argiles réfractaires et les quartzites. A haute température, ceux-ci se dégradent et peuvent former de la **silice cristalline** inhalée sous forme de quartz ou de cristobalite. [GAUCHÉ JP ;2012]. On pourra noter une consommation en réfractaire pour les fours à arc de capacité inférieure à 15 t,— de 13 à 17 kg de réfractaire/t pour les murs et la sole ; — de 4 à 6 kg de réfractaire/t pour la voûte. Celle-ci dépend de la marche électrique, de la marche métallurgique, du taux d'engagement ainsi que de la nature des produits utilisés.

Les électrodes en graphite :

Les électrodes sont constituées d'une pâte de carbone (mélange de **coke et de brai**) ayant subi, après cuisson, un traitement de graphitisation. Elles s'usent au cours de la fusion et sont renouvelées périodiquement par raboutage par le haut, la jonction entre l'électrode en service et le tronçon d'électrode neuf étant effectuée par vissage à l'aide d'une pièce de liaison tronconique, appelée nipple.

On pourra noter une consommation d'électrodes pour les fours de fonderies de capacité inférieure à 15 t de 3,5 à 7 kg/t en fonction de la marche métallurgique (acide ou basique, à deux laitiers). La consommation d'électrodes dépend de l'intensité, de la durée de mise sous tension et de l'énergie consommée. La consommation d'électrodes diminue lorsque la capacité du four augmente et lorsqu'on utilise des fours à courant continu.

Les Laitiers :

La composition du laitier dépend de la marche métallurgique, leur composition chimique sont très variables. Les laitiers se forment naturellement par oxydation du métal liquide (FeO, MnO, SiO₂...) et par dissolution du réfractaire (MgO, Al₂O₃) auxquels on peut ajouter d'autres

éléments comme la chaux (CaO), la bauxite (Al₂O₃), la silice (SiO₂), le spath (CaF₂), le minerai de fer...

La mise en œuvre du laitier moussant obtenu par l'injection simultanée d'oxygène et de **produits carburés** a permis d'accroître le volume du laitier, et de mieux maîtriser certaines fonctions du four.

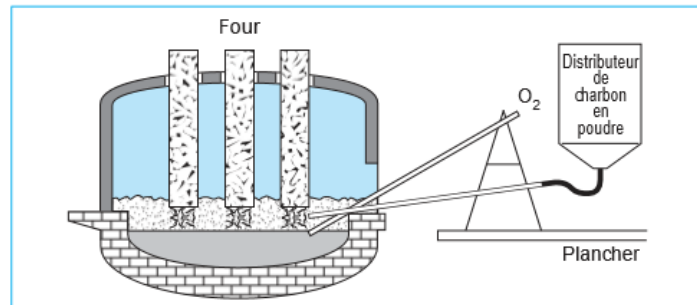


Figure 12: schéma du dispositif de moussage du laitier [MASSON JM..2005]

Les poussières :

Ce sont essentiellement des oxydes métalliques (Fe, Mn, Cr, Ni, Ca) qui sont formés pendant les périodes de chargement et de soufflage d'oxygène et sont ensuite entraînés par les fumées. Ces poussières présentent une granulométrie extrêmement fine (< 1 µm). On admet que la quantité de poussière émise par un four est de l'ordre de 10 à 15 kg/t.

Pour les aciers inoxydables, l'usage d'un four à arc nécessite une phase supplémentaire de décarburation pratiquée soit en AOD (Argon Oxygen Decarburation) soit en four poche.

Le procédé AOD (Argon Oxygen Decarburization) [CUNAT PJ ;2008]

Le procédé AOD est utilisé pour l'élaboration des aciers inoxydables et des aciers spéciaux par injection d'oxygène plus ou moins dilué par des gaz neutres. Après avoir réalisé l'opération de fusion des éléments constituant le futur alliage dans un four électrique à arc, la charge liquide est transférée dans le convertisseur AOD. Le procédé permet la décarburation (élimination du carbone) du métal liquide sous pression partielle d'oxygène (en dilution avec l'azote). Le procédé AOD est un procédé à air. La cuve est en acier recouverte de garnissage réfractaire. A la base de la cuve, des tuyères sont insérées et est injecté un mélange gazeux composé d'argon et d'oxygène, ou d'azote et d'oxygène.

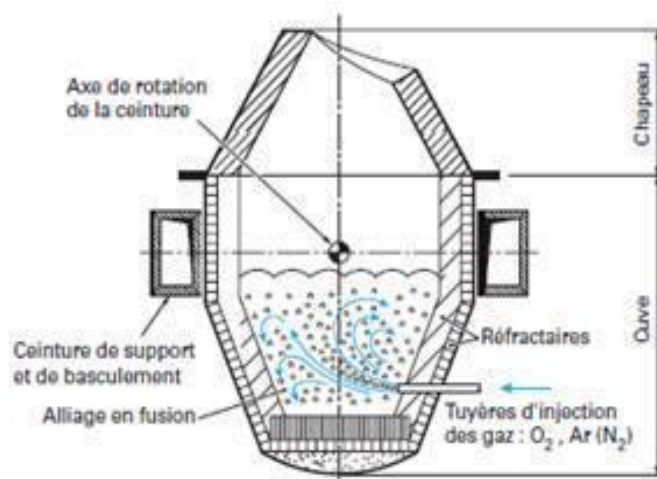


Figure 13: Procédé AOD [JP.CUNAT;2008]

Le four en poche permet d'éliminer complètement le laitier de four, de reconstituer un nouveau laitier, et d'utiliser une hauteur métallurgique adaptée aux besoins des traitements réalisés par métallurgie secondaire.

Vient ensuite la phase de refusion, qui permet d'améliorer non seulement l'homogénéité de la structure et de la composition du métal, mais aussi la propreté inclusionnaire du métal initial (limitation de la présence d'inclusions d'oxydes et de sulfures). Il existe deux procédés de refusion : **le VAR (Vacuum Arc Remelting) et l'ESR (Electro Slag Remelting)**. [JARDY A ;2019]

Procédé VAR Vacuum Arc Remelting, Refusion sous vide par électrode consommable :

Le lingot primaire sert d'électrode consommable à la refusion qui s'effectue dans une enceinte sous vide. Sous l'effet d'un arc électrique provoqué par un courant alternatif, des gouttelettes de métal se forment à l'extrémité de l'électrode et tombent sur la surface du lingot qui se solidifie peu à peu. La solidification se fait en direction quasiment verticale en éliminant les macro-ségrégations

Les avantages de cette technique permettent une structure de lingot optimale, une meilleure homogénéité de la composition chimique une meilleure propreté inclusionnaire (Inclusions non métalliques minimales, distribution homogène des inclusions restantes, amélioration des caractéristiques mécanique.)

Dans le procédé ESR : Electro Slag Remelting, Refusion sous laitier électro-conducteur par électrode consommable :

Le lingot primaire sert d'électrode consommable. L'extrémité immergée dans un laitier électroconducteur fond par effet Joule sous l'effet d'un courant électrique continu. Les gouttes du métal liquide traversent le laitier et tombent sur la surface supérieure du lingot qui se solidifie peu à peu. Les inclusions non métalliques sont alors éliminées lors de la fusion du métal dans

son passage au travers du laitier. La solidification se fait dans un moule en cuivre refroidi à l'eau. Cela permet une solidification homogène et sans ségrégation.

Les avantages de cette technique permettent de modifier la composition chimique par échange métal / laitier (important pour certaines nuances), d'avoir une teneur en soufre minimale et une teneur en azote plus élevée.

La propreté inclusionnaire des produits issus du procédé VAR est supérieur à la celle des produits issus du procédé ESR.

Image d'un procédé ESR à gauche et VAR à droite.

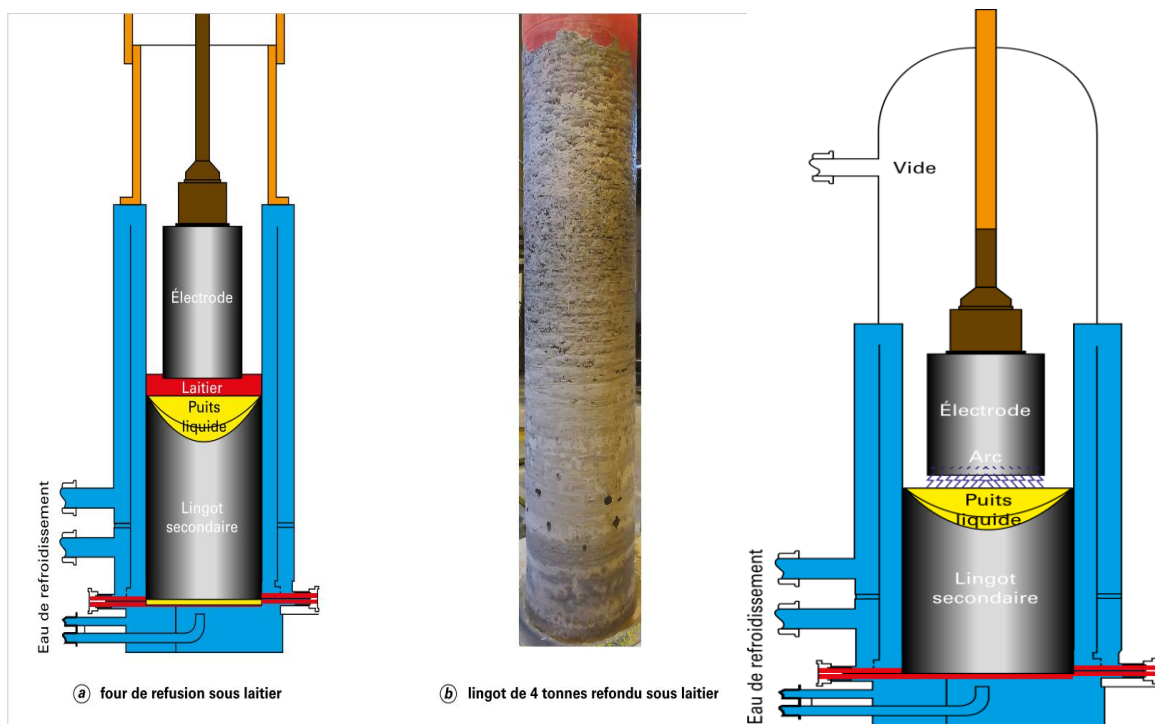


Figure 14 : Image d'un procédé ESR à gauche et VAR à droite [JARDY,A ;2019]

2. TRAITEMENTS THERMIQUES DES ALLIAGES

a) **Mise en forme à chaud: laminage, forgeage, estampage, matriçage, emboutissage, estampage**

Il existe différentes méthodes de mise en forme des métaux à partir de l'état solide. Le formage est une technique permettant de contraindre la pièce métallique à épouser une forme voulue sans enlèvement de matière. [FELDER E ;2015]

Classiquement on distingue deux types de déformation des métaux,

- le **déformation plastique à froid** (la sollicitation mécanique appliquée est en dessous du 1/3 de la température de fusion)

- la **déformation plastique à chaud** (supérieure à 1/3 de la température de fusion). La pièce métallique est alors préalablement chauffée dans un four à induction à mazout ou gaz.

[PHILIBERT J ;2002]

On sépare le travail des métaux à l'état massif, (forgeage, laminage, filage, estampage, matriçage) et le travail des métaux en feuilles, ce sont les secondes transformations (emboutissage , pliage).

Le forgeage est la mise en forme par déformation plastique d'un métal ou d'un alliage par rapprochement des deux outillages (matrices, poinçons ou tas). (Larousse)



Figure 15: image d'une machine à forgé

source : https://fr.made-in-china.com/co_paiwoshafi/product_Hot-Forging-Parts-Forged-Steel-Parts-Forging-Plant_eigiiyrsy.html consulté le 14/10/2020

Le laminage (rolling) consiste à écraser le métal entre des rouleaux tournant en sens opposé afin de l'allonger, pour lui donner soit une forme plate (tôle), soit une forme allongée (barre lorsque le profil est simple (rond, carré), profilé lorsqu'il est plus complexe).

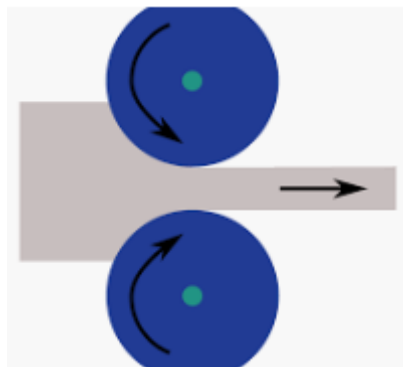


Figure 16: principe du laminage

source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Laminage> consultée le 14/10/2020

L'estampage consiste à frapper (forger) le métal pour déformer un objet métallique grâce à une "matrice" installée sur une presse hydraulique, mécanique, à vis ou un marteau-pilon. Le principal intérêt de l'estampage face à la fonderie est une mise en forme de la structure interne de l'acier, conduisant à des caractéristiques mécaniques supérieures. **L'estampage** est une technique similaire au matriçage. La différence entre ces deux procédés est l'utilisation de métaux différents. L'estampage se concentre sur le forgeage des aciers, composés principalement de fer, et le matriçage sur le forgeage des métaux non-ferreux. [GAUCHERON M ;1998]

Procédé de forgeage	Formes	Masses	Températures	Nuances	Séries
Estampage	toutes	de quelques grammes à plusieurs centaines de kilogrammes	élevées, mais toujours inférieures au solidus	métaux ferreux	à partir de quelques centaines de pièces, selon la forme
Libre	toutes	de quelques kilogrammes à plusieurs tonnes	élevées, mais toujours inférieures au solidus	toutes	unitaire et faible série
Laminage circulaire	engendrées par la rotation d'un profil autour d'un axe	de quelques kilogrammes à plusieurs tonnes	élevées, mais toujours inférieures au solidus	toutes	unitaire et en série
Matriçage	toutes	de quelques grammes à plusieurs centaines de kilogrammes	élevées, variables selon la nature du matériau	métaux non ferreux	à partir de quelques pièces, selon la forme
Extrusion	principalement de révolution	de quelques grammes à plusieurs kilogrammes	ambiante : 20 C	aciers à bas carbone et faiblement alliés ; alliages légers et cuivreux	à partir de quelques milliers de pièces, selon la forme et la masse

Tableau 1: Différentes branches d'activités de la FORGE (d'après le Centre d'Information de la FORGE CIFORGE) [GAUCHERON;1998]

b) Les traitements thermiques : revenu, recuit, trempe

Traitements	Transformations	Observations	
Traitements dans la masse	Trempe	Augmente la dureté et la résistance à l'usure, diminue la résilience.	
	Revenu	Basse température	Diminue très fortement les tensions internes et atténue la fragilité des pièces trempées.
		Haute température	Donne une structure plus homogène (sorbite).
	Recuits (Nombreux types)	Détruisent les effets de la trempe. Suppriment l'écroissage. Égalisent les tensions internes (pièces moulées, forgées, traitées thermiquement...).	
Traitements de surface	Transformation de la couche superficielle	Trempe par chauffage au chalumeau.	
		Trempe par chauffage par induction.	
	Diffusion termo-chimique	Nitruration (Diffusion d'azote)	Gazeuse
			Liquide
			Carbonituration, cyanuration
		Cémentation (Diffusion de carbone)	Gazeuse
Liquide			
Solide			

Tableau 2 : Les traitements thermiques des aciers [Techniques ingénieur]

(1) Les traitements thermiques

Le traitement thermique d'un alliage consiste à lui faire subir des transformations de structure grâce à des cycles prédéterminés de chauffage et de refroidissement afin d'en améliorer les caractéristiques mécaniques : dureté, ductilité, limite d'élasticité. Il consiste à chauffer et à refroidir un métal à l'état solide. En effet, si on chauffe de manière modérée le métal, on donne de la mobilité aux atomes, ils se réorganisent et éliminent les défauts d'organisation. On adoucit ainsi la matière.

Les principaux types de traitement thermique de masse sont :

- Le four de recuit
- La trempe
- Le four de revenu

Ils se distinguent les uns des autres par leur température de maintien et leur vitesse de refroidissement.

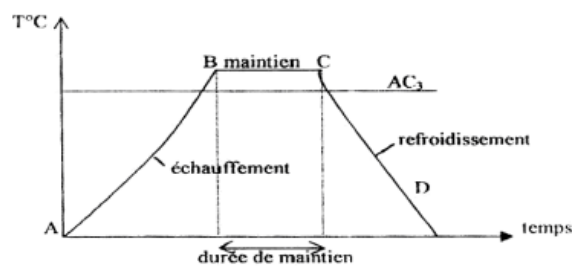


Figure 17: cycle de refroidissement d'un traitement thermique. Source: [PHILIBERT J;2002]

Le recuit : il se pratique avec un chauffage, un maintien en température et un refroidissement lent. Il sert à mettre le matériau dans un état proche de l'équilibre thermodynamique. Il existe différents types de recuit, comme le recuit d'homogénéisation permettant d'atténuer les ségrégations résultant de l'élaboration et le recuit de cristallisation qui permet d'obtenir des grains de taille homogène. [PHILIBERT J ;2002]

Le cycle thermique d'un recuit comprend un chauffage jusqu'à une température dite de recuit qui dépend du type de recuit à réaliser, un maintien isotherme à la température de recuit ou des oscillations autour de cette température, un refroidissement lent.

La trempe : La plupart des traitements thermiques nécessitent en fin de traitement l'utilisation de bains de trempe. Après mise en solution des précipités (qui ont pour effet de durcir la matière) par chauffage, la trempe consiste à un refroidissement rapide de la matière pour éviter la reformation des précipités et maintenir les atomes en solution. La pièce est ainsi plongée dans un liquide (bain d'huile, eau, polymère, plomb fondu, etc) pour la refroidir. La trempe permet d'avoir un aspect microstructural différent d'un refroidissement à température ambiante.

Selon la nuance du matériau à traiter et la finalité demandée, les fluides utilisés sont de l'eau éventuellement additivée, des solutions de polymères dans l'eau (polyacrylates , polyalkylènes glycol, polyalcools vinyliques, polyvinylpyrrolidones, des huiles, des sels, du plomb fondu.

[FAYOLLE R ; 2001]

Le revenu : ne s'applique qu'aux pièces durcies par trempe et doit être pratiqué aussitôt après la trempe. Il sert à supprimer les contraintes interne créées par la trempe.

(2) **Les traitements thermochimiques**

Les traitements thermochimiques sont un traitement thermique effectué dans un milieu particulier. Ce milieu a pour fonction d'apporter un ou plusieurs éléments chimiques, qui vont enrichir la surface du matériau et diffuser jusqu'à une certaine profondeur. Ce traitement confère à la pièce des propriétés superficielles nouvelles (par exemple : augmentation de la résistance au grippage, à l'usure, à la corrosion et de la tenue en fatigue) sans en modifier la dureté interne. Les principaux traitements thermochimiques sont la **cémentation**, la **carbonitruration** et la **nitruration**.

c) soudage- brasage -oxycoupage

Le soudage est une « opération consistant à réunir deux ou plusieurs parties constitutives d'un assemblage, de manière à assurer la continuité entre les parties à assembler, soit par chauffage, soit par intervention de pression, soit par l'un et l'autre, avec ou sans emploi d'un produit d'apport dont la température de fusion est du même ordre de grandeur que celle du matériau de base» (dictionnaire Larousse).

Il existe de très nombreux procédés de soudage :

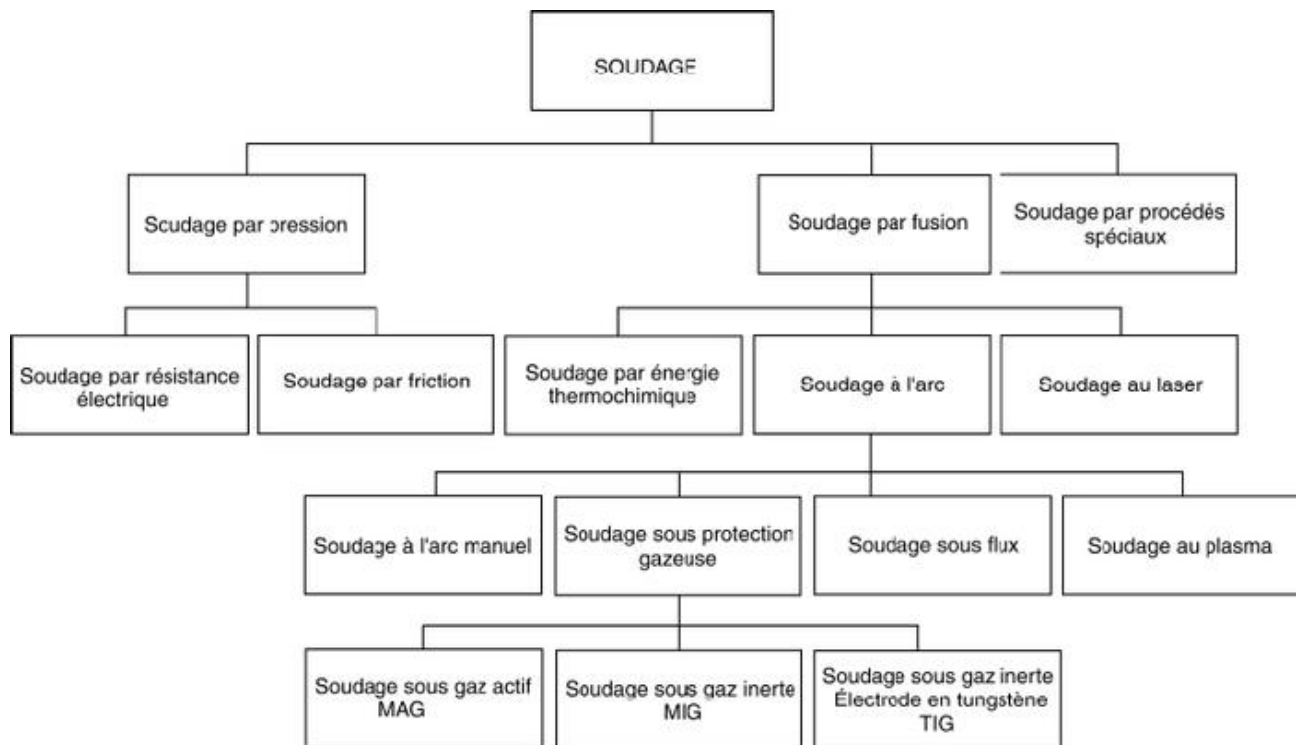


Figure 18 : les différents procédés de soudage. Source[THAON I;2001]

Le soudage à l'arc électrique (1500-2000°C) est le principal procédé de soudage désormais utilisé, il consiste en un assemblage homogène ou hétérogène de pièces métalliques dont les métaux supports participent au bain de fusion (pour tous les métaux qui supportent une température élevée). Nous ne détaillerons pas les différents types de soudage (TIG, MIG,

Le brasage (fer à souder, chalumeau) consiste à assembler par capillarité de 2 pièces métalliques dont la température de fusion du métal d'apport est inférieure à celle des pièces à assembler (brasage tendre à 200-450°C avec des alliages à base d'étain (tous métaux) ou brasage fort à 620-850°C avec des alliages à base de cuivre/phosphore ou Cuivre/Zinc/Argent (tous métauxsauf zinc, plomb, étain)).

Le soudo-brasage au chalumeau est une technique d'assemblage de proche en proche avec également un métal d'apport dont la température de fusion est inférieure à celle des pièces à assembler (soudo-brasage fort à 850-920°C par baguette laiton pour l'acier, l'acier inox, la fonte, le cuivre) .Cette technique est similaire au brasage fort, mais le métal fondu ne pénètre pas par capillarité, il est déposé dans le joint avant chauffage.

L'oxycoupage est un procédé de coupage thermique par oxydation. Ce procédé utilise l'action conjointe d'une source de chaleur et d'un jet d'oxygène. L'oxydation est localisée mais continue, à l'aide d'un jet d'oxygène pur. Il est nécessaire de porter le point de la pièce où l'on va commencer la coupe à une température d'environ 1300 °C, dite température d'amorçage (ou d'ignition).

d) Elaboration de poudres métalliques par atomisation gazeuse

Le principe de l'atomisation est la pulvérisation en fines gouttelettes d'un filet de matière en fusion grâce à un jet de gaz sous haute pression. Les gouttelettes se solidifient et donnent la poudre. De par l'utilisation d'une buse d'atomisation spécifique, l'écoulement du gaz est laminaire et la taille des gouttelettes est mieux contrôlée, permettant d'élaborer des poudres de faible granulométrie avec une répartition très homogène des tailles de particules.

Dans un premier temps le métal est fondu dans un four de fusion. L'acier liquide obtenu est ensuite pulvérisé en fines gouttelettes grâce à un jet de gaz sous haute pression. Les gouttelettes se solidifient et donnent la poudre.

La forme des gouttes est principalement déterminée par la vitesse de refroidissement et le frottement entre le métal et le fluide environnant.

Schéma de principe de fabrication

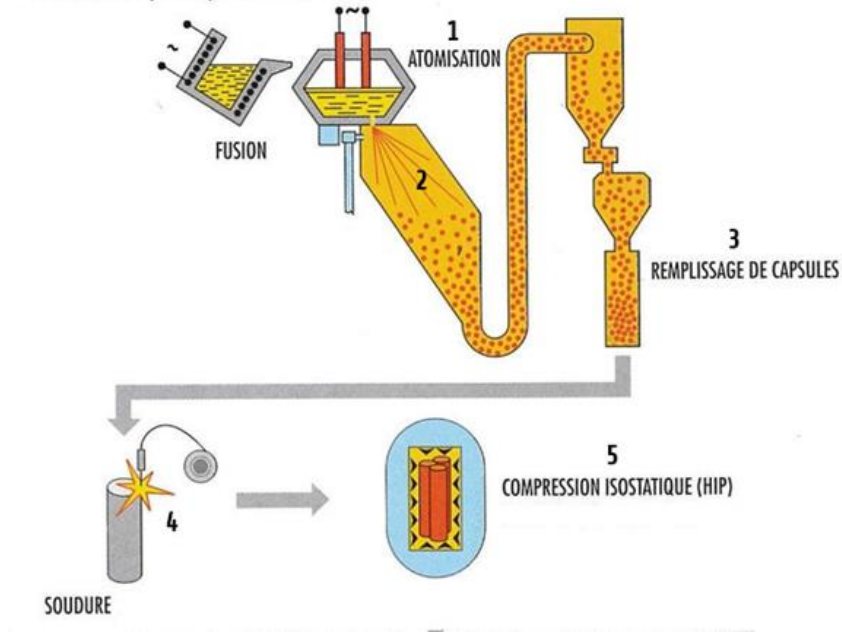


Figure 19: schéma d'Elaboration de poudre métallique par atomisation gazeuse

Source: <https://www.eurotechni.com/fr/blog/post/la-metallurgie-des-poudres-offre-bien-des-avantages-aux-aciers-de-coutellerie>, consultée le 06/07/2020

Une fois les poudres obtenues, elles subissent une opération de formage à froid (suivie du frittage) ou par compression isostatique à chaud.

- La compression à froid uniaxiale de la poudre donne une pièce agglomérée, de forme et de dimensions souhaitées, elle est ensuite frittée pour maintenir la cohésion des grains.

Le frittage est un traitement thermique de la poudre à une température inférieure à la température de fusion du métal ou de l'alliage obtenu, dans le but d'augmenter la résistance mécanique. Il consiste à chauffer les pièces agglomérées dans une atmosphère contrôlée et réductrice dans la plupart des cas.

- Pour la compression isostatique à chaud, les poudres sont recueillies dans une capsule, qui après avoir été fermée hermétiquement par soudure, est transférée dans un four de compression isostatique à chaud (HIP : Hot Isostatic Pressure). Durant cette étape, les poudres vont se comprimer et s'agglomérer pour former une billette.[EUDIER M ;1994] [EUROTECHNI ;2019] [GOMEZ F ;2012]

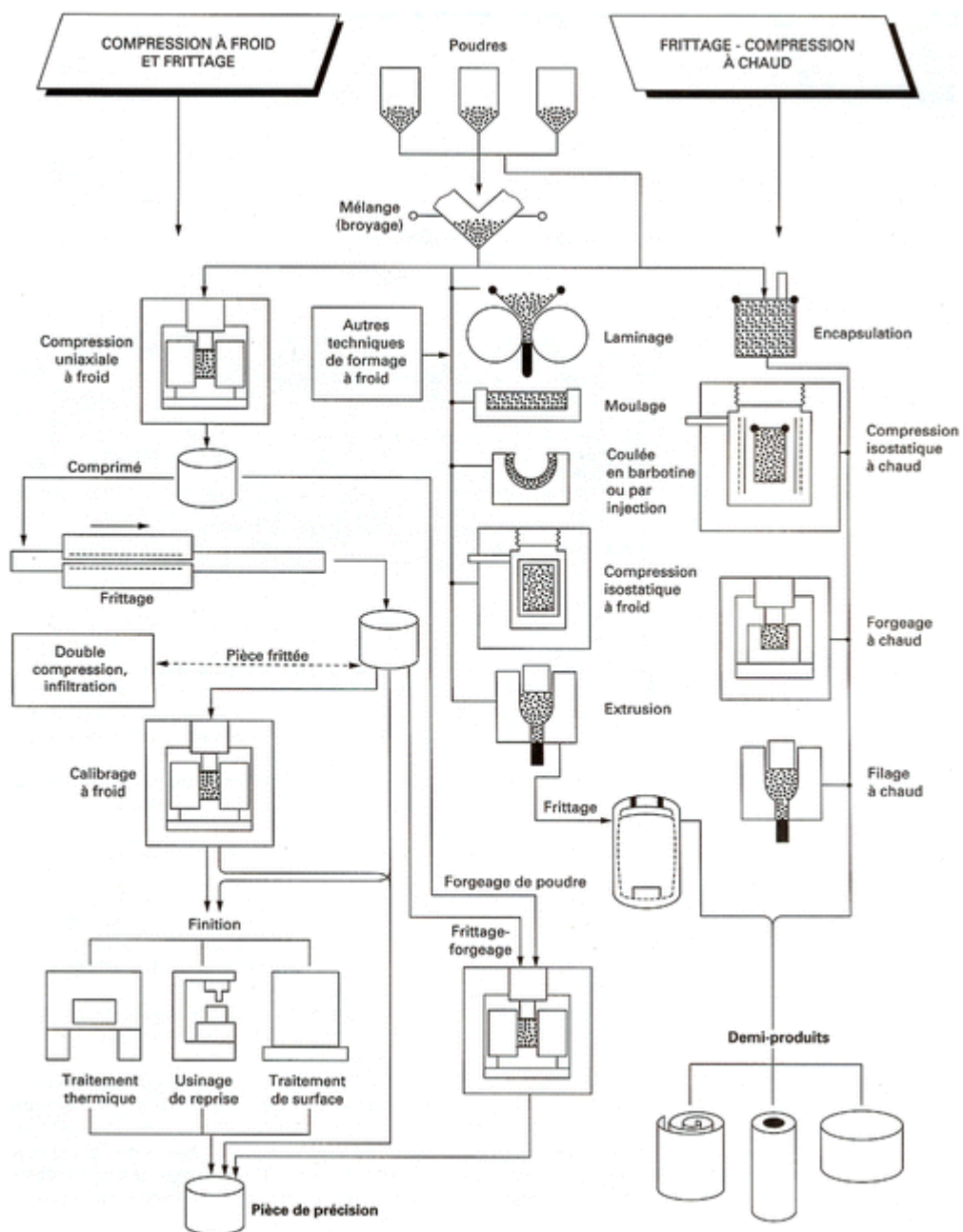


Figure 20 : Filère de la métallurgie des poudres Source : [EUDIER.M ; 1994]

3. TRAITEMENTS MECANIQUES

a) **Usinage à sec: meulage, polissage, ponçage, perçage, écroutage, grenailage, découpage, sciage**

L'usinage consiste à **enlever de la matière avec un outil de coupe**.

Il existe des procédés par abrasion : l'enlèvement de matière est dû à l'**action mécanique** d'un grand nombre de **grains d'abrasifs** de petite taille et de haute dureté. Ces grains sont :

- soit liés à un **support solide** (abrasion à deux corps) : **rectification, meulage** ; Le polisseur met en œuvre un processus de finition de surface en respectant l'aspect final voulu par les clients grâce à un déplacement des pièces au contact d'abrasifs (meuleuse /polisseuse). **L'écroutage** sert à éliminer par usinage de la croûte superficielle obtenue lors du travail à chaud de certains métaux.
- soit plaqués contre la pièce par une **contre-pièce** (abrasion à trois corps) : rodage et polissage à la pâte abrasive ;
- soit transportés par un **milieu fluide** (érosion) : **sablage, grenailage**, usinage par ultrason, par un jet de fluide abrasif.

Le **sablage** est une technique de nettoyage de grandes surfaces utilisant sur le matériau à décaper un abrasif projeté à grande vitesse à l'aide d'air comprimé au travers d'une buse.

Le **grenailage** consiste à projeter, à l'aide d'une grenailleuse, des micro-billes sur la surface de la pièce à usiner pour modifier la structure superficielle. Le grenailleur enlève la matière par phénomène d'érosion, pour décaper et « gommer » les défauts. [FELDER E ;2009]

b) Usinage avec fluide de coupes (tourneur, fraiseur, décolletage, rectification)

Le tournage et fraisage sont des **procédés de coupe**.

Dans le **tournage**, c'est la pièce qui tourne et l'outil de coupe avance vers la pièce. Le tourneur réalise des filetages, des alésages, des pièces cylindriques, coniques ou prismatiques sur des pièces à fabriquer. [PASSERON A ; 1998]

Dans le **fraisage**, la pièce à usiner ne bouge pas et l'outil de coupe tourne sur la pièce. Le fraiseur réalise des usinages de petites ou grandes séries par enlèvement de matières sur des fraiseuses. [SOCIETE SANDVIK-COROMANT] Les paramètres qui déterminent la vitesse de rotation de la pièce (tournage) ou de l'outil (fraisage), la vitesse d'avancement de l'outil et la nécessité ou non de lubrifier sont entre autres :

- la limite élastique du métal,
- l'échauffement, donc la capacité de la pièce à résister à la température (et sa capacité à évacuer la chaleur (conductivité thermique)
- les caractéristiques de l'outil (acier « rapide » ou carbure) et de la pièce à usiner.

Le **décolletage** est un procédé d'usinage par enlèvement de matière, permettant de réaliser des pièces tournées en partant de barres ou de fil métallique en torche. L'usinage de base est obtenu sur des machines automatiques ou semi-automatiques ou à commande numérique. La matière brute introduite dans la zone d'usinage est façonnée par une série d'outils coupants qui, selon leur nombre, leur forme et leur disposition, permettront d'obtenir des pièces plus ou moins complexes, de tailles diverses et de précisions variables.

Le décolletage s'effectue sur des machines appelées « **décolleteuses** » ou « tours automatiques », dont les mouvements sont générés par des systèmes à cames ou, plus récemment, à commande numérique (CNC).

Les fluides de coupe sont utilisés pour lubrifier, refroidir et protéger les pièces métalliques de l'oxydation lors de la coupe c'est-à-dire l'usinage des métaux à l'aide d'un outil coupant, abrasif, ou par électroérosion ou déformation. La machine ou l'outil commence à tourner, le fluide est alors mis en suspension sous forme d'aérosols, puis l'outil coupe le métal. [ANSES. Les fluides de coupes ;2012]

Il existe plusieurs types de fluides de coupe :

- Huiles entières : hydrocarbures non substitués (paraffiniques, alicycliques, naphthéniques et aromatiques) à plus de 80% du mélange,
- Emulsions et micro-émulsions (25 à 80% d'huile minérale),
- Fluides semi-synthétiques (5 à 20% d'huile minérale)
- Fluides synthétiques (<5% d'huile minérale)



Différents types de fluides de coupe et leurs applications

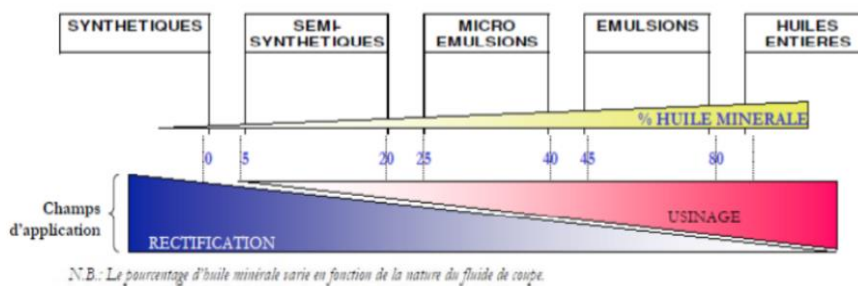


Figure 21: composition des fluides de coupe [rapport ANSES Fluides de coupe, 2012]

Selon le type de fluide utilisé, de très nombreux additifs sont rajoutés :

- additifs d'onctuosité qui augmentent les qualités lubrifiantes (esters d'acides gras,
- additifs anti-usure, qui limitent l'usure de l'outil (dithiophosphate de zinc, etc.),
- additifs extrême-pression, qui réduisent les risques de grippage entre les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur (paraffines chlorées, etc.),
- inhibiteurs de corrosion,

- émulgateurs qui permettent la formation d'une émulsion stable d'huile dans l'eau (acide abiétique, diéthanolamides, acide oléique, etc.),
- biocides qui limitent la prolifération de micro-organismes (formaldéhyde et libérateurs de formaldéhyde, isothiazolinones, phénols, morpholines, éthylènediamine, etc.).

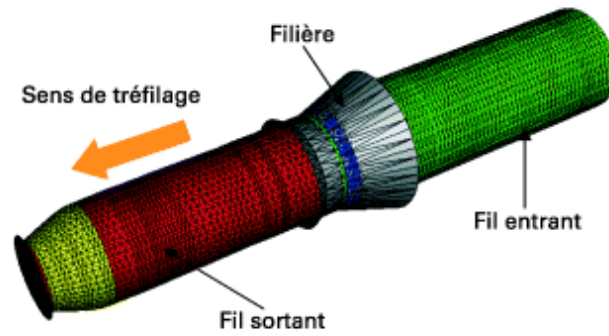
c) **étirage , tréfilage, redressage , emboutissage**

L'extrusion ou (filage) et l'étirage sont des procédés similaires qui consistent à contraindre un matériau en le poussant (filage) ou en le tirant (étirage) à travers une filière ayant la forme de la pièce à obtenir. Le tréfilage (ou tréfilage) consiste à faire passer le métal à travers un orifice calibré, la filière, sous l'action d'une traction continue. Il permet d'améliorer les propriétés de traction, de dureté, et de torsion [LEFORT A ; 2010]

Le trefilage est régulièrement associé à des traitements thermiques comme le recuit de recristallisation ou de globulisation (pour adoucir les caractéristiques de résistance), traitement de trempe / revenu (pour assurer une bonne tenue à la fatigue et en endurance).



Figure 22 : Machine à tréfiler à sec. Source[LEFORT A;2010]



La filière est représentée en gris.
 Dans la mesure où aucun calcul thermomécanique n'est réalisé dans la filière, nous nous limitons à la représentation de sa surface de contact avec le fil.

Figure 7 - Exemple de simulation du tréfilage d'un acier haut carbone (Crédit AM)

Figure 23: exemple de simulation du tréfilage d'un acier haut carbone Source[LEFORT A. 2010]

L'emboutissage est une opération de formage à froid d'une plaque de métal mince, ou flan, par serrage dans une forme en acier ou en fonte, donnant des produits de forme non développable“ (Larousse) .

4. TRAITEMENT DE SURFACE DES METAUX

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique, physique... qui permet de modifier l'aspect ou la microstructure de la surface des métaux, dans le but de l'adapter à des conditions d'emploi ou d'aspect spécifique. Il peuvent par exemple améliorer la résistance à la corrosion ou encore modifier l'aspect (couleur, brillance..), améliorer la conductivité...

Les traitements de surfaces sont nombreux et variés, comme par exemple: [McCANN M ; 2000]

Le polissage électrolytique

Le polissage électrolytique est un traitement destiné à améliorer l'aspect, son pouvoir de brillance, et d'éliminer les défauts. L'électro-polissage est un procédé de traitement de surface électrochimique par lequel le métal de la couche superficielle est enlevé par dissolution anodique.

L'électrodéposition

L'électrodéposition permet par l'application d'un produit métallique ou non d'améliorer les propriétés de surface, ou de le valoriser. Le produit à traiter (la cathode) et produit à déposer (anode) sont placés dans une solution électrolytique et reliés par un courant continu. Les cations de l'anode métallique, chargés positivement, migrent vers la cathode où ils se déposent en fine couche.

Les émaux et les glaçures

Les émaux sont utilisés pour protéger les aciers contre la corrosion, les chocs thermiques et les taches. Les glaçures sont un type d'émaux employé pour la poterie.

Il existe différents type d'émaux, ils peuvent être composés de produits réfractaires (quartz, argile), de fondants (borax (tétraborate de sodium décahydraté), la soude (carbonate de sodium), le nitrate de sodium, le monoxyde de plomb, le tétraoxyde de plomb ou l'oxyde de zinc), de colorants (oxydes d'antimoine, de cadmium, de cobalt, de fer, de nickel, de manganèse, de titane), d'opacifiants, d'électrolytes, de liants (gommes, silice colloïdale).

Le traitement à l'acide

Le traitement à l'acide permet d'obtenir un fini satiné ou mat. Il s'agit le plus souvent d'une phase préparatoire à d'autres traitements de surface.

La galvanisation

La galvanisation, ou zingage, est l'opération qui consiste à recouvrir divers produits sidérurgiques d'une couche de zinc qui les protège de la corrosion.

La métallisation par projection

La métallisation par projection est une technique de recouvrement métallique qui consiste à projeter du métal fondu en fines gouttelettes sur une surface préparée mécaniquement pour en augmenter la rugosité. Elle sert également à recharger des parties usées ou corrodées, ou encore à récupérer des pièces présentant des défauts d'usinage.

Les traitements de surface mécaniques (sablage, grenailage, ébavurage, microbillage) ont été ici considérés comme des traitements mécaniques mais ils peuvent aussi bien rentrer dans la catégorie des traitements de surface, puisqu'ils peuvent à la fois enlever de la matière et modifier la structure de surface de l'alliage.

B. RISQUES TOXICOLOGIQUES LIES AUX METAUX ET HAP EN METALLURGIE

Si nous voulions faire un résumé des risques toxicologiques en métallurgie, le sujet serait bien plus vaste que celui des métaux et des HAP. En fonction des procédés mis en œuvre et des postes de travail, la liste des agents chimiques auxquels les travailleurs de la métallurgie peuvent être exposés est longue : métaux, HAP, fibres (amiante, fibres céramiques réfractaires FCR), poussières de silice, bains d'acides corrosifs, ...

Dans ce travail de thèse nous avons réalisé un suivi des expositions aux métaux et aux HAPs dans plusieurs entreprises métallurgiques françaises. Le chapitre qui suit est donc volontairement restreint à ces deux familles de polluants (métaux et HAP) et ne prétend pas à l'exhaustivité.

1. METALLURGIE ET TOXICITE DES METAUX / HAP RENCONTRES

a) Toxicité et métrologie des principaux métaux rencontrés en métallurgie et métalloïde

(1) Arsenic

L'arsenic n'est pas un métal mais un métalloïde. Il a des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux.

On le retrouve sous forme inorganique et sous forme organique. Les sources d'exposition à l'arsenic sont nombreuses: eau, sols, alimentation.

En métallurgie l'arsenic est utilisé dans un alliage plomb-antimoine-arsenic dans l'industrie des batteries au plomb pour augmentent la résistance à la corrosion électrolytique. Il est utilisé dans l'industrie électronique dans certains composants. Un autre exemple d'alliage arsenic-plomb se retrouve dans la fabrication des plombs de chasse.

La forme inorganique de l'arsenic est beaucoup plus toxique que sa forme organique. La toxicité dépend également de sa spéciation en effet les composés trivalents sont plus toxiques lors d'une exposition massive

L'exposition aiguë par ingestion de composés trivalent peut provoquer des atteintes digestives, neurologiques, cardiovasculaire, hépatique ou rénale pouvant aller jusqu'à la mort. Par inhalation, on observe des phénomènes irritatifs. L'exposition cutanée peut être responsable

d'atteintes neurologiques.

L'exposition chronique peut être responsable de dermatose irritative. La mélanodermie, une hyperkératose palmoplantaire et la maladie de Bowen ont été observées et sont caractéristiques d'une intoxication à l'arsenic minéral. Sur les ongles on peut observer des stries de Mees. Au niveau respiratoire l'arsenic peut être responsable de BPCO et de phénomène irritatif. Des atteintes neurologiques ont été constaté chez des enfants nourit avec du lait en poudre contaminé à l'arsenic. Grandjean publie en 2016 un article relevant des atteintes irréversibles, avec des handicapes parfois sévère à de type de raideur, paresthésie, retard mental, épilepsie et perte de concentration. Des atteintes cardiovasculaires sont associées à des expositions à l'arsenic minéral. Des atteintes digestive, hépatique, rénale, et de la formule sanguine peuvent être observé. Les composés minéraux de l'arsenic sont fœtotoxiques et tératogènes (dilatation des bronches et cancer de l'enfant). [Proust.2019] [INRS.FT192]

L'arsenic et ses composés minéraux sont classés comme cancérrogènes pour l'homme (groupe 1) par le CIRC. Les dérivés minéraux de l'arsenic augmentent le nombre de cancers : de la peau (carcinomes basocellulaires ou spinocellulaires), hépatiques, des voies respiratoires, des voies urinaires (reins, vessie, prostate).

Les tableaux 20 et 20bis du régime général reconnaissent plusieurs cancers comme maladies professionnelles dues à des expositions à l'arsenic : cancer bronchique primitif, maladie de Bowen, épithélioma cutané primitif, angiosarcome du foie.

En niveau de la toxicocinétique de l'arsenic, l'absorption, la distribution et l'élimanation est fonction de la spécialtion de l'arsenic. Deux méthylations successives ont lieu dans le foie et vont donner des métabolites d'abord mono- puis diméthylés, tous les deux excrétés dans les

urines. La voie de détoxification est spécifique de l'arsenic et comporte deux méthylations dans le foie qui vont donner des métabolites (l'acide monométhylarsonique (MMA) (trivalent, fortement toxique) et l'acide diméthylarsinique (DMA) (pentavalent, faiblement toxique)). Il sont excrétés dans les urines MMA pour un quart, DMA pour une moitié et sous forme inchangée pour moins d'un quart. [INRS.Biotox]

Le dosage de l'arsenic inorganique (ASi) + l'acide monométhylarsonique (MMA) + l'acide diméthylarsinique (DMA) dans les urines témoigne de l'exposition à l'arsenic inorganique. Le dosage dans les phanères (cheveux, ongles) n'est pas recommandé en milieu professionnel, mais médecine légale (exemple : l'affaire Marie Besnard). L'arsenic total urinaire ne doit pas être utilisé car il est trop influencé par les apports alimentaires (poissons, crustacés) d'arsenic inorganique. [INRS.Biotox]. Il n'y a pas de valeur biologique française pour le milieu du travail. En population générale elle est inférieure à 9 µg/g. de créatinine pour l'Arsenic inorganique + dérivés mono et diméthylés urinaires(ENNS, Fréry N. 2011).

(2) **Cadmium**

Les caractéristiques de ce métal sont sa résistance à la corrosion, son point de fusion relativement bas (321 °C) et sa grande ductilité. Les sels de cadmium présentent une grande stabilité thermique et chimique.

Dans les alliages, il est utilisé surtout pour la production de batteries rechargeables nickel-cadmium (près de 60 % de son utilisation). Le cadmiage est effectué par électrolyse, ainsi le cadmium permet de protéger les rivets d'assemblage en aéronautique. Il permet également la fabrication d'alliage antifricion.

La toxicité aiguë du cadmium se traduit selon la voie d'exposition par une atteinte digestive importante (possibles complications hépatiques et rénales), ou par des troubles respiratoires (toux, œdème pulmonaire).

L'exposition chronique est responsable d'une atteinte rénale (tubulopathie puis atteinte glomérulaire jusqu'à l'insuffisance rénale chronique, lithiase rénale) et de manifestation respiratoire (emphysème), osseuse (ostéomalacie) et dentaire. [VEROUGSTRAETE V ; 2001]. La neurotoxicité du cadmium est moins souvent évoquée. Elle s'exprime par des troubles de mémoire et de l'attention lors de l'exposition à de faible dose. [BEQUET 206]. Des effets délétères comportementaux sont évoqués chez l'enfant. Un excès de cancers pulmonaire est observé dans plusieurs études en milieu professionnel. Des études récentes vont dans le sens d'un lien entre exposition professionnelle au Cd et cancer du rein mais elles doivent être confortées [Song, 2015]. Les études ne permettent pas de conclure sur un effet du cadmium pour la reproduction chez l'homme [Fiche Tox Cd INRS 2019].

Le tableau 61 et 61 bis de maladies professionnelles du Régime Général concernent le cadmium et cite les affections de broncho-pneumopathie aiguë, troubles gastro-intestinaux aigus, néphropathie avec protéinurie, ostéomalacie et cancer broncho-pulmonaire primitif.

Au niveau métrologique, le cadmium et ses composés ont une VLEP indicative à 0.05 mg/m³, pour les oxydes de cadmium la VLEP indicative est de 0.05 mg/m³. La surveillance biologique de l'exposition au Cd repose sur l'analyse du Cd urinaire qui est le reflet de l'exposition chronique du fait d'une demi-vie d'élimination de 10-40 ans. L'ANSES a recommandé en 2018 une VLB de 5 µg/g de créatinine pour protéger des effets rénaux [ANSES, 2018] (51) et une valeur de 2 µg/g de créatinine à partir de laquelle la surveillance de la fonction rénale (β₂ microglobuline et RBP) doit être entreprise par le médecin du travail. En population générale, le 95° percentile des concentrations de Cd urinaire sont

respectivement de 0,8 µg/g de créatinine chez le sujet non-fumeur et de 1 µg/g de créatinine chez le fumeur (INVS, 2011). [INRS.biotox.2019]

Dans l'interprétation des résultats, on tiendra compte du statut tabagique, de l'alimentation (céréales, pommes de terre) et de l'âge.

(3) **Chrome**

Ses principaux états de valence sont le chrome (0) métallique, le Cr trivalent (+III) qui est un oligoélément insoluble dans l'eau, et les composés du Cr hexavalent (+VI) quasiment toujours d'origine anthropique, puissant oxydant et responsable d'effets cancérogènes.

Le secteur de la sidérurgie représente 90% de l'usage du chrome pour la production d'aciers inoxydables, d'aciers spéciaux et d'alliages. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion. [DEFrance A ;1998]

On retrouve le chrome métal comme élément des :

-super-alliages à base nickel et cobalt pour la fabrication de pièces par exemple entrant dans l'aéronautique, soumises à des conditions sévères de corrosion, à des températures et pressions élevées.

- alliages résistants à la corrosion (acier inox contenant >10,5% de Cr) utilisés pour les résistances électriques (exclusivement des alliages base nickel et aluminium), il peut être utilisé comme dépôt anticorrosion également dans l'industrie électronique

- il est utilisé pour le soudage dans les électrodes

Au niveau industriel, il faut distinguer les industries utilisant des composés du Cr^{VI} (production de chromates, tannage des cuirs et bois, industrie des colorants, chromage électrolytique, industrie du ciment) des industries pouvant générer une oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} (production d'acier, chaudronnerie, certains procédés de soudage) [Anselmetti, 2017].

En métallurgie et dans la production d'acier en particulier, des conditions physico-chimiques bien particulières (températures très élevées pour fournir l'énergie suffisante) sont nécessaires pour permettre l'oxydation de sels de Cr en Cr^{VI}. Ce sont essentiellement au niveau des fours de fusion que ces conditions sont réunies. Les laitiers d'aciérie semblent avoir 100 à 300 fois moins de Cr^{VI} que les coulées métal. La présence de chaux, lors du procédé de fusion, induit probablement les conditions pour produire du Cr^{VI}. Les opérations d'affinage, d'oxycoupage, décarburage de poche peuvent être une source de chrome VI.

Les composés du Cr^{VI} (acide chromique, dichromates) sont des oxydants puissants, l'exposition aiguë peut causer des effets irritants et corrosifs au site de contact. Une exposition cutanée aux dérivés du Cr^{VI} peut induire une toxicité systémique grave avec notamment une nécrose tubulaire rénale. [LAUWERYS R;2007])L'inhalation prolongée de Cr^{VI} peut, dans certaines circonstances, mener à l'ulcération et la perforation du septum nasal et au cancer de poumon (IARC 1). Certaines données supposent aussi une augmentation des cancers nasaux et des sinus (CIRC, 2012). Le chrome, particulièrement le Cr^{VI}, est également sensibilisant, la dermatite allergique étant l'effet le plus commun après exposition au chrome, l'asthme étant lui plus rarement rapporté (Hoet, EMC 2007).

Le tableau 10 et 10 bis de maladies professionnelles du Régime Général concernent le chrome et cite les ulcérations et dermites, affections respiratoires (asthme et rhinite).

Au niveau biométriologique, l'exposition au chrome est classiquement suivie dans les urines. La chromurie reflète l'exposition aux différentes formes de chrome (métal, Cr^{III}, Cr^{VI}) et ne permet pas de différencier entre ces formes du point de vue de l'exposition. L'analyse du chrome érythrocytaire permettrait d'être spécifique de l'exposition au Cr^{VI} (dans la mesure où seul le Cr^{VI} a la capacité de franchir les membranes cellulaires), mais les données et protocoles ne sont pas suffisamment documentés pour permettre une utilisation en routine (REF). [INRS.biotox.2019]

L'ANSES a recommandé en 2017 une VLB pour le Cr urinaire 2,5 µg/L (ou 1,8 µg/g de créatinine) en fin de semaine pour une exposition au Cr^{VI} dans le secteur du chromage électrolytique. Cette chromurie est la concentration supposément retrouvée en fin de semaine après une exposition par voie respiratoire à hauteur de la VLEP réglementaire du Cr^{VI} de 1 µg/m³. En population générale, la VBR est de 0.65 µg/L ou 0.54 µg/g créatinine.

(4) Cobalt

Le cobalt est un métal blanc bleuté, malléable, ductile et ferromagnétique (capable de conserver une forte aimantation). Il est pratiquement inoxydable. Les aciers au cobalt sont très solides et résistent à hautes températures. Ils peuvent être recherchés pour leur propriétés magnétiques.[HABRAKEN L ;1979]

Le cobalt est principalement absorbé par voie pulmonaire (variable selon la granulométrie et de la solubilité). L'absorption cutanée est négligeable. L'absorption digestive est variable (18 à 97 % de la dose).

Le cobalt est un composé de la vitamine B12, il a une distribution large dans le corps et se retrouve notamment dans le foie. Il est éliminé dans les urines à plus de 80%. [INRS.biotox]

Le cobalt est notamment utilisé dans les batteries rechargeables (Li-ion, Ni-MH et Ni-Cd), les superalliages, la production des métaux durs (alliage de carbure de tungstène et cobalt CW-Co), les catalyseurs, les céramiques et émaux (pigments).

Au niveau toxicologique, la principale atteinte du cobalt est pulmonaire. Il est à l'origine de syndrome irritatif, d'asthme. Il provoque au niveau cutané des dermatites allergiques et irritatives. Des anomalies échocardiographiques sont décrites (altération de la fonction du ventricule droit) chez des salariés exposés mais leur signification clinique reste à évaluer. Des cardiomyopathies sont également décrites historiquement dans la littérature lorsque le cobalt était encore utilisé comme agent moussant dans la bière dans les années 1960-1970. Des effets génotoxiques (augmentation des échanges de chromatides sœurs, de la fréquence des micronoyaux et des cassures d'ADN simple brin) sont observés dans les lymphocytes circulants de salariés co-exposés au cobalt et à d'autres métaux, mais la responsabilité du seul cobalt dans ces effets est difficile à prouver. C'est surtout la liaison avec le CW (ou autres carbures métalliques) qui conditionne une agressivité particulière au mélange, source de pneumopathies interstitielles, de fibroses pulmonaires et d'un pouvoir cancérogène bronchopulmonaire (IARC 2A pour l'association CW-Co, IARC2B pour les sels de Co) [Bonnetterre, EMC 2007].

Le tableau 65 et 70 de maladies professionnelles du Régime Général concernent le cobalt et cite les lésions eczématiformes de mécanisme allergique, les rhinites, asthme, insuffisance respiratoire chronique obstructive récidivante.

Au niveau métrologie il n'existe pas de VLEP réglementaire en France pour le cobalt et ses composés. L'ANSES proposée en 2012-2013 une VLEP de $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour prévenir des effets respiratoires non cancérogènes. L'ACGIH a lui défini une TLV-TWA de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'ANSES (39) a recommandé récemment une VLB pour le Co urinaire de 5 µg/g de créatinine en fin de poste et fin de semaine pour une exposition au cobalt sous forme de poudres métalliques, aux sels et aux oxydes de cobalt (à l'exception du cobalt associé au carbure de tungstène). Cette VLB correspond à la cobalturie susceptible d'être mesurée chez les travailleurs exposés par voie respiratoire à hauteur de la VLEP de 2,5 µg/m³ (ANSES, 2018). En population générale, les VBR sont de 2 µg/g de créatinine chez la femme et 0,7 µg/g de créatinine chez l'homme (INVS, 2011).

Dans l'interprétation des résultats, il faut tenir compte du sexe (cobalturie plus élevée chez la femme), de traitements médicamenteux (supplémentation en vitamine B12) et de la carence en fer qui peuvent augmenter l'élimination urinaire de cobalt. Le relargage à partir de prothèses métalliques (alliages à base de cobalt) est également susceptible d'augmenter les niveaux de cobalturie. [INRS.biotox]

(5) Manganèse :

Dans la sidérurgie, l'adjonction de manganèse (ferromanganèse) permet de réduire le contenu en oxygène et soufre qui y sont indésirables, et d'améliorer les propriétés de dureté, de rigidité et de résistance des aciers. Le manganèse est également utilisé en alliage avec l'aluminium afin d'en améliorer la résistance à la corrosion, notamment pour la fabrication de canettes pour boissons.

Le manganèse est un constituant indispensable des articles consommables utilisés pour le soudage métallique à l'arc.

Les poumons et le système nerveux central sont les principaux organes cibles de la toxicité du Mn. En cas d'exposition chronique, les troubles neurologiques constituent l'effet critique, ils comprennent des manifestations principalement motrices liées à l'accumulation du manganèse

au niveau de structures extrapyramidales (striatum, pallidum). Les formes les plus sévères, résultant d'expositions importantes ($> 5 \text{ mg/m}^3$), constituent un tableau de parkinsonisme. Des manifestations plus précoces, détectables par des tests neurofonctionnels, peuvent être mises en évidence pour des expositions plus faibles ($< 1 \text{ mg/m}^3$). [Lison EMC 2017]. Des syndromes pseudo parkinsoniens ont été mis en évidence chez des soudeurs exposés de façon chronique à de faibles concentrations atmosphériques de Mn (Racette).

Le tableau 39 de maladies professionnelles du Régime Général concernant le manganèse et cite le syndrome neurologique du type parkinsonien.

Pour la métrologie, il n'existe pas de VLEP française. Une proposition de VLEP européenne a été adoptée par le Comité scientifique européen des valeurs limites d'exposition professionnelle (SCOEL) en novembre 2014 [26] : VLEP (8 heures) : $0,2 \text{ mg/m}^3$ (fraction inhalable) et $0,05 \text{ mg/m}^3$ (fraction alvéolaire).[INRS.FT59]

La surveillance biologique de l'exposition au Mn est complexe en raison de l'absence de biomarqueur idéal et du fait d'un mécanisme de régulation homéostatique du foie qui tend à maintenir les niveaux circulants de Mn constants. Le dosage sanguin (sang total ou plasmatique) du manganèse en fin de poste et fin de semaine a été proposé, il reflèterait plutôt l'exposition de la veille et la charge corporelle. [INRS.biotox]Ce paramètre est plus spécifique et sensible que le Mn urinaire mais néanmoins toujours soumis à une importante variabilité inter-individuelle. La corrélation avec l'exposition n'est pas toujours bonne. Le dosage du Mn plasmatique en fin de poste le 1er jour de travail (J1FP) a été proposé pour apprécier l'exposition récente au manganèse et serait à privilégier [Hoet 2012 Tox Letters]. Néanmoins d'autres études récentes préconisent le Mn sanguin total en raison d'une bonne corrélation avec l'exposition et également en raison de concentrations plus élevées que celle plasmatiques [Stanislawska, 2020 Tox Letters].

(6) Molybdène

En métallurgie, l'addition de molybdène durcit l'acier en améliorant sa résistance et son ouvrabilité. Dans les aciers inoxydables, le molybdène renforce la protection contre la corrosion apportée par le chrome. Le molybdène peut être utilisé dans de la microélectronique. Il est utilisé dans les téléviseurs haute définition sous forme de tube ou dans des composants métalliques. Il est utilisé dans les fours de métallurgies sous vide comme écran reflecteur, sa bonne conductivité électrique permet également de l'utiliser comme sonde de réglage de dispositifs de surveillance (par exemple dans les réservoirs de métal en fusion). [BOURGÈS MONNIER ; 1998]

L'exposition chronique peut provoquer des dermatoses, pneumoconiose ou encore des troubles du métabolisme de l'acide urique avec des syndromes « goutte-like ». [BEAUSOLEIL C ;2009] Le trioxyde de molybdène a été classé comme « peut-être cancérigène pour l'Homme » (Groupe 2B) sur la base d'indications suffisantes chez l'animal de laboratoire. [IARC.vol1118]

Le trioxyde de molybdène MoO_3 est produit industriellement par grillage de disulfure de molybdène MoS_2 , principal minerai du molybdène : $2 \text{MoS}_2 + 7 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MoO}_3 + 4 \text{SO}_2$. Il n'y a pas de valeur limite biologique française. La valeur biologique de référence pour la population générale est inférieure à $80 \mu\text{g/g}$ de créatinine ($< 120 \mu\text{g/L}$) (95ème percentile) (Hoët P, 2013). [INRS biotox]

(7) Nickel

Le nickel peut se présenter sous différentes formes, soit directement sous forme élémentaire, soit sous forme de sels insolubles (oxydes et sulfures) ou solubles (chlorures et sulfates). Le nickel pur est un métal gris-blanc, brillant, dur. Il est malléable (facilement déformé par laminage), ductile (étirable sans se rompre) et magnétique. [HOET P.2007] Le nickel ne s'oxyde pas à froid.

Le nickel est utilisé entre autre comme :

- Élément d'addition dans les alliages : le nickel améliore la tenue à la corrosion et facilite de traitement thermique. Il permet d'élaborer certains alliages particuliers, comme des alliages magnétiques, des alliages à très faible dilatation ou encore des alliages à mémoire de forme.
- Fabrication des pièces de monnaie, de bijoux,
- Nickelage par galvanoplastie ou chimique, le nickel ainsi déposé protège de la corrosion.
- Utilisation en métallurgie des poudres
- dans les catalyseurs : le nickel, obtenu à l'état divisé après réduction à basse température de son oxyde NiO, est doté de propriétés catalytiques.
- les batteries rechargeables nickel-cadmium (utilisation de l'hydroxyde de nickel) et nickel-hydrures métalliques.

L'absorption du nickel dépend de la spéciation, de sa solubilité ainsi que de sa granulométrie.

L'effet toxique le plus souvent rapporté du Nickel est la dermatite allergique, résultant essentiellement de l'action locale du nickel en tant qu'allergène cutané. [INRS.FT68] Il est pourvoyeur d'asthme et potentiellement de bronchite chronique. Le potentiel cancérigène du nickel varie en fonction de la spéciation des composés et de leur solubilité. L'exposition

professionnelle aux composés peu solubles est supposée responsable de cancers du poumon et des cavités nasales (naso-sinusiens) par rétention dans les voies respiratoires après exposition par inhalation. Certaines opérations engendrant une exposition aux composés solubles sont cependant également mises en cause. Il n'y a pas de preuve épidémiologique d'un effet cancérigène du nickel métallique [Hoet, EMC 2007].

Les tableaux 37, 37 bis , 61 et 61 bis de maladies professionnelles du Régime Général concernent le nickel et citent les affections cutanées, les affections respiratoires (asthme et rhinite). Le tableau 37 Ter cite les cancers provoqués par les opérations de grillage des mattes de nickel (Cancer bronchique primitif, Cancer primitif de l'ethmoïde et des sinus de la face).

Au niveau métrologique, la VLEP France est ancienne et est de 1 mg/m³ (<1985) elle concerne tous les composés du nickel sauf le sulfate de nickel dont la VLEP est de 0,1 mg/m³ et le minerai de nickel. Une proposition de VLEP européenne pour le nickel (métal) a été adoptée par le Comité d'évaluation des risques (RAC) de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) en mars 2018, avec une VLEP_{8h} de 0,005 mg/m³ (fraction alvéolaire) et 0,03 mg/m³ (fraction inhalable). La surveillance biologique de l'exposition repose habituellement sur l'analyse du Nickel urinaire en fin de semaine – fin de poste. Ce biomarqueur est bien corrélé aux niveaux atmosphériques lors d'exposition aux sels solubles. Il n'existe pas de VLB en France. Le comité BEI de l'ACGIH a récemment recommandé une valeur BEI de 5 µg/L pour le Ni métallique et les sels insolubles, et une valeur BEI de 30 µg/L pour les sels solubles (ACGIH, 2020). La VBR en population générale est de 4µg/g de créatinine (INVS, 2011). [INRS.biotox]

Pour interpréter les résultats, il est nécessaire de différencier les expositions aux dérivés solubles (chlorure, sulfate et nitrate de nickel) ou faiblement solubles du nickel (sulfure, carbonate,

oxyde de nickel). Le relargage à partir de prothèses métalliques (alliages à base de nickel) peut également influencer les nickeluries.

(8) Plomb

Le plomb est un métal lourd. Il peut se présenter sous différentes formes tel que des composés minéraux (acétate, carbonate, sulfure...), des composés organiques (tetraéthylePb..) ou sous forme métal. Le plomb a comme particularité d'être malléable et facilement déformable. Il présente une excellente résistance à la corrosion.

Grace à ses propriétés le plomb est utilisé en métallurgie entre autres : [CAILLERIE JL ;1993]

-dans les aciers et laitons de décolletage : il permet une meilleure usinabilité et joue un rôle de lubrifiant.

- à la fabrication d'objets moulés (associé à l'antimoine et à l'étain)

- à l'application de revêtement corosif (par exemple le plombage à la goutte qui consiste à déposer, au chalumeau, une couche de plomb par des apports successifs de métal fondu).

- dans les alliages fusibles du fait de sa température de fusion relativement basse

- des caractères d'imprimerie (plomb-antimoine),

- il est utilisé dans le soudage généralement associé à l'étain (soudure étain-plomb)

L'intoxication aigue au plomb est devenue très rare, elle se manifeste par des troubles digestifs survenant jusqu'à 2 jours après la prise (douleurs abdominales, vomissements, diarrhée) de durée brève, qui sont associés à une élévation importante de la plombémie, une hémolyse, une

cytolysse hépatique et une atteinte tubulaire rénale dose-dépendantes, et parfois des signes neurologiques (céphalées, agitation, délire, hallucinations) ou des arthralgies.

Après des expositions prolongées il présente une toxicité neurologique responsable de neurasthénies et troubles de la mémoire. A forte dose, il peut entraîner une neuropathie périphérique voire même une encéphalopathie (cas historique). Il présente une toxicité rénale avec des effets précoces sur les tubules proximaux, et tardifs avec des lésions glomérulaires. En population générale, les deux principaux effets de l'imprégnation au plomb sont l'Hypertension artérielle et la maladie rénale chronique (MRC). Au niveau hématologique, le plomb est responsable d'anémies par inhibition de la synthèse de l'hème, et il altère la membrane érythrocytaire. Il s'agit d'une anémie microcytaire hypochrome caractéristique.

Le plomb est également responsable d'effets sur la fertilité (masculine et féminine) et sur le développement. Le plomb affecte en effet la fertilité masculine en induisant des anomalies des paramètres spermatiques. L'exposition maternelle au plomb est elle un facteur de risque d'avortement spontané et d'accouchement prématuré mais pas de malformations ; elle est inversement corrélée, sans effet seuil, au poids de naissance de l'enfant. L'exposition pré- et post-natale au plomb affecte le développement du système nerveux central du fœtus et du jeune enfant, sans seuil d'effet (INRS, 2020). Une augmentation de la plombémie de 10 µg/L chez la femme enceinte est associée à une diminution d'un point de Quotient Intellectuel (QI) chez l'enfant . Plusieurs dérivés du plomb sont classés toxiques pour la reproduction.

En ce qui concerne la cancérogénèse, les données de mortalité par cancer dans des cohortes de travailleurs ne sont pas toujours concordantes ; les résultats les plus probants concernent un excès de risque de cancer broncho-pulmonaire et de l'estomac. [GARNIER R .EMC.2015]

Au niveau biométriologique, le plomb est le seul agent chimique à disposer d'une valeur limite biologique (VLB) réglementaire et contraignante à ne pas dépasser en France pour la

plombémie des travailleurs pouvant être exposés au plomb ou à ses composés. Cette valeur est de 400 (μg de plomb par litre de sang) chez les Hommes et de 300 μg chez les Femmes. L'ANSES a proposé une nouvelle VLB pour la plombémie de 180 $\mu\text{g/L}$ afin de protéger des effets neurocomportementaux (ANSES, 2019). Pour les femmes susceptibles de procréer, l'ANSES a également recommandé de ne pas dépasser la Valeur Biologique de Référence (VBR) de 45 $\mu\text{g/L}$ dans la mesure où il n'est pas possible d'identifier un seuil sans effet sur la reproduction (risque accru d'avortements précoces, prématurité, petit poids de naissance, retard de développement post-natal pour des plombémies $< 100 \mu\text{g/L}$). Dans la population générale le 95° percentile des plombémies est respectivement de 85 $\mu\text{g/L}$ chez l'homme et 60 $\mu\text{g/L}$ chez la femme (45 $\mu\text{g/L}$ chez la femme susceptible de procréer) (INVS, 2011).

Chez l'enfant, le seuil de déclaration obligatoire du saturnisme est de 50 $\mu\text{g/L}$, avec un seuil de vigilance dès 25 $\mu\text{g/L}$ (95° percentile chez les mineurs).

D'autres marqueurs existent mais ne sont pas utilisés en 1ère intention : acide delta aminolévulinique urinaire (ALA U) augmenté rapidement en cas d'exposition aiguë importante, protoporphyrines intraérythrocytaires (PPE) en particulier sous forme de protoporphyrines zinc (PPZ) qui s'élèvent lentement et reflètent au contraire l'exposition chronique. Il est à noter que la plombémie (sur sang total) reste le meilleur indicateur d'exposition au plomb des semaines précédentes, lorsque l'exposition est stable. La plomburie simple est sans intérêt (non corrélée à l'exposition ni à la charge corporelle) et la plomburie provoquée (chélateur) est utile soit pour évaluer le stock (osseux) de plomb soit en traitement de l'intoxication.

Dans l'interprétation des résultats de plombémie, il faut tenir compte du sexe (plus élevée chez l'homme), de l'âge (plombémie augmentant avec l'âge), des sources d'exposition extra-professionnelle (alimentation : eau, alcool, aliments conservés dans des récipients émaillés), des loisirs (tir en salle, restauration de vieilles peintures...), du tabagisme. [INRS.biotox]

(9) Titane

Le titane a été découvert relativement récemment en 1790. Il présente des propriétés magnétiques. Il est utilisé comme éléments d'alliages des aciers à construction et dans les aciers inoxydables, où il stabilise des carbures. Le titane est un métal léger. Il est utilisé allié, le principal alliage étant TA6V (Ti 90%, Al 6 %, V 4 %), en aéronautique, dans les cellules et les réacteurs. Cet alliage TA6V est également utilisé dans les prothèses médicales. Il est utilisé pur ou faiblement allié (0,2 % de Pd) pour son excellente résistance à la corrosion, en particulier marine. Le titane est également utilisé dans les alliages à mémoire de forme.[COMBRES Y ;2016] [SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE]

La toxicité du Titane (Ti) est peu connue chez l'Homme, tandis que celle des particules nanométriques de dioxyde de titane (TiO₂) est abondamment décrite dans la littérature scientifique, du fait de ses très nombreux usages professionnels et domestiques (pigment blanc utilisé dans les ciments, peintures, excipient alimentaire E171, retrouvé dans les crèmes solaires, dentifrices, médicaments...). Par inhalation, différents types d'effets du TiO₂ nanométrique ont été rapportés au niveau des poumons, à la suite d'une exposition répétée : inflammatoire, cytotoxique, prolifératif, avec altérations histopathologiques. L'intensité des effets dépend notamment, de la taille des particules, de la forme cristalline et de l'enrobage éventuel des particules.

En milieu professionnel, le titane peut être absorbé par inhalation de poussières ou de fumées ou de vapeurs. Environ 1/3 de la quantité inhalée est retenu par les poumons sous forme de dépôts dans l'espace interstitiel des parois alvéolaires. Les composés solubles du titane sont bien absorbés par voie orale, contrairement aux dérivés insolubles. Le titane se concentre principalement dans les poumons, la rate, les surrénales, les muscles striés, le foie et le rein. Il

traverserait la barrière placentaire. La demi-vie d'élimination serait très longue, de l'ordre de plusieurs mois, voire années [INRS Biotox, 2020].

En terme de surveillance biologique, le dosage du titane urinaire pourrait constituer un marqueur de l'exposition, celui du titane sanguin est peu documenté. Il n'existe pas de VLB ou valeur maximale admissible en milieu professionnel. En population générale, le 95° percentile des concentrations urinaires est de 12,2 µg/L [Morton, Tox Letters].

(10) Caractéristique commune de différents métaux : la fièvre des fondeurs/soudeurs

La fièvre des métaux est un syndrome pseudo-grippal lié à l'inhalation de fumées et vapeurs métalliques, tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et autres oxydes métalliques (cadmium, le chrome, le cuivre, le fer et le magnésium). Le plus souvent oxyde de zinc et cuivre.

Au niveau clinique, il se traduit par une hyperthermie (40°), accompagné de myalgies, frissons, céphalées, asthénie, dyspnée, toux sèche, douleurs thoraciques, soif et goût métallique dans la bouche. Une hypersialorrhée ainsi qu'une hypersudation ont été décrites.

La radio du thorax peut retrouver un syndrome alvéolo-interstitiel bilatéral. Le lavage bronchoalvéolaire (LBA) ramène un liquide riche en cellules sanguines, en particulier en polynucléaires, ainsi qu'en cytokines inflammatoires (IL6, IL8 et TNF-alpha). Une hyperleucocytose est retrouvé avec prédominance de PNN ainsi qu'une hypoxémie aux gaz du sang. Dans les urines et dans le sang des concentrations élevées de métal sont retrouvés.

Les symptômes apparaissent après une exposition de quelques heures ou en fin de journée de travail (pic des symptômes entre trois et dix heures après le début de l'exposition).

Cette affection guérison spontanée et rapidement après l'arrêt de l'exposition. Elle est spontanément réversible sans séquelle mais peut être dans certain cas mortelle en cas de cardiopathie.

Tableau 3: Toxicocinétique et Toxicité du Plomb, Chrome, Cobalt, Manganèse, Nickel, Cadmium, Titane

	Absorption	Distribution	Elimination	Temps de demi vie urinaire	Toxicité aiguë et chronique	Classification CIRC	Tableau MP	Valeur recommandée en population générale
Arsenic	voie digestive (80 %), respiratoire et cutanée	divers organes (foies et reins ++) traversent la barrière hémato-méningée et la barrière placentaire.	Urinaire 90% Autres : poils, cheveux	a demi-vie des métabolites varie de 2 à 6 jours	-cutanée : irritatif ++ -polynévrite sensitivomotrice débutant aux membres inférieurs ; -anémie et neutropénie ou thrombocytopenie ; -atteintes digestive (gastroentérite), hépatique, -- rénale - des troubles cardio-vasculaires (troubles circulatoires périphériques). - effets tératogène et embryotoxique : augmentation des avortements spontanés ; petits poids à la naissance ; mal-formations.	cancérogènes avérés pour l'homme par le CIRC (groupe 1) cancers du poumon, de la peau et de la vessie.	20RG	Arsenic inorganique + dérivés mono et diméthylés urinaires < 9 µg/g. de créatinine (ou < 10,6 µg/L) (95ème percentile) (ENNS, Fréry N. 2011).
Cadmium	voie respiratoire (40-60%) principalement sous forme d'oxyde, à 5% par voie digestive.	forte accumulation au niveau rénale et osseux	Urinaire lente	biphasique avec une phase rapide à 100jours et une phase tardive de 20 ans.	Aiguë : « fièvre des fondeurs », pneumopathie grave Chronique : effets rénaux avec seuil Ostéomalacie, maladie Itai Itai. coloration de l'email dentaire.	CIRC 1 pour le cancer du poumon 2012 une preuve limitée pour le cancer de la prostate et du rein.	61 et 61 bis RG	VBR urinaire <0.8µg/g creat pour les non-fumeurs (1 µg/g. de créatinine pour les fumeurs) (VBR ANSES, 2018).

	La part cutanée est négligeable.				Pulmonaire ; d'irritation des voies aeriennes supérieur, de BPCO et d'emphysème centro lobulaire. -troubles de la reproduction			
Chrome	Inhalation+++ , cutanée (4%). digestive (10%).	distribution large y compris dans le placenta CrVI > hématie > CrIII > foie , reins, rate	urinaire sous forme réduite (Cr III) à 80% et autres (feces).	triphasique : une demi-vie de 4.5-7h ; une demi vie de 15 à 30j , une demi-vie de 4ans.	effets cutanéomuqueux (dermatite eczématiforme, ulcération cutané), des effets sur la fonction respiratoire (asthme),	Les composés du chrome (VI) : CIRC 1 pour les cancer broncho-pulmonaire. Certaines données supposent aussi une augmentation des cancers nasaux et des sinus (CIRC, 2012).	10RG 10bis	La VBR d'une population non exposée est de 0.65 µg/l ou 0.54 µg/g créatinine.
Cobalt	Principalement pulmonaire L'absorption digestive est variable (18 à 97 % de la dose).	distribution large dans le corps et se retrouve notamment dans le foie	urines à plus de 80%.	une demi-vie de 40-60h –puis 10-78j - (action des macrophages dans les poumons), une demi-vie de 1ans (clairance pulmonaire).	-Pulmonaire : syndrome irritatifs, d'asthme , d'alvéolite allergique, de pneumopathie d'hypersensibilité jusqu'à la fibrose interstitielle diffuse - dermatose irritative et allergique suspect d'altération de la fonction du ventricule droit??	-cobalt métal associés aux carbures de tungstène :(groupe 2A) 2006 -le cobalt métal non associé aux carbures de tungstène, le sulfate de cobalt et autres sels solubles du cobalt sont (groupe 2B). 1991 Cancer bronchopulmonaire	65 RG 70 RG	VBR cobalt urinaire à 1,5 µg/g. de créatinine (ou 2 µg/L) chez la femme et 0,6 µg/g. de créatinine (ou 0,7 µg/L) chez l'homme (VBR ANSES, 2018).

Manganèse	Voie principale pulmonaire, + une part d'absorption digestive (< 5 %).	largement distribué dans l'organisme (foie, reins, noyaux gris centraux et les glandes endocrines) Dans le sang, le manganèse est surtout intra-érythrocytaire (66 %)	Bille/selle 90% Urine<5% Sueur phanere	Elimination biphasique demi-vies de 4 et 40 jours	système nerveux centrale, « manganisme ». syndrome extra pyramidal (sd pseudo parkinsonien). -pneumoconiose.		39 RG	VBR mn plasmatique <1µg/l
Molybdène	Digestive et pulmonaire	foie, les reins, la rate et pour une faible proportion dans les surrénales et les os longs.	majeure partie urinaire et un peu biliaire et fécale	plus de 99 % du molybdène sont éliminés dans les 24 heures.	Chronique : Dermatose Tb du métabolisme de l'acide urique Pneumoconiose	trioxyde de molybdène a été classé comme « peut-être cancérigène pour l'Homme » (Groupe 2B)	/	Molybdène urinaire < 80 µg/g. de créatinine (< 120 µg/L) (95ème percentile) (Hoët P, 2013).
Nickel	voie respiratoire principalement (20-60%), la voie cutané n'est pas négligeable 1-5%.	rein , foie poumons	Urinaire	Biphasique demie vie de 1 à 2jours puis de plusieurs mois	toxicité cutanée (Irritation et allergie de contact), toxicité pulmonaire (asthme , bronchite chronique). toxicité rénale à effet seuil.	les composés du nickel dans le groupe 1 (2012) le nickel métallique dans le groupe 2B (1990) : cancers du poumon, de la cavité nasale (ethmoïde) et des sinus.	37Ter 37 37 bis	VBR Ni urinaire < 4µg/g creat

Plomb	voie respiratoire voie digestive (40 à 50 % enfant , 5 à 10 % chez l'adulte)	-sang (1 à 2%) , -tissus mous (5%) -os (>90%). -passage placentaire.	urinaire à 75% et autres (fécale,phan ères et lait)	polyphasique : - 30 -1h (phase de distribution) -30 à 35 jours (élimination du plomb des tissus mous) - >10 ans(élimination du plomb osseux).	Aigue : colique de plomb Chronique : -toxicité neurologique - toxicité rénale - anémie - perturbateur endocriniens - trouble de la reproduction - Foetotoxique	Le plomb CIRC 2B et ses composés inorganiques 2A : cancer broncho- pulmonaire.	1RG	Plomb sanguin -85 µg/L chez l'homme et 60 µg/L chez la femme (45 µg/L chez la femme susceptible de procréer) (VBR ANSES, 2019).
Titane	Pulmonaire et digestive	Distribution large (poumon, rate,surénale,muscle stié, foie , reins)	Urinaire	Demi vie longue plusieurs mois à des années	TiO2 : fibrose pulmonaire, granulomatose	TiO2 CIRC 2B (2010)	/	VBR : 12,2 µg/L

b) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont issus de la combustion de produits organiques (liants des moules, produits de combustion d'huiles, de graisses, ...) et de la distillation de houille (charbon) ou pétrole. Ils sont une famille de plusieurs centaines de produits composés de 2 ou plusieurs cycles aromatiques, plus ou moins substitués (nitroarènes). Cette famille comprend des HAP en phase gazeuse (2-3 cycles aromatiques), d'autres en phase gazeuse et particulaire (3-4 cycles) et des HAP en phase particulaire (≥ 4 cycles). Plus le nombre de cycles aromatiques augmente, plus ce sont des composés émis en phase particulaire comme le benzo(a)anthracene, chrysène, benzo(a)pyrène (BaP). Les HAP plus légers, avec seulement 2-3 cycles, sont en phase gazeuse comme le naphtalène, fluorène. Le fluoranthène et le pyrène sont présents en phase gazeuse et particulaire.

Ce sont des produits stables, lipophiles, hydrophobes, avec une faible tension de vapeur (sauf HAP légers). Ils sont solubles dans les lipides (peau, membrane cellulaire), solubles dans les solvants mais pas ou peu solubles dans l'eau. Ils sont très peu volatils (hormis le naphtalène, fluorène et phénanthrène).

Dans le secteur l'élaboration et affinage des alliages métalliques, les principales sources d'HAP proviennent :

- des électrodes en graphites constituées d'une pâte de carbone (mélange de coke et de brai).
- des matières premières : HAP émis lors de la dégradation thermique de matières plastiques, de peintures, fusion des ferrailles
- des additions au four électrique comme le coke
- liants des moules (pâtes à boucher pour les joints des briques réfractaires)

Dans le secteur du traitement thermique des alliages, les principales sources d'HAP

proviennent :

- Des graisses et lubrifiants,
- Des brouillards de lubrifiants de matrices (forge, emboutissage)
- Des huiles de trempes

Dans le secteur du traitement mécanique des alliages, les HAP sont issus des aérosols de fluides de coupe (notamment huiles minérales entières).

L'absorption des HAP peut se faire par voie respiratoire, par voie cutanée et par voie digestive. Pour la voie respiratoire l'absorption est rapide et dépend de la volatilité. Par voie cutanée, il existe une phase d'absorption rapide puis une phase de stockage-relargage (réservoir cutané). La contamination peut se faire par voie directe ou indirecte (vêtement, aérosols). Le passage est important quand le contact est prolongé, que le produit est lipophile, et qu'il présente un faible poids moléculaire. L'absorption dépend également de l'état cutané (barrière naturelle), de l'activité, de la température et du site. L'absorption par voie digestive est rapide, elle s'effectue lors du contact main-bouche, la déglutition des particules inhalées ou la consommation d'aliments grillés / fumés.

La distribution des HAP s'effectue dans tous les tissus et organes (foie, rein, graisses). Leur accumulation s'effectue sur la semaine. Ils peuvent passer la barrière placentaire : (concentration foetale < maternelle).

Les HAP sont biotransformés au niveau du foie de façon importante (cytochrome P 450) en différents (poly)-hydroxy-HAP secondairement glucuro ou sulfoconjugués. L'élimination est variable en fonction des voies d'absorption : principalement dans les fèces après ingestion (80 - 90 %) et dans les urines (15 à 20 %) après absorptions cutanée et/ou digestive.

Dans le cas du BaP cancérogène, sa métabolisation est principalement réalisée par voie hépatique, mais aussi par voie pulmonaire (cellules de Clara) et dans la peau. L'oxydation du BaP conduit à la formation d'époxydes relativement stables (BPDE), qui peuvent former des adduits à l'ADN

responsables (entre autres) de la cancérogénicité de cet HAP.

En termes de toxicité, les HAP sont susceptibles d'entraîner:

- après une exposition aiguë : phototoxicité, irritation des voies aériennes supérieures.
- après une exposition chronique : des troubles métaboliques sont suspectés (effets sur le métabolisme lipidique), des effets immunosuppresseurs (actions pro-inflammatoires et majoration de certaines réactions d'hypersensibilité) ont été mis en évidence dans des études expérimentales chez l'animal,
- Une cancérogénicité : excès de risque de cancers broncho-pulmonaires, vésicaux et cutanés mis en évidence dans plusieurs secteurs d'activité (production d'électrodes carbonées, production d'aluminium, cokeries,...). Des doutes sur des cancers gastro-intestinaux, ORL et hématologiques sont émis. Seul le BaP est classé par le CIRC comme agent cancérogène certain (IARC1), et d'autres HAP particuliers sont probablement cancérogènes (IARC 2A). Parmi les HAP en phase gazeuse, seul le naphthalène est classé agent cancérogène suspecté (IARC 2B).

Plusieurs tableaux de maladies professionnelles du Régime Général concernent les HAP :

- Affections cutanées ou affections des muqueuses provoquées par les goudrons de houille, les huiles de houille, les brais de houille et les suies de combustion du charbon (Tableau 16) : Dermite eczématiforme récidivant après nouvelle exposition au risque, dermite photo-toxique, conjonctivite photo-toxique,
- Affections cancéreuses provoquées par les goudrons de houille, les huiles de houille, les brais de houille et les suies de combustion du charbon (Tableau 16 bis) : Epithéliome primitif de la peau, cancer broncho-pulmonaire primitif, Tumeur

primitive de l'épithélium urinaire (vessie, voies excrétrices supérieures) confirmée par examen histopathologique ou cytopathologique,

- Affections provoquées par les huiles et graisses d'origine minérale ou de synthèse (Tableau 36)
- Affections cutanées cancéreuses provoquées par les dérivés du pétrole (Tableau 36 bis) : épithélioma primitif de la peau

En termes de métrologie, l'US-EPA a recommandé le suivi de 16 HAP prioritaires (*Naphtalène, Acénaphthylène, Acénaphène, Fluorène, Anthracène, Phénanthrène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Dibenzo(ah)anthracène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(ghi)pérylène, Indeno(1,2,3-cd)pyrène*).

Pour la surveillance biologique, il est très difficile de mesurer les différents métabolites de ces 16 HAP dans les milieux biologiques. Deux métabolites sont particulièrement utilisés :

- le **1-hydroxypyrene (1-OHP)**, métabolite du pyrène et du mélange d'HAP dans les fumées. Le pyrène n'est pas cancérigène mais est considéré comme un bon traceur du mélange d'HAP et ses concentrations sont bien décrites dans la littérature scientifique.
- Le **3-hydroxybenzo(a)Pyrène (3-OHBaP)**, métabolite du BaP cancérigène (voie de détoxification). Le Benzo[a]pyrène (BaP) est cancérigène avéré et considéré comme le plus toxique des HAP.

D'autres métabolites peuvent être quantifiés, comme le **TétraolBaP**, autre métabolite du BaP (voie toxique d'activation métabolique), ou des métabolites des HAP gazeux (naphtalène, fluorène, phénanthrène) mais la littérature est moins abondante sur ces marqueurs et les valeurs de référence moins nombreuses.

Dans l'interprétation des résultats, la prise en compte du ratio pyrène/B[a]P est importante ; si ce ratio

est différent de 2.5, un ajustement est nécessaire. Dans l'interprétation des résultats on tiendra compte de la charge de travail, des HAPs contenus dans l'alimentation (viandes grillées), du tabagisme.

Tableau 4: Toxicocinétique et Toxicité des HAPs

Absorption	Distribution	Elimination	Temps de demi vie urinaire	Toxicité aigue et chronique	Classification CIRC	Tableau MP	Valeur recommandée en population générale du 1-OHP
voie respiratoire, voie cutanée, voie digestive	tous les tissus et organes (foie, rein, graisses). Traverse la barrière placentaire	fèces après ingestion (80 -90%) urines (15 à 20 %) après absorptions cutanée et/ou digestive.	excrétion urinaire du 1-OHP triphasique, demi-vies d'élimination de 5 h, 22 h et 17 jours	aigue : irritatif chronique : dermatose irritative et allergique troubles métaboliques ? Immunodépression Fertilité et développement : groupe 1B (UE)	Benzo[a]pyrène CIRC 1 Dibenzo[a,h]anthracène CIRC 2A Benzo[a]anthracène CIRC 2B Benzo[e]pyrène CIRC 2B Benzo[b]fluoranthène CIRC 2B Benzo[j]fluoranthène CIRC 2B Benzo[k]fluoranthène CIRC 2B Chrysène CIRC 2B Indéno[1,2,3,c,d]pyrène CIRC 2B Naphtalène CIRC2B	Tableau 16, 16 bis Tableau 36 et 36 bis	1-OHP < 0,1 µmol/mol créatinine (NF) < 0,5 µmol/mol créatinine (F)

C. PROBLEMES DE SANTE AU TRAVAIL IDENTIFIES DANS LA BASE RNV3P

1. Présentation du réseau :

Le Réseau national de vigilance et de prévention des pathologies professionnelles (RNV3P) est un réseau de professionnels de santé au travail qui regroupe les 30 centres de consultation de pathologie professionnelle (CCPP) de France (métropolitaine et outre-mer). Ce réseau a pour vocation d'enregistrer les données des consultations réalisées au sein des CCPP dans une base nationale (données démographiques du patient, pathologies, expositions, secteur d'activité, profession). Après investigation, les médecins experts des CCPP établissent le lien éventuel entre la ou les expositions professionnelle(s) et la pathologie ayant motivé la consultation (cette imputabilité est enregistrée dans la base).

Les deux missions principales du RNV3P sont la description des situations professionnelles à risque au sein de la base nationale selon une nomenclature partagée, et la recherche des étiologies nouvelles et risques émergents.

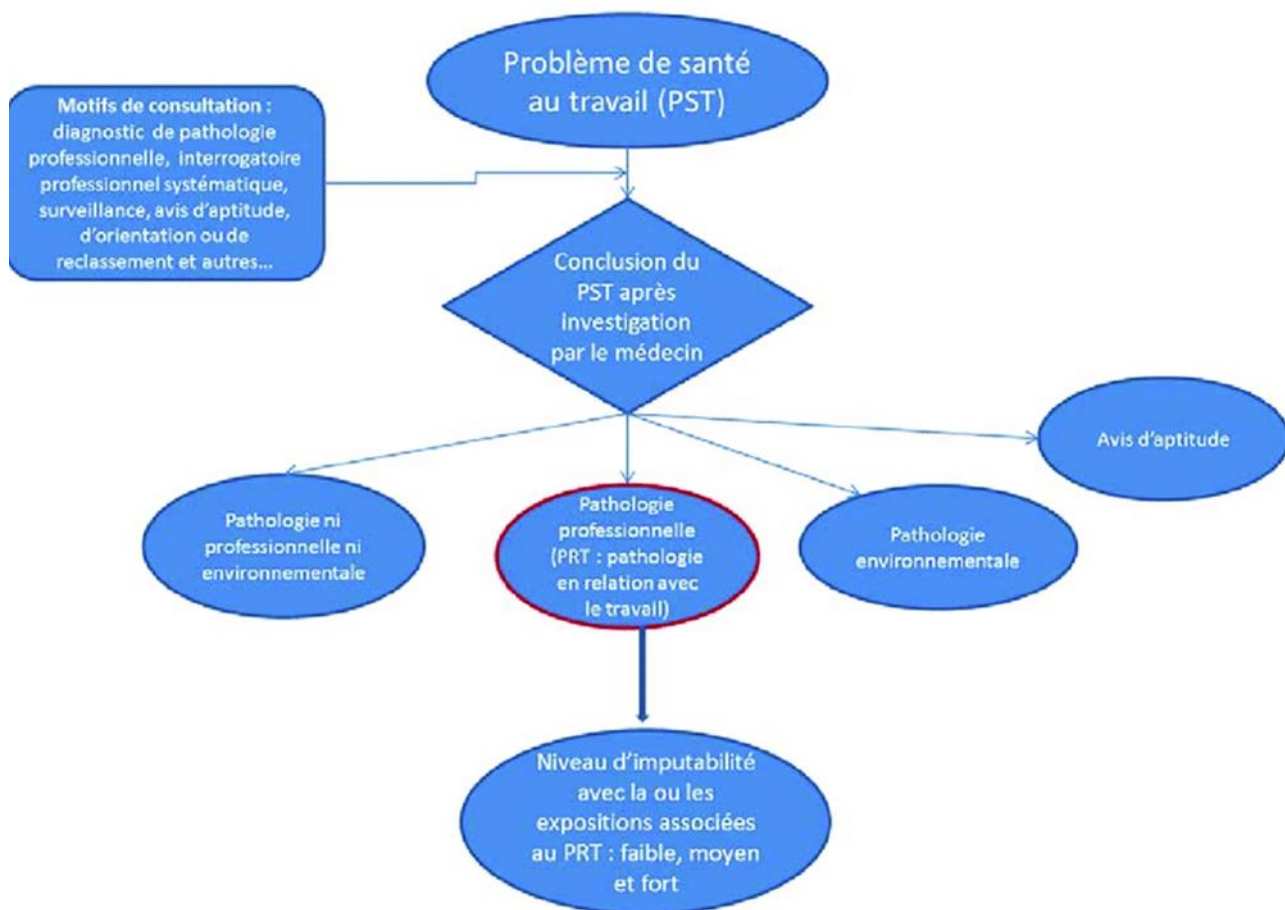
2. Problèmes de santé au travail en métallurgie enregistrés dans RNV3P

Deux sources d'informations ont été utilisées, respectivement une extraction des données 2001-2018 pour les secteurs de la métallurgie de la base RNV3P réalisée pour le Service de Consultations de Pathologies Professionnelles (CCPP) du CHU Grenoble Alpes en Juillet 2019, ainsi que le rapport

« Description par type de cancer des situations professionnelles à risque : synthèse des données du réseau rnv3p » de l'ANSES de Novembre 2018. Chacune de ces deux sources d'informations est décrite et analysée dans les paragraphes qui suivent.

Analyse des données de la base RNV3P (extraction Juillet 2019) :

Dans la base RNV3P sont enregistrés les Problèmes de Santé au Travail (PST) issus des consultations des médecins du travail ou d'autres spécialités. L'investigation du PST par le médecin peut aboutir à la conclusion de Pathologie Professionnelle (codée en Pathologie en Relation avec le Travail, PRT) en fonction des éléments cliniques et du niveau d'imputabilité associé aux nuisances auxquelles a été exposé le patient pendant sa carrière professionnelle. Sur la base des connaissances scientifiques disponibles et des éléments du dossier clinique, l'imputabilité exprime le lien entre la pathologie principale et les expositions professionnelles retenues par le médecin, selon 4 niveaux : pas de relation (0), imputabilité faible (1), imputabilité moyenne (2), imputabilité forte (3). Cette démarche est résumée sur le schéma ci-dessous (extrait du site Internet ANSES).



Une requête a été formulée afin d'extraire l'ensemble des PRT enregistrés dans la base RNV3P pour les années 2001 à 2018 dans le secteur de la métallurgie et de la fabrication de machines / équipements. Les critères de sélection retenus étaient les secteurs d'activité (codages NAF de l'INSEE) intégrant les métiers de la métallurgie et la conclusion du médecin du travail ou du spécialiste en « Pathologie Professionnelle». Les secteurs inclus comprenaient :

- selon la NAF-93 les secteurs 27 (Métallurgie) et 28 (Travail des métaux),
- selon la NAF-08 les secteurs 24 (Métallurgie), 25 (Fabrication de produits métalliques, à l'exception des machines et des équipements), 28 (fabrication de machines et équipements), 33 (réparation et installation de machines et équipements).

NAF-93 (1993-2007)	NAF-08 (2008-aujourd'hui)
27. Métallurgie	24. Métallurgie
27.1 Sidérurgie	24.1 Sidérurgie
27.2 Fabrication de tubes	24.2 Fabrication de tubes, tuyaux, profilés en acier
27.3 1 ^{ère} transformation de l'acier	24.3 Fabrication d'autres produits de 1 ^{ère} transformation de l'acier
27.4 Production de métaux non ferreux	24.4 Fabrication de métaux précieux et d'autres métaux non ferreux
27.5 Fonderie	24.5 Fonderie
28. Travail des métaux	25. Fabrication de produits métalliques, à l'exception des machines et équipements
28.1 Fabrication d'éléments en métal pour la construction	25.1 Fabrication d'éléments en métal pour la construction
28.2 Fabrication de réservoirs métalliques et de chaudières pour le chauffage central	25.2 Fabrication de réservoirs, citernes et conteneurs métalliques
28.3 Chaudronnerie	25.3 Fabrication de générateurs de vapeur, à l'exception des chaudières pour le chauffage central
28.4 Forge, emboutissage, estampage ; métallurgie des poudres	25.4 Fabrication d'armes et de munitions
28.5 Traitement des métaux ; mécanique générale	25.5 Forge, emboutissage, estampage ; métallurgie des poudres
28.6 Fabrication de coutellerie, d'outillage et quincaillerie	25.6 Traitement et revêtement des métaux ; usinage
28.7 Fabrication d'autres ouvrages en métaux	25.7 Fabrication de coutellerie, d'outillage et quincaillerie
	25.9 Fabrication d'autres ouvrages en métaux
	28. Fabrication de machines et équipements
	28.1 Fabrication de machines d'usage général
	28.2 Fabrication d'autres machines d'usage général
	28.3 Fabrication de machines agricoles et forestières
	28.4 Fabrication de machines de formage des métaux et de machines-outils
	28.9 Fabrication d'autres machines d'usage spécifique
	33. Réparation et installation de machines et équipements
	33.1 Réparation d'ouvrages en métaux, de machines et d'équipements
	33.2 Installation de machines et d'équipements industriels

Le chapitre 24 de la NAF-08 inclut "*les activités de fonte et de raffinage de métaux ferreux et non ferreux à partir de minerais, de fonte brute ou de ferraille, en utilisant des procédés électrométallurgiques et autres techniques métallurgiques. Cette division comprend également la fabrication des alliages et superalliages de métaux en intégrant d'autres éléments chimiques aux métaux purs. Le résultat de la fonte et du raffinage, généralement sous forme de lingots, est utilisé dans les opérations de laminage, d'étirage et d'extrusion pour fabriquer des plaques, des feuilles, des bandes, des barres, des tiges, du fil ou des tubes, tuyaux, profilés creux et, sous forme fondue, pour fabriquer des pièces et autres produits de base en métal*" (INSEE).

Le chapitre 25 de la NAF-08 regroupe deux ensembles d'activités : "*la production pour compte propre d'articles métalliques (en acier, en fonte, en aluminium, etc.) remplissant une fonction déterminée (éléments pour la construction, réservoirs, chaudronnerie, radiateurs et chaudières, outillage, quincaillerie, ustensiles, etc.), et des services industriels concernant des opérations réalisées en sous-traitance : estampage, emboutissage, frittage, revêtement des métaux, décolletage, mécanique générale, etc*"(INSEE).

Le chapitre 28 de la NAF-08 inclut "*la fabrication de machines et d'équipements qui exercent, de manière autonome, une action mécanique ou thermique sur des matières ou qui exécutent des opérations sur des matières (par exemple manutention, pulvérisation, pesage ou emballage), y compris leurs organes mécaniques de production et de transmission de l'énergie et les pièces détachées spécialement fabriquées. Les machines et équipements comprennent également les appareils fixes, mobiles ou portatifs, qu'ils soient utilisés dans l'industrie, l'agriculture ou la construction ou qu'ils soient destinés à un usage militaire ou privé. La fabrication d'équipements spécifiques pour le transport de marchandises ou de passagers au sein d'installations délimitées appartient également à cette division*". Ces activités incluent la fabrication de moteurs et turbines, équipements hydrauliques et pneumatiques, pompes et compresseurs, articles de robinetterie, engranages et organes mécaniques de transmission, fours et brûleurs, matériels de levage et

manutention, outillages portatifs à moteur incorporé, machines agricoles et forestières, machines de formage des métaux et machines-outils

Le chapitre 33 de la NAF-08 inclut "*l'installation et la réparation spécialisée d'ouvrages en métaux, de machines et d'équipements et d'autres articles produits dans l'industrie manufacturière*" (INSEE). Dans les ouvrages en métaux concernés par ces réparations, on trouve des structures métalliques, des réservoirs, citernes et conteneurs métalliques, des conduites et pipelines, des fûts métalliques de transport, des générateurs de vapeur, des appareils auxiliaires pour générateurs de vapeur, des pièces destinées aux chaudières de navires ou de centrales électrique, des chaudières de type industriel et de radiateurs pour le chauffage central, des armes à feu et pièces d'artillerie, des articles de coutellerie.

Parmi les PRT extraits, seuls ont été analysés ceux dont l'imputabilité associée à au moins une nuisance était moyenne (2) ou forte (3). Les PRT pouvant être en lien avec l'exposition aux métaux et HAP (eu égard à leurs toxicités) ont été ciblés pour cette analyse.

8062 PRT en lien avec les secteurs de la métallurgie sont recensés dans la base RNV3P sur la période 2001-2018, dont 6376 sont associés à une imputabilité moyenne ou forte pour au moins une nuisance (PRT 2/3). Ces PRT 2/3 concernent 7415 hommes (92%) et 647 femmes (8%). L'âge moyen des femmes est de 47,7 ans (écart-type 12,8 ans) et celui des hommes de 56,5 ans (écart-type 13,9 ans).

Le nombre de PRT par type de pathologies (classification CIM10) est présenté dans le Tableau 5.

Tableau 5: nombre de PRT par type de pathologies (classification CIM10)

CIM10	Pathologies	PRT 2/3
A00-B99	Certaines maladies infectieuses et parasitaires	n=7
C00-D48	Tumeurs	n=1550
D50-D89	Maladies du sang et des organes hématopoïétiques et certains troubles du système immunitaire	n=14
E00-E90	Maladies endocriniennes, nutritionnelles et métaboliques	n=0
F00-F99	Troubles mentaux et du comportement	n=417
G00-G99	Maladies du système nerveux	n=69
H00-H59	Maladies de l'œil et de ses annexes	n=19
H60-H95	Maladies de l'oreille et de l'apophyse mastoïde	n=564
I00-I99	Maladies de l'appareil circulatoire	n=36
J00-J99	Maladies de l'appareil respiratoire	n=2151
K00-K93	Maladies de l'appareil digestif	n=7
L00-L99	Maladies de la peau et du tissu cellulaire sous-cutané	n=669
M00-M99	Maladies du système ostéo-articulaire, des muscles et du tissu conjonctif	n=443
N00-N99	Maladies de l'appareil génito-urinaire	n=15
O00-O99	Grossesse, accouchement et puerpéralité	n=0
P00-P96	Certaines affections dont l'origine se situe dans la période périnatale	n=1
Q00-Q99	Malformations congénitales et anomalies chromosomiques	n=2
R00-R99	Symptômes, signes et résultats anormaux d'examens cliniques et de laboratoire, non classés ailleurs	n=98
S00-T98	Lésions traumatiques, empoisonnements et certaines autres conséquences de causes externes	n=230
V01-Y98	Causes externes de morbidité et de mortalité	n=0
Z00-Z99	Facteurs influant sur l'état de santé et motifs de recours aux services de santé	n=29
U00-U99	Codes d'utilisation particulière	n=49
Total		n=6376

Les pathologies les plus nombreuses sont les maladies de l'appareil respiratoire (32,2%), suivies par les pathologies tumorales (27,3%), les maladies cutanées (10,3%), les maladies de l'oreille et de l'apophyse mastoïde (7,7%), les maladies du système ostéo-articulaire, des muscles et du tissu conjonctif (6,9%) et les troubles mentaux et du comportement (5,7%). On observe aussi 1,5% de

"Symptômes, signes et résultats anormaux d'examens cliniques et de laboratoire" (n=26 toux, n=15 dyspnées et n=18 résultats d'Explorations Fonctionnelles Respiratoires (EFR) anormaux).

La figure 25 présente l'évolution annuelle de la prévalence des principales PRT enregistrées dans la base RNV3P sur la période 2001-2018.

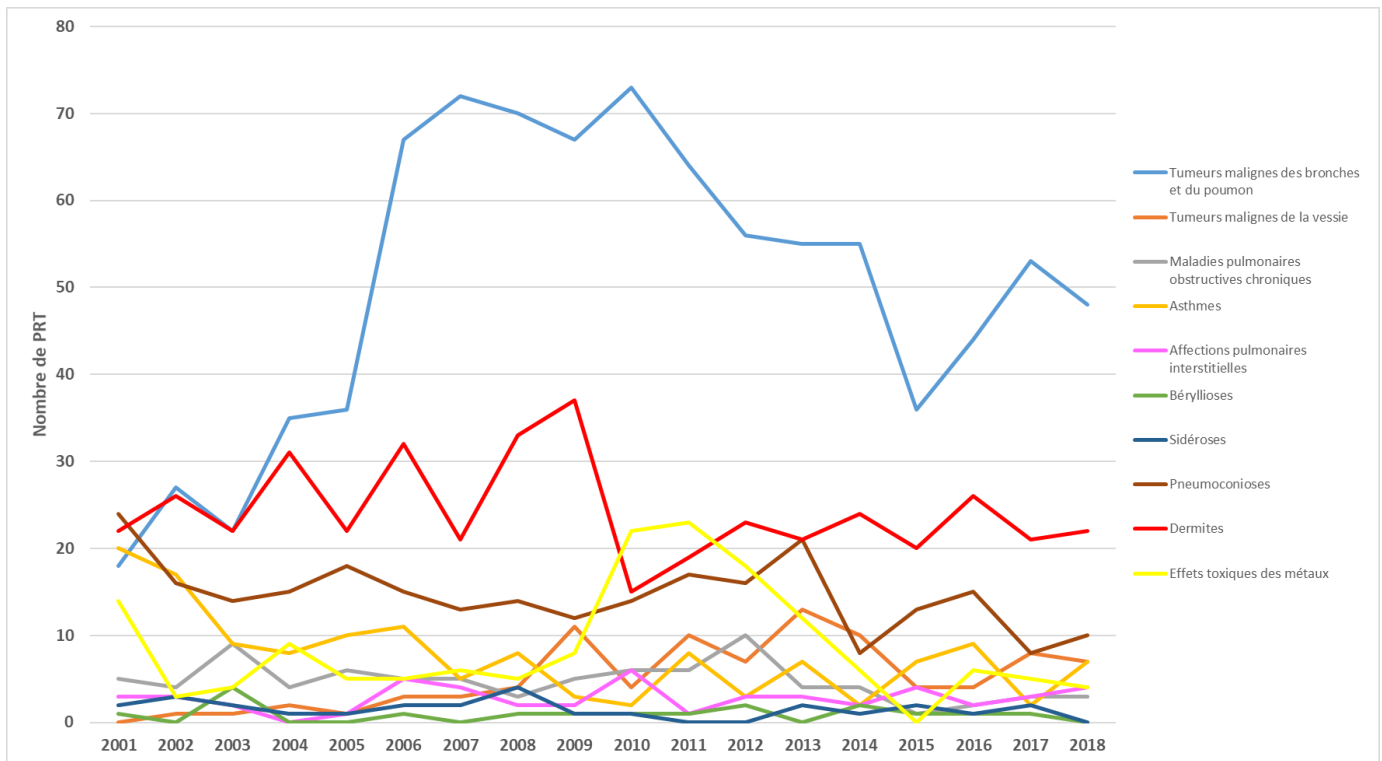


Figure 24 : Evolution annuelle de la prévalence des PRT en lien avec le secteur de la métallurgie

La répartition des PRT par sous-secteur est présentée dans la Figure 26.

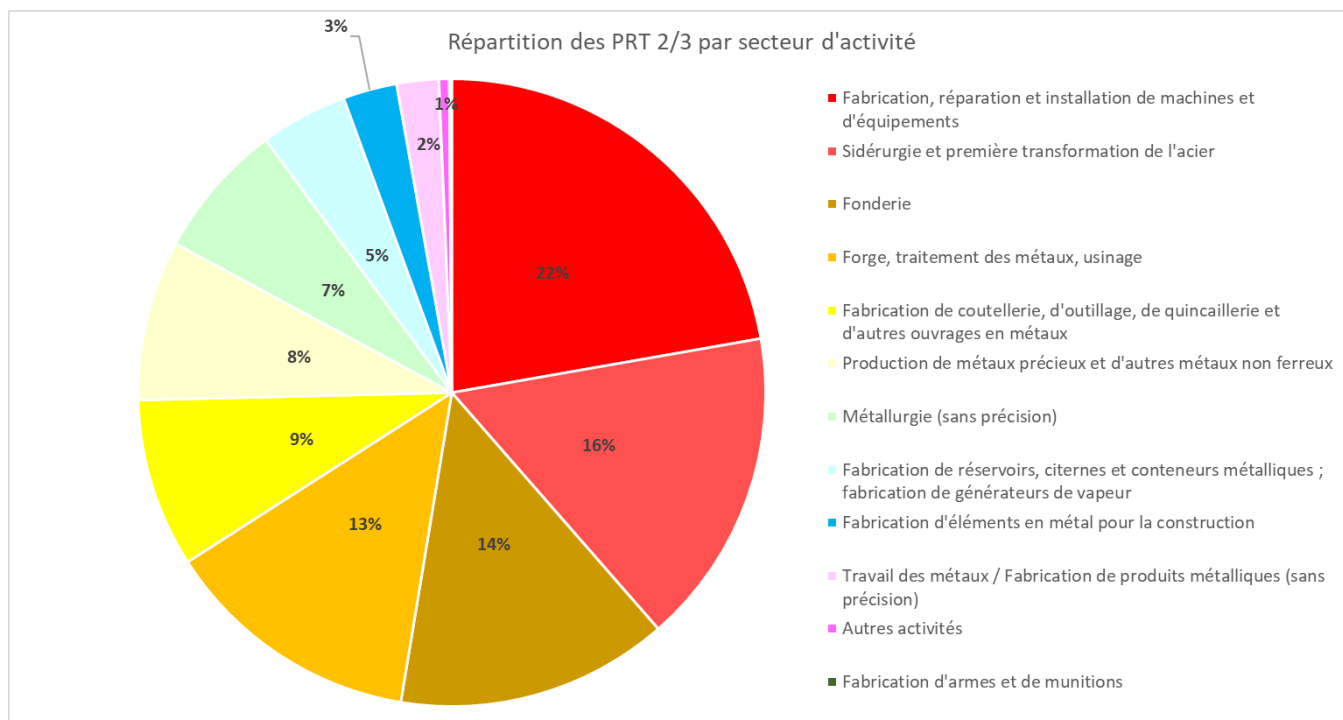


Figure 25: Répartition des PRT 2/3 par secteur d'activité

Les quatre secteurs les plus représentés sont :

- la **fabrication, réparation et installation de machines et équipements** (NAF-08 28 et 33).
- la **sidérurgie** (NAF-08 24.1) (*réduction directe du minerai de fer, la production de fontes brutes sous forme fondue ou sous forme solide, la conversion de fontes brutes en acier, la fabrication de ferroalliages et la fabrication de produits en acier*) et la **1^{ère} transformation de l'acier** (NAF-08 24.2 et 24.3) (*étirage, laminage, profilage, tréfilage à froid*) pour la fabrication de lingots/tubes/tuyaux/profilés... en acier,
- les **fonderies** (de fonte, d'acier, de métaux légers (Al, Ti, Mg, Zn) et de métaux non ferreux).
- la **forge, le traitement des métaux** (découpage, emboutissage, revêtement des métaux, décolletage, mécanique industrielle) et l'**usinage des métaux** (rectification, polissage, ébavurage...).

Ces quatre secteurs représentent à eux seuls 65% des PRT 2/3 enregistrés entre 2001 et 2018 dans la base RNV3P. La "fabrication de coutellerie, d'outillages, de quincaillerie et d'autres ouvrages en

métaux" représente 9% des PRT 2/3, celle de la "production de métaux précieux et d'autres métaux non ferreux" 8% (Or, Argent, Platine, Iridium, Rhodium, métallurgies de l'Aluminium, du Plomb, du Zinc et de l'Etain, du Cuivre, production d'alliages de Chrome / Nickel / Manganèse / Cobalt...).

Le tableau 6 présente la répartition (%) des PRT 2/3 par type de pathologies en fonction des secteurs d'activité NAF correspondants.

Tableau 6 : répartition (%) des PRT 2/3 par type de pathologies en fonction des secteurs d'activité NAF correspondants.

	Codes NAF-08									
	24, 25, 28 & 33	24.1 à 24.3	24.4	24.5	25.1	25.2 à 25.3	25.5 à 25.6	25.7 à 25.9	28	33
	n=6376	n=1041	n=526	n=895	n=177	n=287	n=850	n=554	n=160	n=1258
Cancers Broncho-pulmonaires	16,5%	22,6%	13,7%	22,9%	36,7%	22,6%	11,8%	11,6%	7,5%	15,8%
Cancers de la vessie	2,1%	3,5%	2,7%	3,1%	1,1%	0,7%	2,0%	2,5%	0,6%	1,3%
Maladies pulmonaires obstructives chroniques	1,8%	1,2%	2,7%	1,9%	2,3%	1,4%	1,3%	1,6%	0,6%	2,3%
Asthmes	3,6%	1,2%	1,3%	1,9%	3,4%	2,1%	6,6%	5,8%	7,5%	2,2%
Pneumoconioses	4,2%	7,5%	3,6%	11,7%	6,2%	3,8%	1,1%	1,4%	0,6%	1,7%
Bérylloses	0,3%	0,1%	1,0%	0,6%	0,6%	0,3%	0,2%	0,4%	0%	0%
Sidéroses	0,6%	0,8%	0,2%	0,3%	2,3%	1,4%	0,2%	0,2%	0%	0,6%
Affections pulmonaires interstitielles	1,2%	1,1%	1,3%	2,5%	1,1%	0,7%	1,6%	0,2%	0%	0,5%
Dermites	10,5%	3,0%	5,1%	4,0%	7,9%	4,2%	21,9%	14,3%	15%	9,8%
Effets toxiques des métaux	2,4%	0,1%	18,1%	3,8%	1,7%	1,0%	2,2%	1,8%	0%	0,2%

On observe que les cancers broncho-pulmonaires sont surreprésentés dans le secteur de la fabrication d'éléments en métal pour la construction (36,7% versus 16,5% globalement). Concernant les tumeurs de la vessie, ce sont les secteurs de la sidérurgie & 1ère transformation de l'acier ainsi que les fonderies qui sont surreprésentées (3,5% et 3,1% versus 1,8%).

Les maladies pulmonaires obstructives chroniques sont davantage représentées dans la production de métaux précieux et d'autres métaux non-ferreux, les pneumoconioses dans les fonderies. Concernant les asthmes professionnels, c'est dans la fabrication de machines et équipements ainsi que dans la

forge, emboutissage, estampage et la métallurgie des poudres + revêtement des métaux qu'ils sont les plus représentés.

Les bérylloses sont davantage représentées dans la production de métaux précieux et métaux non-ferreux, les sidéroses dans la fabrication d'éléments en métal pour la construction.

Les affections pulmonaires interstitielles (dont PID) sont surreprésentées dans les fonderies par rapport aux autres secteurs.

Enfin, les dermates sont davantage représentées dans la fabrication de machines et équipements, dans la forge, emboutissage, estampage, dans la métallurgie des poudres et dans le revêtement des métaux.

Les effets toxiques des métaux (Plomb essentiellement) sont très surreprésentés dans la production des métaux précieux et de métaux non-ferreux.

Lorsqu'on analyse les professions des cas enregistrés dans la base RNV3P (classification international type des professions, CITEP versions 88 et 08), on retrouve la répartition présentée dans la Figure 27.

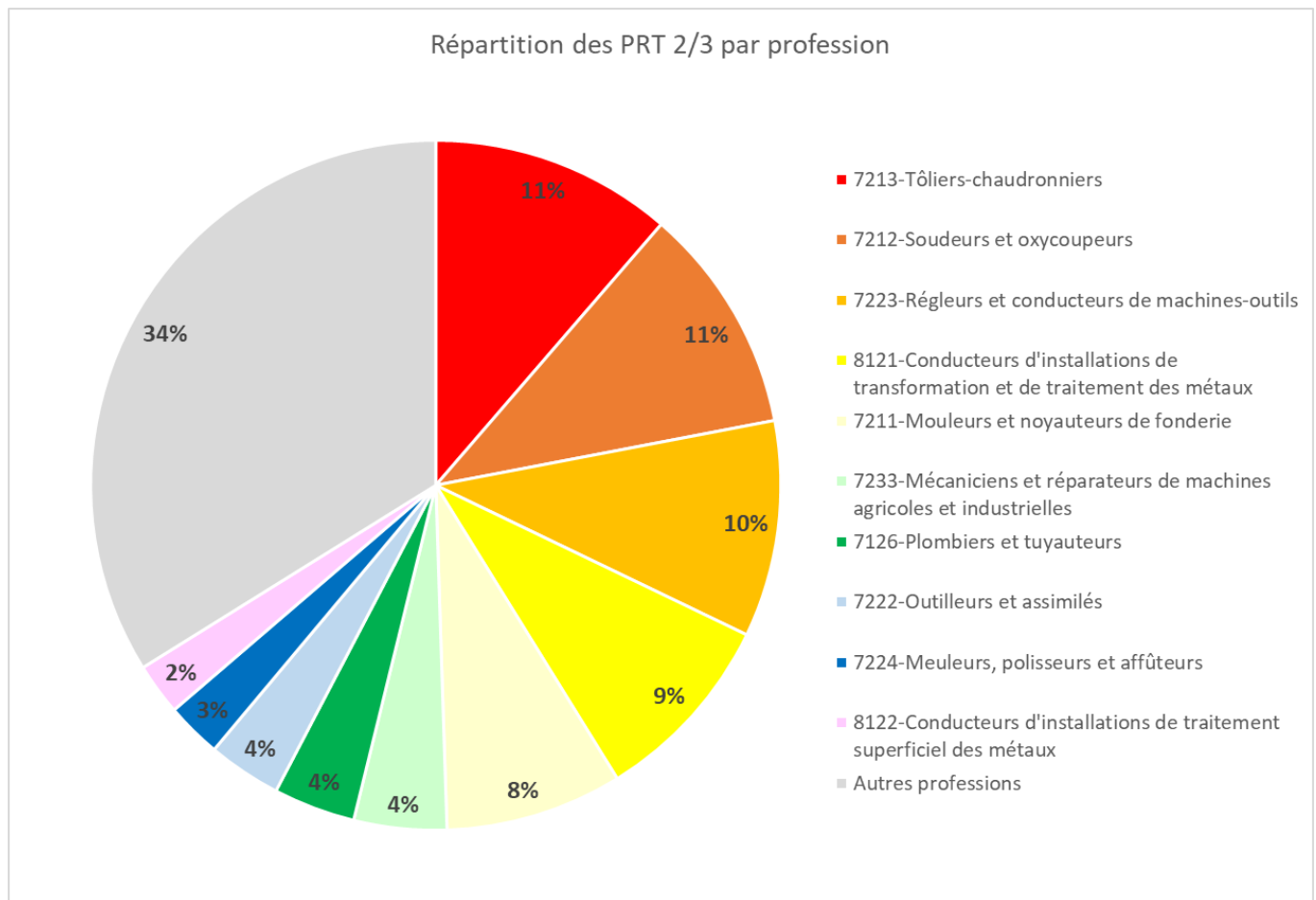


Figure 26 : Répartition des PRT 2/3 par profession

Quasiment la moitié (49%) des PRT 2/3 sont enregistrés chez 5 professions, respectivement les tôliers et chaudronniers, soudeurs et oxycoupeurs, régleurs et conducteurs de machines-outils, conducteurs d'installations de transformation et de traitement des métaux, mouleurs et noyauteurs de fonderie.

Plus de 85% des cas sont observés dans les métiers qualifiés de l'industrie et de l'artisanat (grand groupe 7 du CITP) et chez les conducteurs d'installations et de machines, et ouvriers de l'assemblage (grand groupe 8). Les principaux groupes concernés sont les métiers qualifiés de la métallurgie, construction mécanique et assimilés (54%), les conducteurs de machines et installations fixes (13,4%), les métiers qualifiés du bâtiment et assimilés (8,3%), et les ouvriers de l'assemblage (3,1%).

Le tableau 7 présente la répartition (%) des PRT 2/3 par type de pathologies en fonction des professions (CITP) correspondantes.

Tableau 7: répartition (%) des PRT 2/3 par type de pathologies en fonction des professions (CITP) correspondantes.

	Codes CITP-08										
	tous	7126	7211	7212	7213	7222	7223	7224	7233	8121	8122
	n=6376	n=245	n=529	n=679	n=723	n=219	n=647	n=166	n=277	n=577	n=155
Cancers Broncho-pulmonaires	16,5%	19,2%	22,3%	21,4%	16,3%	17,8%	10,5%	15,1%	23,1%	21,7%	16,1%
Cancers de la vessie	2,1%	1,6%	2,5%	1,8%	1,1%	2,7%	2,6%	3,0%	4,7%	2,1%	4,5%
Maladies pulmonaires obstructives chroniques	1,8%	0,4%	2,6%	5,0%	1,0%	1,8%	1,5%	1,8%	0,4%	2,1%	1,3%
Asthmes	3,6%	0,4%	3,4%	4,7%	1,7%	6,4%	5,1%	3,6%	1,1%	2,3%	8,4%
Pneumoconioses	4,2%	2,0%	13,4%	2,7%	3,3%	0,5%	1,9%	8,4%	5,1%	8,5%	6,5%
Bérylloses	0,3%	0%	0,6%	0,1%	0,1%	0%	0,3%	0%	0%	0,3%	0%
Sidéroses	0,6%	0,4%	0,6%	3,4%	0,1%	0%	0,2%	1,2%	0%	0,9%	0%
Affections pulmonaires interstitielles	1,2%	1,2%	2,6%	1,2%	0,4%	0,9%	0,9%	2,4%	1,1%	2,4%	1,3%
Dermites	10,5%	2,0%	2,5%	3,8%	1,5%	16,9%	32,0%	12,0%	6,5%	4,7%	15,5%
Effets toxiques des métaux	2,4%	1,6%	1,5%	2,4%	1,1%	0,5%	0,6%	3,6%	2,2%	9,9%	6,5%

Les cancers broncho-pulmonaires sont davantage représentés chez les « mouleurs et noyauteurs de fonderie », « soudeurs & oxycoupeurs », « mécaniciens et réparateurs de machines », « conducteurs d'installations de transformation et de traitement de métaux ». S'agissant des cancers de la vessie, ils sont surreprésentés chez les « mécaniciens et réparateurs de machines » et chez les « conducteurs d'installations de traitement superficiel des métaux ».

Les maladies pulmonaires obstructives chroniques sont trois fois plus représentées chez les soudeurs & oxycoupeurs que globalement en métallurgie.

Les asthmes professionnels sont davantage représentés chez les « conducteurs d'installations de traitement superficiel des métaux », « outilleurs et assimilés » et « régleurs et conducteurs de machines-outils ».

Les pneumoconioses sont trois fois plus représentées chez les « tôliers – chaudronniers » que globalement dans la métallurgie, et également plus représentés chez les « meuleurs, polisseurs &

affûteurs » ainsi que chez les « conducteurs d'installations de transformation et de traitement de métaux ».

Les bérylloses sont deux fois plus représentées chez les « mouleurs et noyauteurs de fonderie » que dans la métallurgie en général, les sidéroses six fois plus représentées chez les « soudeurs et oxycoupeurs ».

Les affections pulmonaires interstitielles sont deux fois plus représentées chez les « mouleurs et noyauteurs de fonderie », « meuleurs, polisseurs & affûteurs » et chez les « conducteurs d'installations de transformation et de traitement de métaux ».

Les dermites sont trois fois plus représentées chez les « régleurs et conducteurs de machines-outils » et 1,5 fois plus représentées (que dans la métallurgie) chez les « outilleurs et assimilés » et « conducteurs d'installations de traitement superficiel des métaux ».

Enfin, les effets toxiques des métaux sont davantage représentés chez les « conducteurs d'installations de transformation et de traitement de métaux » et chez les « conducteurs d'installations de traitement superficiel des métaux ».

Les principales nuisances chimiques associées aux pathologies sont présentées dans le tableau 8.

Tableau 8: Les principales nuisances chimiques associées aux pathologies

Nuisance	Nombre de PRT 2/3 associés	Proportion des PRT 2/3
Amiante	n=2341	36,7%
HAP / Houille / Charbon	n=189	3,0%
Plomb (Pb)	n=177	2,8%
Composés du Chrome (Cr)	n=136	2,1%
Silice cristalline	n=103	1,6%
Composés du Nickel (Ni)	n=51	0,8%
Composés du Fer (Fe)	n=54	0,8%
Composés du Béryllium (Be)	n=31	0,5%
Composés du Cadmium (Cd)	n=27	0,4%
Composés du Cobalt (Co)	n=72	0,1%
Composés du Manganèse (Mn)	n=5	0,1%
Composés du Mercure (Hg)	n=5	0,1%
Composés du Tungstène (W)	n=6	0,1%
Composés de l' Arsenic (As)	n=4	0,06%
Total	n=3201	50,2%

On retrouve l'amiante comme principal nuisance chimique associée aux PRT (plus d'un tiers). Les HAP et les métaux sont associés à 11,8% des PRT 2/3 dans cette extraction de la base RNV3P.

Discussion

Les professions et les nuisances les plus pourvoyeuses de pathologies en relation avec le travail sont concordantes avec les données issues de la littérature.

Notre analyse donne une description plus précise des situations professionnelles à risque (exposition et profession) dans le secteur de la métallurgie.

Nous avons décidé de nous intéresser seulement aux pathologies ayant une imputabilité moyenne à forte (2/3), afin d'avoir des signaux forts pour supposer un lien entre exposition et pathologie.

Néanmoins les expositions de niveau d'imputabilité faible n'en sont pas moins à prendre en considération pour détecter les risques émergents.

La fréquence des pathologies les plus notifiées dans la base (pathologie pulmonaire, tumorale et dermatologique) ne représente pas les fréquences réelles de ces pathologies dans ce secteur. En effet, le CCPP est un centre de recours et non de surveillance systématique. Il existe un biais d'adressage par l'existence de tableaux de reconnaissance en maladie professionnelle, par des données scientifiques (données IARC), ainsi les patients sont orientés dans les CCPP lorsqu'il ont déjà été identifiés comme ayant des expositions susceptibles d'avoir joué un rôle dans la survenue de leur pathologie.

Il est important de préciser qu'il existe des recrutements préférentiels variables selon les pathologies.

À titre d'exemples, il existe une importance numérique et relative des PST de pneumologie à Grenoble, des PST de dermatologie à Nantes, de l'ORL et de l'ophtalmologie à Lyon et Saint-Etienne.

Ce biais peut ajouter du « bruit de fond », voire, à l'extrême, induire des signaux factices, par rapport aux « vrais signaux ». [Delaunay.M;2015]

Il est intéressant de noter que l'âge moyen des PRT, est inférieur à 60 ans. Pour les actifs, les orientations en CCPP sont pour la plupart réalisées par les médecins de travail. Les expositions sont précisées. Avec le départ en retraite, les expositions anciennes sont plus difficilement caractérisées, les orientations se font moindre. L'imputabilité générée par l'expert du CCPP dépend également du niveau de précision de l'exposition. Ceci souligne l'importance de la surveillance des expositions en

santé au travail et de la transmission de celle-ci lors du passage en retraite.

Les différences constatées en terme de sinistralité entre les hommes et les femmes renvoient à une exposition différente liée à des métiers distincts, on peut parler de répartition sexuée des secteurs, des métiers et des activités.

Concernant l'évolution de la prévalence des PRT en lien avec le secteur de la métallurgie, on observe un gap en 2006 pour les tumeurs malignes des bronches et des poumons. Ceci est à mettre en lien avec la mise en place en 2006 dans plusieurs centres d'une recherche systématique des expositions professionnelles parmi les patients hospitalisés pour un cancers bronchopulmonaires (CBP) dans le service de pneumologie de l'établissement hospitalier du CCPP.

La part des CBP est importante dans ce secteur. Elle est fortement liée à l'exposition à l'amiante autrefois présente dans les fours des aciéries comme isolant, dans les certains bains de vermiculite au revenu. Néanmoins, les déclarations en maladie professionnelle lié à l'amiante décroissent ses dernières années.

Concernant l'effet toxique des métaux (principalement intoxication au plomb), l'augmentation de 2010 est probablement à mettre en lien avec la décision du Conseil d'Etat n°322824 du 10 mars 2010 d'annuler dans le tableau 1 (tableau des reconnaissances en maladie professionnelle), pour la néphropathie glomérulaire et tubulo-interstitielle référencée en C2, les mots "après exclusion des affections acquises susceptibles d'entraîner une macro albuminurie (complications d'un diabète) ", et pour l'encéphalopathie chronique référencée en D2, les mots "après exclusion des troubles cognitifs liés à la maladie alcoolique".

Pour cette analyse nous avons décidé de réaliser une extraction large incluant également les métiers de fabrication, réparation et installation de machines et équipements (NAF-08 28 et 33). Ce secteur est le plus représenté et compte pour 1/5 des PRT de l'analyse. Nous aurions pu penser que les grosses entreprises de fonderie soient au premier rang, de part leur quantité de produits utilisés et leur rendement. Ceci peut être expliqué par le fait que les grosses entreprises emploient plus de moyens et de temps sur la sécurité et la santé de leurs salariés. Certaines ont leur propre service de santé aux

travail. La présence d'un CSE permet une dynamique de prévention. En revanche, les petites entreprises ont un taux de sinistralité élevé. La majorité des accidents du travail se produit dans celles-ci [LAINE P]. Les freins sont multiples; manque de temps, de moyen et de connaissances. Les démarches de prévention devront tenir compte de leurs caractéristiques.

Nous pouvons penser que dans les très petites entreprises, le nombre de PRT dans la base de données est probablement sous estimé, les professions indépendantes sont rarement adressées en CCPP.

Les asthmes et les dermatoses sont surreprésentés dans les mêmes secteurs d'activité NAF. L'effet irritants ou allergènes des toxiques est plus important lorsque ceux-ci sont sous forme de poudre, (métallurgie des poudres) ou lorsqu'ils sont pulvérisés (revêtement). L'utilisation d'huile de graissage dans les activités de forge, emboutissage, estampage est pourvoyeuse de ces pathologies.

Le fait que les affections pulmonaires interstitielles (dont PID) soit surreprésentées dans les fonderies par rapport aux autres secteurs est probablement lié à l'exposition à la silice prédominant dans ce secteur et responsable de silicose.

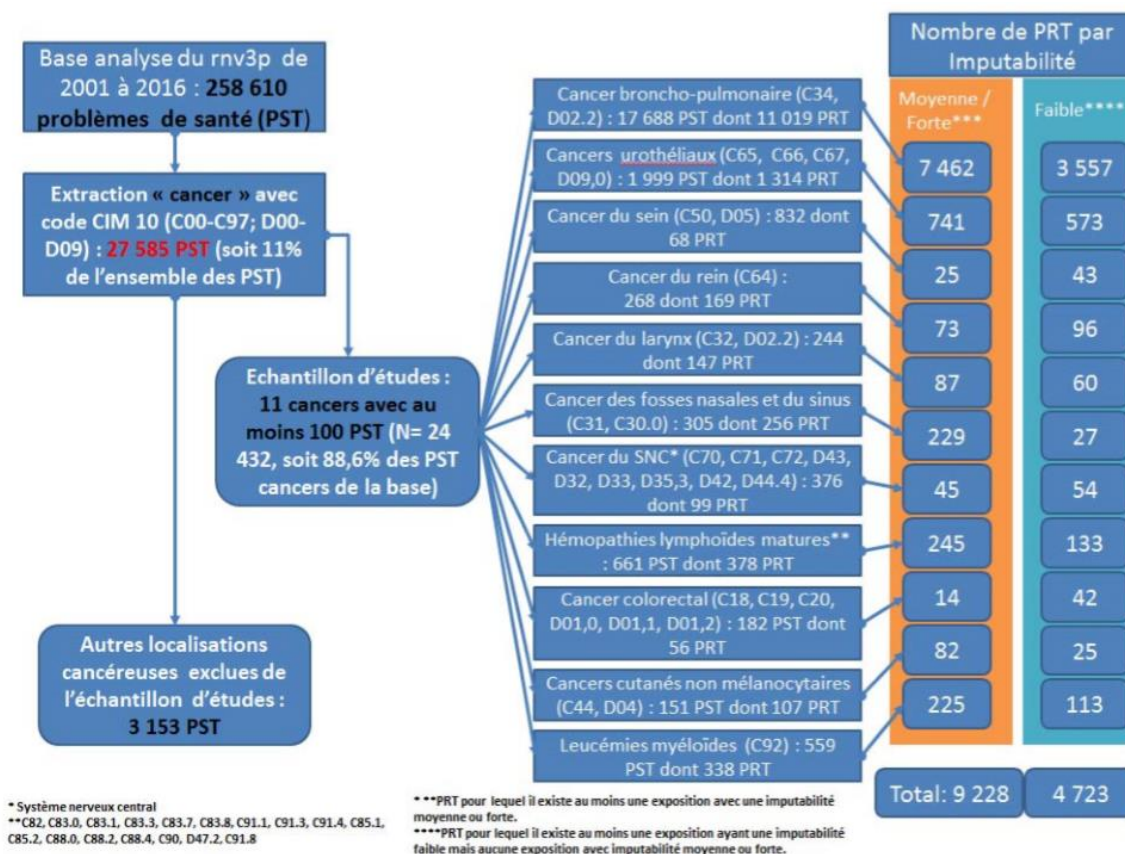
Une vigilance accrue sera à apporter aux professions de tôliers et chaudronniers (et notamment sur le risque de pneumoconioses), aux soudeurs et oxycoupeurs (notamment sur les risques de cancers broncho-pulmonaires, maladies pulmonaires obstructives chroniques , bérylloses), aux réglers et conducteurs de machines-outils (notamment sur le risque d'asthmes professionnels), aux conducteurs d'installations de transformation et de traitement des métaux (notamment sur les risques de cancers broncho-pulmonaires, cancers de la vessie, asthmes, pneumoconiose,PID, dermite, effet toxique des métaux), aux mouleurs et noyauteurs de fonderie (notamment sur les risques de cancers broncho-pulmonaires, bérylloses).

Ces données sont purement descriptives, certaines sont concordantes avec les données issues de la littérature (sur risque de cancer broncho-pulmonaire chez les soudeurs et dans le secteur de la fonderie). D'autres soulignent l'intérêt d'études complémentaires (cancers de la vessie chez les conducteurs d'installations de transformation et de traitement des métaux).

Ce travail montre la place des CCPP dans le repérage des expositions professionnelles et l'intérêt

qu'a le medecin du travail à collaborer avec ce dispositif.

Analyse des PRT de cancers, d'imputabilité au moins faible, enregistrés dans la base RNV3P de 2001 à 2016 (ANSES, 2018) :



Description par type de cancer des situations professionnelles à risque : synthèse des données du RNV3P

Figure 27 : données sur les 11 types de cancers analysés dans la base RNV3P de 2001 à 2016 en termes de nombre de PST et de PRT (extrait du rapport RNV3P ANSES Nov 20218)

Cancers broncho-pulmonaires :

Les secteurs d'activité les plus représentés (n>10) en relation avec une exposition principale aux HAP (d'imputabilité moyenne ou forte) parmi les PRT de cancer broncho-pulmonaire (n=294) sont les travaux de construction spécialisés (n=41) et la métallurgie (n=35). En termes de métiers, on retrouve

des « régleurs et conducteurs de machines-outils » ainsi que des « conducteurs d'installation de transformation et de traitement des métaux ».

La fabrication de produits métalliques (n=30) et la métallurgie (n=9) font également partie des secteurs d'activité les plus représentés en relation avec une exposition principale aux **dérivés du chrome** pour les PRT de cancer broncho-pulmonaire (n=131). On retrouve les deux métiers cités précédemment, ainsi que les « conducteurs d'installation de traitement superficiel des métaux » et les « conducteurs d'installations et de machines de traitement chimique ».

La métallurgie (n=25) et la fabrication de produits métalliques (n=23) sont aussi deux des secteurs les plus représentés en relation avec une exposition principale aux **fumées de soudage** d'imputabilité au moins faible parmi les PRT de cancer broncho-pulmonaire (n=256). Les métiers les plus représentés y sont les « soudeurs et oxycoupeurs », les « tôliers-chaudronniers », les « ouilleurs », les « plombiers / tuyauteurs », les « charpentiers métalliers ».

La fabrication de produits métalliques (n=80) et la métallurgie (n=25) apparaissent également dans les secteurs les plus représentés en relation avec une exposition principale à la **silice cristalline** d'imputabilité au moins faible parmi les PRT de cancer broncho-pulmonaire (n=625).

Cancers urothéliaux :

La métallurgie (n=71) est le 2^o secteur le plus représenté parmi les PRT de cancers urothéliaux (cancers de vessie à 95%, autres parties des voies urinaires pour 5%) d'imputabilité moyenne ou forte (n=741). Les sous-secteurs les plus prévalents sont la sidérurgie (n=26), les *fonderies d'acier* (n=10), la métallurgie du Pb/Zn/Sn (n=5), les autres types de fonderies (fonte, métaux légers) (n=11).

Parmi les postes de travail les plus représentés, on retrouve les « mécaniciens et réparateurs de machines industrielles », les « régleurs et conducteurs de machines-outils », les « tôliers-chaudronniers », les « soudeurs et oxycoupeurs ». Les **HAP** (dérivés de houille, suies, fluides de coupe, graisses, diesel / gaz d'échappement) apparaissent comme le principal agent étiologique (n=375) dans ces PRT.

Cancers du larynx :

Sur les 87 PRT de cancers du larynx avec une imputabilité moyenne ou forte, l'amiante est retrouvée dans 80% des expositions, les autres expositions étant les **HAP** (5), les métaux tels que le **Cr et le Ni** (3), les **fumées et gaz de soudage** (2), les **brouillards d'acides forts** (1).

Le secteur de la métallurgie (n=7) est le 2^o secteur d'activité le plus représenté pour ces PRT, derrière les travaux de construction spécialisés, avec comme postes de travail les plus cités des « mécaniciens et réparateurs de véhicules à moteur », « soudeurs et oxycoupeurs », « tôliers – chaudronniers ».

Cancers des fosses nasales et des sinus :

Les localisations anatomiques les plus touchées sont par ordre de décroissance le sinus maxillaire (35%), le sinus ethmoïde (30%), les fosses nasales (16%), le sinus sphénoïde (0,4-3%) et le sinus frontal (0,1-4%).

La cancérogénicité pour les fosses nasales et les cavités sinusiennes a été établie avec des indications suffisantes pour les activités suivantes : usinage de bois, métallurgie du nickel, industrie du cuir et de la construction, chromage et grillage des mattes de nickel.

229 PRT de cancers des fosses nasales et des cavités sinusiennes avec une imputabilité moyenne ou forte ont été enregistrés entre 2001 et 2016 dans la base RNV3P, dont n=203 issus d'expositions aux poussières de bois, n=6 au Nickel et n=5 au Chrome. La métallurgie n'apparaît pas dans les 7 secteurs d'activité les plus représentés pour ces cancers d'origine professionnelle.

Cancers du rein :

73 PRT de cancers du rein avec une imputabilité moyenne ou forte ont été enregistrés entre 2001 et 2016 dans la base RNV3P, dont 40% issus d'expositions au **trichloréthylène**. L'exposition aux solvants intervient dans 66% de ces PRT, celles aux **solvants chlorés** dans 58%, celle aux **HAP** dans 7% et celle aux **métaux** dans 11%. L'exposition aux métaux connus pour leur néphrotoxicité est

notifiée avec une imputabilité au moins faible sur l'ensemble des PRT (n=169) : n=14 pour le Plomb et n=9 pour le Cadmium. Bien que le lien entre ces deux métaux et le cancer du rein ne soit pas avéré scientifiquement, l'ANSES recommande la vigilance pour ces deux métaux néphrotoxiques, en particulier lors du travail des métaux (en particulier fonderie) qui est le principal secteur d'activité représenté.

La métallurgie est le secteur d'activité le plus représenté (n=10, 14%), devant l'industrie chimique et les travaux de construction. Les métiers les plus représentés sont les « ouilleurs et assimilés », « ouvriers travail métaux/soudeur/plombier », « peintres », « chimistes/techniciens ».

Cancers cutanés (hors mélanomes) :

82 PRT de cancers cutanés avec une imputabilité moyenne ou forte ont été enregistrés entre 2001 et 2016 dans la base RNV3P, dont 32% issus d'expositions aux **HAP** (huiles minérales non ou peu raffinées), suivis par les rayonnements UV (18%), **l'arsenic et ses composés** (9%) et les suies de charbon (9%).

La métallurgie arrive en 1^{ère} position des secteurs d'activité les plus représentés pour ces cancers (n=11), suivie par les travaux de construction spécialisés. Les postes de travail les plus représentés sont les « métiers qualifiés de la métallurgie, de la construction mécanique et assimilés », les « métiers qualifiés du bâtiment et assimilés » et les « conducteurs de machines et d'installations fixes ».

Cancer colorectal :

56 PRT de cancers cutanés avec une imputabilité au moins faible (n=14 avec une imputabilité moyenne ou forte) ont été enregistrés entre 2001 et 2016 dans la base RNV3P, avec comme expositions les plus fréquemment mentionnées l'**amiante** (57%), les **HAP** (4%) (huiles de coupe,

fluides d'usinage, produits de décompensation thermique d'huile, graisse lubrifiante) et les **fumées / gaz de soudage** (7%).

Les secteurs d'activité les plus représentés correspondent aux travaux de construction spécialisés (n=9, 16%) et la métallurgie (n=8, 14%). Les postes de travail les plus représentés correspondent aux « mécaniciens et réparateurs de machines agricoles et industrielles », les « soudeurs et oxycoupeurs », les « régleurs et conducteurs de machines-outils ».

Cancer du sein :

68 PRT de cancers du sein avec une imputabilité au moins faible (n=25 avec une imputabilité moyenne ou forte) ont été enregistrés entre 2001 et 2016 dans la base RNV3P, avec des facteurs organisationnels (travail de nuit notamment) retenus comme expositions les plus mentionnées, devant les rayonnements ionisants.

Partie II - Article :

**RISQUES TOXICOLOGIQUES « METAUX » ET « HAP » EN
METALLURGIE ET RECOMMANDATIONS DE SURVEILLANCE
BIOLOGIQUE DE L'EXPOSITION POUR LE MEDECIN DU TRAVAIL**

Léa PAUTASSO¹, Renaud PERSOONS^{1,3}, Sarah MONTLEVIER¹, Anne MAITRE^{1,3}

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

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

RÉSUMÉ

Introduction :

Les salariés de métallurgie sont exposés aux poussières métalliques et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) lors des différents procédés d'élaboration et d'affinage des aciers. Ces expositions peuvent être à l'origine de nombreuses pathologies (respiratoires, dermatologiques, rénales, neurologiques, tumorales). L'objectif de ce travail était de caractériser les expositions professionnelles actuelles aux métaux et HAPs dans différentes usines métallurgiques françaises et d'élaborer des recommandations de prévention et de surveillance des travailleurs.

Matériel et méthode :

Une surveillance biologique des expositions a été réalisée chez 651 sujets de 5 usines métallurgiques lors de plusieurs campagnes entre 2012 et 2019, avec recueil d'échantillons urinaires et analyse de métaux (As inorganique Asi, Cadmium Cd, Chrome Cr, Cobalt Co, Manganèse Mn, Molybdène Mo, Nickel Ni, Titane Ti) et de métabolites des HAP (1-hydroxypyrene, 3-hydroxybenzo(a)pyrene). Les activités professionnelles, équipements de protection et les informations concernant les procédés ont été recueillies à l'aide d'un questionnaire individuel. Un codage a été créé afin de catégoriser les sujets en secteurs d'activité, postes de travail et activités professionnelles pour constituer des groupes d'exposition homogène. Les analyses ont été réalisées en ICP-MS pour les métaux et en HPLC-Fluorimétrie pour les métabolites des HAP.

Résultats / Discussion :

1082 prélèvements urinaires ont été recueillis en huit ans. Trois secteurs principaux ont été distingués, respectivement l'élaboration / affinage des alliages métalliques, le traitement mécanique et le traitement thermique des alliages. Les concentrations urinaires de métaux et de métabolites des HAP sont en majorité largement inférieures aux Valeurs Limites Biologiques (VLB) ou aux Seuils

recommandés en milieu professionnel, mais ils dépassent les niveaux mesurés en population générale, démontrant une exposition professionnelle. Les expositions plus importantes concernent uniquement les métaux et sont observées lors de l'élaboration / affinage des aciers, en particulier aux fours de grillage / calcination et aux Fours Electriques à Laitier. Elles concernent trois métaux (Cr, Co et Cd). Quelques valeurs élevées sont également observées lors des activités générant des aérosols (soudage, meulage, ponçage). Du fait de cinétiques d'élimination très différentes, ces résultats reflètent des expositions récentes au Cr/Co/Ni, mais davantage une accumulation chronique pour le Cd. Les déterminants de l'exposition identifiés sont le tabagisme (HAP et Cd), la composition des matières premières et certaines activités polluantes.

Conclusion : Nos résultats montrent de faibles expositions professionnelles actuelles aux métaux et HAP dans la plupart des procédés étudiés. La surveillance biologique des expositions apparaît comme un outil simple et efficace d'évaluation des risques toxicologiques dans ce secteur d'activité. Les biomarqueurs urinaires à privilégier sont As inorganique, Cd, Co, Ni pour les métaux et 1-OHP (+/-) 3-OHBaP pour les HAP. Le Ti et le Mo urinaires sont de peu d'intérêt du fait de niveaux d'imprégnation importants en population générale. Le Cr sanguin (intra-érythrocytaire) apparaît comme prometteur pour apprécier l'exposition au Cr hexavalent mais il doit encore être validé.

TITLE:**TOXICOLOGICAL RISKS DUE TO METALS AND PAHs IN METALLURGY AND
RECOMMENDATIONS FOR BIOMONITORING OF EXPOSURES FOR THE
OCCUPATIONAL PHYSICIANS****SUMMARY :****Introduction:**

Metallurgy workers are exposed to metallic dust and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the various steelmaking and refining processes. These exposures can be at the origin of many pathologies (respiratory, dermatological, renal or neurological, cancers). The objective of this work was to characterize the current occupational exposures to metals and PAHs in various French metallurgical factories and to develop prevention and supervision recommendations for workers.

Material and method :

Biological exposure monitoring was carried out in 651 subjects from 5 metallurgical plants during several campaigns between 2012 and 2020, with collection of urine samples at the end of week and metal analysis (inorganic As, Cd, Cr, Co, Mn, Mo, Ni, Ti, V) and PAH metabolites (1-hydroxypyrene, 3-hydroxybenzo (a) pyrene). Professional activities, protective equipment and process information were collected using an individual questionnaire. A coding was created in order to categorize the subjects into sectors of activity, workstations and professional activities to create similarly exposed groups. The analyses were carried out by ICP-MS for the metals and by HPLC-Fluorimetry for the metabolites of PAHs.

Results / Discussion:

1082 urine samples collected in eight years. Three main sectors were defined, respectively the production / refining of metal alloys, mechanical treatment and heat treatment of alloys. The urinary concentrations of metals and PAH metabolites were, for the most part, well below the Biological Limit Values (BVL) or the Thresholds recommended in the workplace, but exceeded the levels measured in the general population, confirming occupational exposure. The most significant exposures concerned only metals and were observed during the production / refining of steels, in particular in roasting / calcination furnaces and Electric Dairy Furnaces, concerning Chromium (Cr), Cobalt (Co) and Cadmium (Cd). Some high values are also observed during activities generating aerosols (welding, grinding, sanding). Due to very different elimination kinetics, these results reflect recent exposures to Cr / Co / Ni, but more a chronic accumulation of Cd. The determinants of exposure identified were smoking (PAH and Cd), working activities and processes generating aerosols, the composition of raw materials.

Conclusion :

Our results showed current low occupational exposures to metals and PAHs in most of the processes studied. Biological monitoring of exposure appears to be a simple and effective risk assessment tool. The preferred urinary biomarkers are inorganic arsenic, Cd, Co, Ni for metals and 1-OHP (+/-) 3-OHBP for PAHs. Ti and Mo are of little use due to important impregnations in the general population. Intra-erythrocyte Cr seems useful in assessing exposure to hexavalent Cr but has not yet been validated.

INTRODUCTION

En 2018, le secteur de la métallurgie et de la fabrication de produits métalliques représentait 16 500 établissements et 381 000 travailleurs (Source: INSEE). Ce secteur intègre les différents procédés et techniques de l'extraction du minerai, l'élaboration, la mise en forme et le traitement des métaux et de leurs alliages. Du fait de la diversité et de la toxicité des matières premières utilisées (minerais, métaux, matériaux réfractaires, charbon à coke,...), la question des risques toxicologiques et des pathologies professionnelles est importante à considérer. Ainsi, pour les métiers qualifiés de la métallurgie, les tumeurs malignes in situ et les maladies de l'appareil respiratoire représentent à elles seules 2/3 des pathologies enregistrées en 2016 par le Réseau National de Vigilance et de Prévention des Pathologies Professionnelles (RNV3P), loin devant les troubles musculosquelettiques (TMS) et les autres pathologies (ANSES, 2018). L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a indiqué que les métiers spécialisés de la métallurgie sont parmi les plus représentés pour les cancers d'origine professionnelle (13950 cas enregistrés pour la période 2001-2016). Les expositions à l'amiante, aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et aux métaux (Cr, Ni, Cd) sont fréquemment rapportées en lien avec ces cancers professionnels (ANSES, 2018). La production de fonte et d'acier en fonderie a été classée cancérigène pour l'homme (groupe 1) par le CIRC, avec un niveau de preuve suffisant entre les expositions durant cette production et le risque de cancer broncho-pulmonaire (IARC, 2012). Les fumées de soudage ont été récemment reclassées comme agent cancérigènes avérés pour l'Homme (catégorie 1) par le CIRC (IARC, 2018), avec un niveau de preuve suffisant pour le cancer broncho-pulmonaire mais limité pour le cancer du rein. Ces pathologies tumorales sont la conséquence bien souvent d'une poly-exposition chronique à diverses substances chimiques, ce qui rend difficile l'établissement du lien avec les pathologies aux délais de latence importants. Parmi les polluants susceptibles d'entraîner ces pathologies tumorales et respiratoires figurent l'amiante, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et plusieurs métaux (Arsenic As, Chrome Cr, Nickel Ni, Cobalt Co, Cadmium Cd).

Les données de la littérature relatives aux niveaux d'exposition professionnelle aux HAP et aux métaux dans le secteur de la métallurgie sont peu nombreuses et peu précises sur les procédés. Ces études sont pour la plupart basées sur des métrologies atmosphériques qui ne reflètent qu'une journée d'exposition et ne prennent pas en compte l'absorption cutanée, ni les équipements de protection individuelle. Quelques études anciennes relatent des expositions importantes aux HAP dans les cokeries [Strunk 2002; Jongeneelen 2001], la production d'aluminium [LAFONTAINE 2000] et l'électrometallurgie (production d'électrodes) [ANGERER 1997] [Bogey 2018]. Plus récemment, le traitement thermique par cémentation gazeuse basse pression a été mis en évidence comme une source d'expositions importantes aux HAP [champmartin, 2017]. De faibles expositions aux HAP ont en revanche été observées dans des fonderies électriques d'acier [Campo 2016]. Concernant les métaux, très peu d'études biométriologiques sont disponibles et celles-ci concernent la plupart du temps uniquement des postes de soudeurs [Persoons 2014 ; Stanislawska 2020] ou des fonderies de fer [Hassani 2016].

L'objectif principal de cette étude était d'utiliser la surveillance biologique pour caractériser les expositions professionnelles aux métaux et HAP dans différentes usines métallurgiques françaises afin d'identifier les principaux déterminants, et d'en dégager des recommandations de prévention et de surveillance pour les travailleurs.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Les campagnes de surveillance biologique ont été réalisées entre Avril 2012 et Février 2020 dans 5 usines françaises de métallurgie primaire et secondaire (élaboration d'aciers et d'alliages métalliques à partir de fonte et déchets métalliques, recyclage de catalyseurs et batteries, élaboration de pièces en titane). Le consentement des sujets a été recueilli au préalable par les services de médecine du travail et le laboratoire d'analyses. Les sujets ont été recrutés sur la base du volontariat par le médecin du travail en fonction des résultats de l'évaluation des risques sanitaires conduite par l'entreprise. Lors des campagnes de suivi, les échantillons urinaires ont été recueillis par les travailleurs parallèlement

à la saisie d'un auto-questionnaire incluant leur statut tabagique, le poste et les activités de travail, l'utilisation de systèmes de ventilation, le port d'équipements de protection individuelle (masques, gants). Le protocole consistait en majorité (75%) en le recueil des urines de fin de poste après 4-5 jours de travail (FS-FP), ainsi ponctuellement (14%) qu'en début de 1^{er} poste de travail (J1DP). Quelques échantillons (11%) ont également été collectés en début de poste après plusieurs jours de travail (fin de semaine-fin de poste, FSFP) pour analyse du 1-OHP (mise en évidence d'une absorption cutanée) ou du 3-OHBaP (pic d'élimination retardé dû à une rétention rénale). Les prélèvements urinaires ont été collectés dans des locaux non pollués, après une douche ou un lavage des mains afin de limiter au minimum le risque de contamination. Ils ont été conservés réfrigérés avant envoi, puis transmis pour analyse au laboratoire. La diversité des analyses réalisées dépendait des polluants identifiés au poste de travail et des résultats de l'évaluation des risques.

Les analyses ont été réalisées au laboratoire de Toxicologie Professionnelle et Environnementale du CHU Grenoble Alpes. Brièvement, les métabolites des HAP (respectivement 1-hydroxypyrene (1-OHP) métabolite du pyrene, et 3-hydroxybenzo(a)Pyrene (3-OHBaP) métabolite du BaP) 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 métaux (As_i, Cd, Cr, Co, Mn, Ni et Ti) ont été analysés par ICP-MS après dilution au 1/20^o dans l'acide nitrique et correction par ajout d'un standard interne (Rhodium). Les concentrations ont été rapportées à la créatinine urinaire (analyse par méthode enzymatique) pour corriger les effets de dilution / concentration des urines. Les limites de quantification analytique (LQ) étaient respectivement de 0,05 µg/L pour le 1-OHP, de 0,05 ng/L pour le 3-OHBaP, et comprises entre 0,1 et 1 µg/L pour les métaux. Les informations relatives aux procédés et matières premières ont été recueillies par des entretiens avec les médecins du travail et/ou responsables sécurité des sites ou lors des visites des sites industriels. Ces données et l'analyse de la littérature sur les procédés métallurgiques ont servi à l'élaboration d'un codage associant à chaque sujet un code unique à trois niveaux (secteur d'activité, poste de travail et activités professionnelles) en fonction de ses tâches, et permettant de constituer a priori des groupes

d'exposition similaire (GES). Trois groupes ont été distingués : l'élaboration et l'affinage des alliages (fonderie, coulée du métal), le traitement mécanique (usinage) et le traitement thermique (laminage, fours de revenu/recuit) des alliages. Ce classement a été défini en fonction des matières premières utilisées (ferrailles, fonte, catalyseurs, batteries...), de l'état de la matière (forme liquide, solide) et de sa transformation au cours des procédés (dégradation thermique, oxydation...) ainsi que du type de procédé (utilisation de chaleur, de fluides de coupe, enlèvement de matière...) (Tableau 2).

Les résultats des analyses urinaires ont été interprétés en fonction des valeurs limites biologiques (VLB) ou des seuils maximums recommandés en milieu professionnel, ainsi que des valeurs mesurées en population générale (Tableau 1). Lorsque les créatininuries étaient inférieures à 0,3 gramme / litre ou supérieures à 3 grammes / litre, les résultats ont été exclus de l'analyse statistique selon les recommandations de l'ACGIH [ACGIH 2017]. Les analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel SPSS version 26 (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 urinaires en métaux et métabolites des HAP. Les valeurs inférieures à la LQ 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 plus de 20% des données. Les concentrations des métabolites urinaires des HAP et des métaux 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. Finalement, des modèles de régression linéaire multivariée ont été utilisés afin d'identifier les principaux déterminants de l'exposition. Ces modèles étaient définis selon l'équation ci-dessous :

$$\text{Ln} (\text{Conc biomarqueur}) = \beta_0 + \sum (\beta_i \chi_i) + \varepsilon$$

Avec $\ln(\text{Conc biomarqueur})$ variable expliquée, β_0 constante du modèle, χ_i variables explicatives, β_i coefficients associés aux variables explicatives, ε terme d'erreur.

RÉSULTATS

651 sujets (618 hommes et 33 femmes) ont été recrutés entre avril 2012 et février 2020. Les travailleurs étaient âgés de 19 à 67 ans. 55 % des sujets étaient fumeurs, 39 % non-fumeurs et le statut tabagique était inconnu pour 6% des sujets. 93% des échantillons provenaient de 3 grandes usines, les 7% restants de 2 plus petits sites industriels. 1082 échantillons urinaires ont été collectés, allant de 1 à 12 par sujet (médiane : 2,5). 82 échantillons ont été exclus de l'analyse statistique en raison de créatininuries extrêmes. Respectivement 47% / 20% et 29% des urines provenaient des groupes « Elaboration et affinage des alliages » / « Traitement thermique des alliages » / « Traitement mécanique des alliages » (autres activités pour les 4% restants). Les sujets recrutés d'une entreprise étaient spécialisés dans l'élaboration / affinage des alliages, ceux d'une autre dans le traitement thermique, tandis que les sujets des trois autres entreprises réalisaient les activités des 3 catégories. Le nombre d'analyses réalisées par biomarqueur était respectivement de n=291 (1-OHP), n=15 (3-OHBaP), n=757 (Cr), n=569 (Co), n=158 (Mn), n=768 (Ni), n=230 (Cd), n=71 (Asi), n=87 (Mo) et n=272 (Ti). 61% des sujets suivis ne bénéficiaient que d'une ventilation générale, 21% d'une aspiration à la source, 9% d'une cabine aspirante, l'usage d'équipement de protection collective n'étant pas renseigné pour 9% des sujets. 38% des sujets ne portaient pas de masque respiratoire le jour du recueil d'urines, ceux en bénéficiant se répartissant en demi-masque avec filtre FFP3 (34%), cagoule ventilée avec filtre FFP3 (17%) et masque à adduction d'air (1%). Le port de masque n'était pas renseigné pour 10% des sujets. Seuls 5% des sujets suivis ne portaient pas de gants, les gants utilisés étaient en majorité des gants de manutention (86%), des gants en nitrile (3%) ou en néoprène (4%). Le codage créé comportait 3 modalités de 1^{er} niveau (« familles de procédé »), 20 modalités de 2^{ème} niveau (« postes ou phases ») et 63 modalités de 3^{ème} niveau (« activités professionnelles »)

(Tableau 2). Les résultats des analyses biologiques sur les échantillons de fin de semaine – fin de poste (FS-FP) sont résumés dans le Tableau 3. Le pourcentage de valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ) analytique était <10% pour Mo/Ti/Cd/Ni/Co, 10-20% pour 1-OHP/As_i et 20-30% pour Cr/Mn. A l'exception du Mn, les 3 groupes d'exposition de 1^{er} niveau (procédés) sont tous homogènes, avec des dispersions relativement modérées (écart-type géométrique (GSD) < 3). Le ratio P₉₅/P₅ est très important pour le Mn (114), important pour le Co (30), 1-OHP (19), Cd (17), Cr (14) et Ti (11) tandis qu'il est plus faible pour l'As_i (8), le Ni (7) et le Mo (5). Les concentrations urinaires de 1-hydroxypyrene en FSFP en fonction du statut tabagique des sujets sont présentées dans la Figure 1. Le niveau maximum de 1-OHP (0,43 µmol/mol de créatinine) représente moins de la moitié de la valeur seuil recommandée en milieu professionnel de 1 µmol/mol de créatinine (Jongeneelen, 2014), et ne dépasse pas les valeurs mesurables chez des témoins fumeurs (≤0,5 µmol/mol créatinine). La majorité des concentrations sont inférieures à 0,2 µmol/mol et on n'observe pas de différences significatives en fonction des procédés distingués. En revanche, les niveaux chez les sujets fumeurs (M_G: 0,08 µmol/mol) sont très significativement supérieurs à ceux des non-fumeurs (M_G: 0,03 µmol/mol), avec des valeurs moyennes trois fois supérieures (p<0,001). Chez les sujets ayant bénéficié d'un 3^o prélèvement 16h après la fin du poste, les niveaux sont faibles et similaires à ceux de la veille, ne mettant pas en évidence une absorption cutanée importante de l'HAP parent (pyrène). Sur ce même 3^{ème} prélèvement, les concentrations de 3-OHBaP (n=15) étaient quasiment systématiquement indétectables.

Seules 4% des chromuries en FSFP dépassent la VLB préconisée par l'ANSES pour une exposition au Cr^{VI} (1,8 µg/g de créatinine) mais 37% des valeurs sont supérieures au 95^{ème} percentile (P₉₅) des chromuries mesurées en population générale française (0,5 µg/g créatinine). Même si les chromuries moyennes sont proches dans les 3 groupes (M_G entre 0,36 et 0,46 µg/g de créatinine), les chromuries sont significativement supérieures dans le groupe « traitement thermique des alliages » à celles du groupe « traitement mécanique » (p=0,01). Sur les échantillons de début de semaine (J1DP), la moitié des chromuries dépassent la VBR ANSES (0,5 µg/g), mettant en évidence chez ces sujets une

accumulation de Cr lors des dernières semaines / mois. Seules 2,5% des cobalturies de FSFP dépassent la VLB ANSES (5 µg/g de créatinine) mais 32% des valeurs sont supérieures au P₉₅ de la population générale masculine (0,7 µg/g créatinine). Les cobalturies moyennes sont 2-3 fois plus élevées dans le groupe « élaboration et affinage » (M_G : 0,7 µg/g créatinine) que dans les autres groupes, et toutes celles dépassant la VLB sont issues de ce groupe. Les niveaux les plus élevés sont mesurés aux Fours de grillage/calcination et à la maintenance de ces fours (Figure 2). En J1DP, seuls 7% des sujets ont des cobalturies dépassant la VBR recommandée par l'INVS, ne mettant pas en évidence d'accumulation chronique de Co. Respectivement 0,5% / 18% des nickeluries de FSFP dépassent les valeurs BEI de l'ACGIH pour les sels solubles (30 µg/L) / pour le Ni élémentaire et les sels peu solubles (5 µg/L). 13% des valeurs sont supérieures au P₉₅ de la population générale française masculine (4,3 µg/L). On observe des niveaux significativement supérieurs dans les groupes « Elaboration / affinage » et « Traitement mécanique » à ceux du groupe « Traitement thermique » (p≤0,03). Les valeurs maximales (140 µg/L) sont observées à des postes d'usinage à sec et meulage. En début de semaine, seules 9% des nickeluries dépassent les valeurs maximales mesurées chez des témoins, ne montrant pas non plus d'accumulation chronique de Ni chez les travailleurs suivis. Les concentrations urinaires de cadmium (Cd) dans le groupe « Elaboration / Affinage des alliages » sont présentées dans la Figure 3. Seuls 1% des échantillons sont associés à des cadmiuries dépassant la VLB ANSES (5 µg/g créatinine), mais respectivement 17% /24% des valeurs dépassent les niveaux observés en population générale non-fumeur / fumeur. Les valeurs maximales sont observées chez les opérateurs des Fours Electriques à Laitier, notamment lors du recyclage de piles et catalyseurs contenant du Cd. Les niveaux sont significativement supérieurs (p<0,001) chez les sujets fumeurs que chez les non-fumeurs, et on observe une tendance (non significative par manque de puissance) à l'augmentation des cadmiuries avec l'âge des sujets. 17% des concentrations urinaire de titane dépassent les valeurs mesurées en population générale. On observe des concentrations significativement supérieures dans les groupes « Elaboration et affinage » et « Traitement mécanique » à celles du groupe « Traitement thermique » (p≤0,01). Les niveaux les plus élevés sont

notés à l'usinage à sec, au soudage/brasage et à la gestion des déchets, mais pas nécessairement dans l'élaboration ou l'usinage de pièces en titane pur. Les concentrations de début de semaine de Ti urinaire sont similaires à celles de fin de semaine et reflètent les diverses sources d'imprégnation au Ti (alimentaire, cosmétique, peintures, excipient). Plus de la moitié des échantillons (55%) est associée à des concentrations de Mn urinaire dépassant les valeurs mesurées en population générale. Dans le détail, les manganésuries sont significativement plus faibles dans le groupe « traitement thermique » que dans les deux autres groupes ($p < 0,04$). Ce sont aux postes des Fours, de la Recherche et Développement et à l'usinage à sec que les concentrations les plus élevées sont mesurées. En J1DP, 45% des sujets présentent déjà des manganésuries dépassant les niveaux de témoins non exposés professionnellement, attestant d'une exposition chronique au Mn. Les niveaux d'As_i (mesuré uniquement dans le groupe « Elaboration et affinage ») ne dépassent jamais la valeur BEI ACGIH de 35 µg/L, et seulement 20% des échantillons présentent des concentrations dépassant celles de témoins. On n'observe pas de différences significatives en fonction des postes de travail étudiés. Les concentrations de Molybdène urinaire sont très homogènes entre les groupes et ne dépassent la valeur biologique de référence que dans 2% des échantillons. Sur la période d'étude (2012-2020), on n'observe pas de tendance temporelle statistiquement significative de diminution ou d'augmentation des expositions professionnelles aux HAP ou aux métaux analysés.

Dans les modèles de régression linéaire construits, le tabagisme n'influence que les concentrations de 1-hydroxypyrrène ($R^2=0,32$, $p < 0,001$) et de Cadmium ($R^2=0,11$, $p < 0,001$), mais pas celles des autres biomarqueurs analysés (3-OHBaP non testé en raison d'effectifs insuffisants). Le port d'un masque respiratoire (demi-masque FFP3 essentiellement) pendant tout ou partie du poste n'influence pas de façon significative les concentrations des biomarqueurs à l'exception du titane ($R^2=0,06$, $p=0,004$). Trop peu de sujets travaillent sans gants pour pouvoir tester cette variable dans les modèles. Les équipements de protection collective (EPC) ne sont pas renseignés de façon suffisamment exhaustive et fiable pour tester ce paramètre. La période d'étude n'influence pas expositions, avec une absence de différences significatives en fonction des années de surveillance biologique. Ce sont

davantage les variables liées aux postes de travail qui expliquent le plus la variance des expositions. Par exemple, le poste « usinage à sec » (sablage, grenailage, écouvage, ponçage) explique 15% de la variabilité des concentrations de Mn urinaire ($R^2=0,15$, $p<0,001$). Le poste « Fours » (four électrique à laitier, fours de grillage / calcination) explique 14% de la variabilité des concentrations de Co urinaire ($R^2=0,14$, $p<0,001$). L'activité « Four Electrique à Laitier » explique 7% de la variabilité des concentrations de Cd urinaire ($R^2=0,07$, $p<0,001$). L'âge des sujets n'apparaît pas comme une variable influençant de façon statistiquement significative les concentrations urinaires de métaux, bien que les niveaux maximums de Cd soient observés chez des sujets de plus de 50 ans.

DISCUSSION

Cette étude visait à caractériser les expositions professionnelles actuelles aux HAP et aux métaux des salariés du secteur de la métallurgie et à les comparer aux données de la littérature. L'objectif associé était de mettre en évidence les facteurs déterminants des niveaux d'exposition afin d'en dégager des recommandations de prévention et de surveillance des travailleurs.

Les concentrations urinaires de métaux et de métabolites des HAP mesurées sont dans leur immense majorité largement inférieures aux seuils de toxicité définis en milieu professionnel, mais elles dépassent fréquemment les niveaux mesurés en population générale, démontrant une exposition professionnelle. Les faibles expositions aux HAP peuvent être expliquées par l'utilisation grandissante de fluides de coupe aqueux en remplacement des huiles minérales entières, par la limitation de l'utilisation de dérivés de brai de houille, ainsi que par le port de vêtements de protection et de gants. Les expositions aux métaux mesurées dans cette étude sont plus importantes, notamment lors de l'élaboration et l'affinage des aciers, en particulier aux fours de grillage / calcination et aux Fours Electriques à Laitier. Elles concernent le Mn, le Cr, le Co et le Cd dont respectivement 55% / 37% / 32% et 24% des valeurs dépassent celles de témoins. Certaines activités sont également à l'origine d'expositions élevées du fait de la génération d'aérosols par enlèvement (ponçage, meulage, sablage) ou ajout (soudage) de matière. Les expositions dépendent aussi probablement des teneurs en

métaux des alliages lors des étapes d'enrichissement ou de purification qu'ils subissent au cours de l'élaboration des aciers. Outre la teneur en Cr, Ni et Mn dont les pourcentages sont connus et directement fonction du type d'acier élaboré (aciers inox, aciers doux), de nombreux autres métaux (Al, Co, Mo, P, Ti, W, V) sont souvent ajoutés (en teneur assez variable) afin de modifier les caractéristiques de l'alliage (résistance à l'adoucissement lors du revenu, résistance/dureté à haute température, résistance à la corrosion, pouvoir carburigène, trempabilité). La nature des matières premières utilisées (batteries, catalyseurs, fonte, ferrailles) est également une variable déterminante pour les expositions professionnelles. La forme physico-chimique des métaux (fumées, vapeurs, poussières, solubilisés dans les fluides de coupe,...) ainsi que le type de sels (élément métallique ou sels peu solubles tels que les oxydes / carbonates / sulfures, sels solubles tels que les chlorures et sulfates) influencent également la rémanence dans l'organisme et par conséquent les concentrations urinaires. Dans le cas particulier des fumées de soudage, il a été bien démontré que 95% des aérosols retrouvés dans l'air des lieux de travail proviennent des produits d'apports (électrodes fusibles) et non des métaux d'apport. D'autres variables, telles que le procédé de soudage, les paramètres de soudage (intensité, longueur d'arc...), le débit et la composition du gaz protecteur ainsi que la présence de revêtements sur les pièces à souder sont des déterminants importants de l'exposition [THAON I,2001]. Même si cette information était insuffisamment représentative pour pouvoir être analysée, l'utilisation de systèmes d'aspiration à la source (extractions au-dessus des fours, aspirations locales, renouvellement d'air) est probablement également une variable influençant les expositions.

Il faut aussi souligner que le niveau d'imprégnation aux métaux en population générale est extrêmement variable en fonction des éléments, certains métaux étant ubiquitaires (Aluminium, Molybdène et Titane) tandis que d'autres sont peu présents dans l'alimentation ou l'environnement (Chrome, Cobalt, Cadmium, Manganèse). Il est par conséquent plus difficile d'objectiver une exposition professionnelle aux métaux dont les niveaux de base en population générale sont importants du fait de multiples sources d'exposition. Enfin, le tabagisme est clairement un facteur interférent pour certains marqueurs (Cadmium, Plomb, HAP), dont il faut tenir compte dans

l'interprétation des données biométriologiques.

Seules quelques études rapportent dans la littérature les concentrations urinaires de métaux ou de métabolites des HAP pour les ouvriers de la métallurgie, et en particulier des fonderies d'acier. Les concentrations urinaires médianes de 1-OHP mesurées dans cette étude sont cinq fois plus faibles que celles d'ouvriers d'une aciérie électrique tunisienne [Campo, 2016], et dix fois plus faibles que celles rapportées dans une étude portant sur 14 usines de fonderie en Grande Bretagne [COOKE J;2017]. Concernant les métaux, nos résultats sont assez proches de ceux obtenus dans une étude menée récemment dans la même aciérie électrique en Tunisie [Campo 2020], hormis pour le Cd dont les niveaux de nos sujets sont plus faibles (Med: 0,6 µg/L versus 1,4µg/L) et pour l'As dont nos niveaux sont cinq fois inférieurs mais sans comparaison possible dans la mesure où c'est l'As total (incluant les formes organiques d'origine alimentaire, arsénobétaïne et arsénocholone) qui a été mesuré dans l'étude de Campo. Les expositions au Cr, Mn, Co, As_i, Cd mesurées dans ce travail sont également proches de celles rapportées dans deux études italiennes menées dans des fonderies d'acier [De Palma 2012, Soleo 2012], à l'exception du Ni dont nos valeurs sont 3 à 5 fois plus élevées (Med: 2,9 µg/L versus 0,6-0,9 µg/L). Les différences d'expositions entre ces études sont multifactorielles, dépendant à la fois du type d'acier produit, des procédés utilisés (filères fonte ou ferrailles), de la qualité des ferrailles ou encore des conditions de ventilation (générale et à la source) dans les ateliers suivis.

Lors des activités de soudage, les concentrations urinaires (Cr, Ni, Mn essentiellement) rapportées dans la littérature sont extrêmement variables en fonction de la composition des métaux d'apport / de base utilisés et de la nature des procédés [Persoons 2014; Iarmarcovai 2007; Stanislawska 2020]. Il est démontré que certains procédés sont plus émissifs (en Cr et Ni notamment), tels le soudage à l'arc sous gaz avec fil plein (GMAW) ou le soudage à l'arc avec électrode enrobée (SMAW) [Pesch 2015].

Concernant le recyclage des piles et des accumulateurs Ni-Cd, une étude de l'INRS a montré un dépassement fréquent des valeurs limites d'exposition au niveau atmosphérique [PELTIER A; 2003].

Les différents biomarqueurs analysés n'ont pas tous la même pertinence et ne reflètent pas la même période temporelle en termes d'exposition. Le 1-OHP, bien que considéré comme un bon traceur de

l'exposition aux mélanges d'HAP, ne reflète que l'exposition au pyrène et pas celle aux HAP cancérogènes (BaP) ce qui en limite la représentativité en termes d'évaluation des risques. Les métabolites du BaP (3-hydroxybenzo(a)pyrène ou TétraoBaP) sont plus pertinents en théorie dans ce but, mais leurs niveaux sont souvent indétectables dans les secteurs aux faibles expositions aux HAP, ce qui est confirmé dans la présente étude dans laquelle les niveaux de 3-OHBaP étaient très souvent indétectables. Une étude récente [Campo 2016] a suggéré l'analyse urinaire du 1-hydroxyphénanthrène comme biomarqueur de l'exposition aux HAP dans ce secteur car il s'agissait du marqueur le moins influencé par le tabagisme et le mieux corrélé aux expositions atmosphériques. S'agissant des métaux, les demi-vies d'élimination urinaire sont très variables, allant de 2 jours pour l'As à 10-40 ans (2^{ème} demi-vie) pour le Cd. De nombreux métaux (Cr, Co, Mn, Ni) ont 2/3 demi-vies correspondant respectivement à la fraction circulante, la fraction tissulaire et la clairance pulmonaire. De plus, les vitesses d'élimination sont également fonction du type de sels, avec des clairances rapides de quelques dizaines d'heures pour les sels solubles mais de plusieurs mois / années pour les sels insolubles. Les concentrations mesurées reflètent donc à la fois l'exposition du jour et des jours précédents (1^{ère} demi-vie) et l'exposition des dernières semaines / mois (autres demi-vies). Seul le Cd témoigne d'une exposition chronique de plusieurs (dizaines) d'années du fait de son stockage et accumulation rénale, responsable de tubulopathies [VEROUGSTRAETE V; 2001]. Le Cr urinaire, bien que très utilisé, n'est pas un bon indicateur de l'exposition au Cr^{VI} car il reflète les différentes formes de Cr absorbé (Cr^{VI}, Cr^{III}, Cr métal). Dans les aciéries [Anselmetti;2017] [Huvinen;1993], dans les procédés de soudage [Scheepers PT;2008] [Yoon CS;2003] [Pesch;2015], le Cr hexavalent est très minoritaire par rapport aux autres formes de Cr, donc l'analyse du Cr urinaire n'est pas informative des expositions au Cr^{VI}. En revanche, dans le secteur du chromage électrolytique, le Cr^{VI} représente la quasi-totalité du Cr [Kuo H] et par conséquent l'analyse du Cr urinaire peut être mise en lien avec l'exposition au Cr hexavalent. Des travaux récents s'intéressent au dosage du Cr intra-érythrocytaire en tant qu'indicateur spécifique du Cr^{VI} [DEVOY J.]. Ce dosage, outre sa spécificité vis-à-vis du Cr^{VI} (seul le Cr^{VI} a la capacité de franchir les membranes cellulaires),

présenterait aussi l'avantage de refléter l'exposition des derniers mois eu égard à la durée de vie des hématies (120 jours). Il n'est pas encore validé et nous ne disposons d'aucune valeur de référence permettant de le recommander mais des travaux sont en cours sur ce sujet [Santonen et al, 2019]. L'analyse du Mn urinaire est souvent privilégiée pour des raisons pratiques (facilité de recueil de l'échantillon) dans les études biométriologiques en métallurgie. Ce biomarqueur n'est néanmoins désormais pas à recommander (corrélations inconstantes avec l'exposition, grandes variabilités individuelles). Plusieurs études recommandent le Mn plasmatique (Hoet et al, 2012; Baker et al, 2016) ou sanguin (Stanislawska ;2020), plus spécifique et plus sensible que le Mn urinaire. Ce marqueur reste toutefois d'interprétation délicate en raison d'une variabilité importante et d'un mécanisme de régulation homéostatique. D'autres matrices telles que les cheveux ont été recommandées pour le Mn, avec une bonne corrélation entre les niveaux atmosphériques individuels moyennés sur les 30 derniers jours ([Mnatm]30j) et les niveaux de Mn capillaire (Reiss; 2016), mais leur utilisation en pratique quotidienne est difficile pour les services de santé au travail.

L'analyse des concentrations urinaires de Ti et Mo se révèle décevante dans cette étude du fait de leur manque de sensibilité (concentrations urinaires ne dépassant pas les valeurs de la population générale) malgré une probable exposition professionnelle (en particulier pour le titane dans les fonderies de titane ou dans l'usinage de pièces en titane). Les nombreuses sources d'exposition environnementale à ces deux métaux expliquent probablement nos résultats. En résumé, les biomarqueurs que nous recommandons pour la surveillance biologique en métallurgie sont à la fois urinaires (Co, Ni, Cd, V, Asi) mais aussi sanguins (Cr^{VI} dès qu'il sera validé, Mn, Pb). D'autres éléments (Béryllium...) peuvent être analysés en complément en fonction du contexte et du type d'alliage.

Les niveaux ponctuellement élevés de Cr, Co et Cd au niveau des fours d'aciérie imposent de mettre en place des actions de prévention. On peut par exemple privilégier des matières moins polluantes (électrodes en graphite à basse teneur en HAP/ fluides de coupe aqueux sans huile minérale entière, choix des huiles de trempes), adapter les procédures (changements fréquent des fluides de coupe afin

de limiter les contaminations microbiologiques, surveillance du pH), proposer des systèmes d'addition de matière première par chargement continu des fours), mettre en place des systèmes efficaces d'aspiration des fumées métallurgiques (à proximité immédiate et avec un débit suffisant). En termes de protection individuelle, l'exposition cutanée aux HAP peut être diminuée par le port de vêtements de travail en coton avec manches et jambes longues, le port de gants (nitrile ou PVA) et leur changement fréquent, et l'hygiène au poste (nettoyage des zones cutanées exposées en fin de poste). Le port de protections respiratoires est recommandé pour l'exposition aux HAP (supports A2P3) et aux métaux (P3), notamment lors des activités génératrices de particules (meulage, ponçage, soudage, grenailage...).

Une surveillance médicale renforcée doit être mise en place, avec une vigilance accrue sur les postes les plus exposés (fours des aciéries et postes générant des particules: usinage à sec et soudage). Un sevrage tabagique pourrait être proposé, avec une étude des facteurs influençant cette consommation (stress, pénibilité aux travail ...). En effet notre population compte 19 % de plus de fumeurs que la population générale masculine française (15-85 ans) [source tabac info service]. Une surveillance des marqueurs de tubulopathie rénale (Retinol Binding Protein (RBP) et Beta 2 Microglobuline (β 2M)) doit être pratiquée par le médecin du travail dès pour les sujets aux cadmiuries $> 2 \mu\text{g/g}$ de créatinine (ANSES;2018). Les niveaux d'expositions professionnelles devront être renseignés dans les dossiers médicaux afin de proposer au cas par cas un suivi post-professionnel. La vaccination anti-pneumococcique est discutée pour les soudeurs pour les protéger d'infections pulmonaires [HSE; 2014].

CONCLUSIONS

Cette étude a permis de constituer des groupes d'exposition homogène aux HAP et aux métaux (sauf Mn) dans plusieurs usines métallurgiques françaises et d'évaluer par la surveillance biologique les expositions professionnelles correspondantes sur plusieurs années afin d'en dégager des actions de prévention et de suivi des agents. Nos résultats mettent en évidence de faibles expositions aux HAP

et des expositions modérées aux métaux chez les 651 sujets suivis. Quelques activités (meulage, soudage, sablage / grenailage, fours électriques à laitier) sont parfois associées à des expositions pouvant dépasser les seuils de toxicité recommandés. La surveillance biologique des expositions apparaît comme un outil simple et efficace d'évaluation des risques, en particulier chroniques et cancérogènes. Les biomarqueurs à privilégier sont à la fois urinaires (Co, Ni, Cd, V, As_i) et sanguins (Cr intra-érythrocytaire, Mn, Pb). Le Mo et le Ti sont en revanche déconseillés en raison de niveaux élevés chez les témoins, ne permettant pas d'objectiver une exposition professionnelle modérée. La surveillance médicale est à adapter en fonction de la toxicité des polluants (pulmonaire pour le Cr/Co/Ni/Cd, rénale pour le Cd, neurologique pour le Mn, allergique pour le Cr/Co/Ni,...).

REFERENCES

- ANGERER J, MANNSCHRECK C, GUNDEL J. Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a graphite-electrode producing plant: biological monitoring of 1-hydroxypyrene and monohydroxylated metabolites of phenanthrene. *Int Arch Occup Environ Health*. 1997;69(5):323-31.
- ANSELMETTI J. Étude de l'exposition professionnelle au chrome dans une aciérie produisant des aciers inoxydables. Thèse de Médecine du travail. Grenoble: Université Grenoble Alpes; 2017
- ANSES. Rapport d'activité du Réseau national de vigilance et de prévention des pathologies professionnelles RNV3P 2016. Maisons-Alfort: ANSES; 2016
- ANSES. Evaluation des indicateurs biologiques d'exposition et recommandation de valeurs limites biologiques et de valeurs biologiques de référence pour le cadmium et ses composés. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort: Anses; 2018.
- BACKER MG, STOVER B, SIMPSON CD, SHEPPARD L, SEIXAS NS. Using exposure windows to explore an elusive biomarker: blood manganese. *Int Arch Occup Environ Health*. 2016 May;89(4):679-87.
- 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;136(6):1183-91.
- BOGEY A. Surveillance biologique des expositions aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la production d'aluminium et d'électrodes. Thèse de Médecine du travail. Grenoble: Université Grenoble Alpes; 2018
- CAMPO L, HANCHI M, OLGATI L, POLLEDRI E, CONSONNI D, ZRAFI I, et al. Biological Monitoring of Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Electric Steel Foundry in Tunisia. *Ann Occup Hyg*. 2016;60(6):700-16.
- CAMPO L, HANCHI M, SUCATO S, CONSONNI D, POLLEDRI, OLGATI L, et al. Biological Monitoring of Occupational Exposure to Metals in Electric Steel Foundry Workers and Its Contribution to 8-Oxo-7,8-Dihydro-2'-Deoxyguanosine Levels. *Int J Environ Res Public Health*. 2020 Mar 11;17(6):1811.
- CHAMPMARTIN C, JEANDEL F, MONNIER H. Maintenance of Low-Pressure Carburising Furnaces: A Source of PAH Exposure. *Ann Work Expo Health*. 2017;61(3):321-32.
- COOKE J, SIMPSON A, YATES T, LLEWELLYN D. HSE (Health and Safety Executive). Exposure to substances hazardous to health in foundries. Norwich (UK): HSE; 2017.
- DE PALMA G, CORSINI A, GILBERTI E, GABUSI V, TAGLIANI G, TOMASI C, et al. [Biological monitoring of exposure to carcinogenic metallic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in four secondary metallurgical sectors]. *G Ital Med Lav Ergon*. 2012;34(3 Suppl): 44–47. [Article en italien, Résumé en anglais]

- DEVOY J, COSNIER F, BONFANTI E, ANTOINE G, NUNGEH, LAMBERT-XOLIN AM, DECRET MJ, DOUTEAUL et al. Intra-erythrocyte chromium as an indicator of exposure to hexavalent chromium: An in vivo evaluation in intravenous administered rat. *Toxicol Lett.* 2019;314:133-141
- DEVOY J, SEBILLAUD S, GROSSMANN S, MICHAUX S, MULLER S, VITON S, et al. Le chrome intra-érythrocytaire comme un indicateur d'exposition au chrome hexavalent: évaluation in vivo. Résumé de la recherche disponible sur : <http://www.inrs.fr/inrs/recherche/etudespublicationscommunications/doc/communication.html?refI NRS=EL2014-010/C2019-066>
- HASSANI H, GOLBABAIE F, SHIRKHANLOO H, TEHRANI DOUST M. Relations of biomarkers of manganese exposure and neuropsychological effects among welders and ferroalloy smelters. *Ind Health.* 2016;54(1):79-86.
- HOET P, VANMARCKE E, GEENS T, DEUMER G, HAUFROID V, ROELS HA. Manganese in plasma: a promising biomarker of exposure to Mn in welders. A pilot study. *Toxicol Lett.* 2012 Aug 13;213(1):69-74
- HSE (Health and Safety Executive). Pneumonia vaccination for employees exposed to welding and metal fume. Norwich (UK): HSE; 2014.
- HUVINEN M, KIILUNEN M, OKSANEN L, KOPONEN M, AITIO A. Exposure to chromium and its evaluation by biological monitoring in the production of stainless steel. *Occup med Toxicol* 1993;3:205-216.
- IARC. Chemical Agents and Related Occupations. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol 100F. Lyon: IARC; 2012
- IARC. Evaluation of welding, welding fumes, and some related chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol 118. Lyon: IARC; 2017
- IARMACOVAI G, SARI-MINODIER I, FASSI R, PITTILLONI A, VIGNERON B, CATANI J, BOTTA A. Caractérisation de l'exposition aux fumées de soudage en atelier dans le secteur du BTP. *Arch Mal Prof Environ.* 2007;68:233-243
- JONGENELEN FJ. Benchmark guideline for urinary 1-hydroxypyrene as biomarker of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Ann Occup Hyg.* 2001;45(1):3-13.
- JONGENELEN 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.
- KUO HW, LAI JS, LIN TI. Concentration and size distribution of airborne hexavalent chromium in electroplating factories. *Am Ind Hyg Assoc J* 1997;58(1):29-32.
- PELTIER A, ELCABACHE JM. Traitement des déchets des piles et accumulateurs usagés. Enquête dans des entreprises spécialisées. Cahiers Notes Documentaires. Hygiène et sécurité du travail. 2003;(192):5-19 .ND 2194-192-03

- PERSOONS R, ARNOUX D, MONSSU T, CULIE O, ROCHE G, DUFFAUD B. Determinants of occupational exposure to metals by gas metal arc welding and risk management measures: a biomonitoring study. *Toxicol Lett.* 2014;231(2):135-41
- PESCH B, KENDZIA B, HAUPTMANN K, VAN GELDER R, STAMM R, HAHN JU. Airborne exposure to inhalable hexavalent chromium in welders and other occupations: Estimates from the German MEGA database. *Int J Hyg Environ Health.* 2015;218(5):500-6
- REISS B, SIMPSON CD, BAKER MG, STOVER B, SHEPPARD L, SEIXAS NS. Hair Manganese as an Exposure Biomarker among Welders. *Ann Occup Hyg.* 2016;60(2):139-49
- SANTONENA T, ALIMONTI A, BOCCA B, CORNELIU R, KAREN SG et al. Setting up a collaborative European human biological monitoring study on occupational exposure to hexavalent chromium. *Environ Res.* 2019 Oct;177:108583.
- SCHEEPERS PTJ, HEUSSEN G, PEER PGM, VERBIST K, ANZION R, WILLEMS J. Characterisation of exposure to total and hexavalent chromium of welders using biological monitoring. *Toxicol Lett.* 2008;178(3):185-90.
- SOLEO L, LOVREGLIO P, PANUZZO L, D'ERRICO MN, BASSO A, GILBERTI ME, et al. [Health risk assessment of exposure to metals in the workers of the steel foundry and in the general population of Taranto (Italy)]. *G Ital Med Lav Ergon.* 2012;34(4):381–391. [Article en italien ,Résumé en anglais]
- STANISLAWSKA M, JANASIK B, KURAS R, MALACHOWSKA B, HALATEK T, WASOWICZ W. Assessment of occupational exposure to stainless steel welding fumes - A human biomonitoring study. *Toxicol Lett.* 2020;329:47-55.
- STRIDSKLEV IC, SCHALLER KH, LANGARD S. Monitoring of chromium and nickel in biological fluids of grinders grinding stainless steel. *Int Arch Occup Environ Health.* 2007 Apr;80(5):450-4.
- STRUNK P, ORTLEPP K, HEINZ H, ROSSBACH B, ANGERER J. Ambient and biological monitoring of coke plant workers -- determination of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Int Arch Occup Environ Health.* 2002;75(5):354-8.
- THAON I, GUILLEMIN M, GONZALES M, CANTINEAU A. Risques toxiques et pathologies professionnelles liés au soudage métallique. Etude 16-538-B-10. *Encyclopédie médico-chirurgicale, Pathologie professionnelle et de l'environnement.* Paris: Elsevier Masson; 2001
- VAN DELF JH, STEEWINKEL MJ, VAN ASTEN JG, VAN ES J, KRAAK A, BAAN RA. Monitoring of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a carbon-electrode manufacturing plant. *Ann Occup Hyg.* 1998;42(2):105-14.
- VANROOIJ JG, DE ROOS JH, BODELIER-BADE MM, JONGENEELLEN FJ. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons through human skin: differences between anatomical sites and individuals. *Toxicol Environ Health.* 1993;38(4):355-68.
- VEROUGSTRAETE V, BERNARD A. Cadmium. Etude 16-002-B-30. *Encyclopédie médico-chirurgicale, Pathologie professionnelle et de l'environnement.* Paris: Elsevier Masson; 2001

YOON CS, PAIK NW, KIM JH. Fume generation and content of total chromium and hexavalent chromium in flux-cored arc welding. *Ann Occup Hyg.* 2003;47(8):671-80.

	Valeurs Biologiques d'Interprétation (VBI)		Cinétique d'élimination urinaire
	Valeur Limite Biologique (VLB ou maximale recommandée en milieu professionnel)	Valeur Biologique de Référence (VBR) en population générale	
1-hydroxypyrrène (1-OHP)	2,5 µg/L (ACGIH 2017) 1 µmol/mol de créatinine (Jongeneelen, 2014)	0,1 µmol/mol de créatinine (Non-Fumeurs) 0,5 µmol/mol de créatinine (Fumeurs) (ACGIH, 2017)	triphasique (5 h, 22 heures et 17 jours)
3-hydroxybenzo(a)pyrène (3-OHBaP)	0,4 nmol/mol de créatinine (INRS, 2020)	0,05 nmol/mol de créatinine (Non-Fumeurs) 0,10 nmol/mol de créatinine (Fumeurs) (Leroyer, 2010)	Environ 9 heures
Arsenic inorganique (Asi)	35 µg/L (Asi et métabolites méthylés) (ACGIH 2001)	10,6 µg/L (Asi et métabolites méthylés) (INVS, 2011)	2-6 jours
Cadmium (Cd)	5 µg/g de créatinine (ANSES, 2018)	0,8 µg/g de créatinine (Non-Fumeurs) 1 µg/g de créatinine (Fumeurs) (INVS, 2011)	Biphasique (100 jours et 10-40 ans)
Chrome (Cr)	1,8 µg/g de créatinine (ANSES, 2018)	0,5 µg/g de créatinine (INVS, 2011)	triphasique (4,5 - 7 heures, 15 à 30 jours, 4 ans)
Cobalt (Co)	5 µg/g de créatinine (ANSES, 2018)	0,7 µg/g de créatinine (Hommes) 2 µg/g de créatinine (Femmes) (INVS, 2011)	sels solubles: 20 heures sels peu solubles: triphasique (40 - 60 heures, 10-78 jours, 1 an)
Manganèse (Mn)	Pas de valeur	0,5 µg/g de créatinine (CDC, 2018)	biphasique (4 et 40 jours)
Molybdène (Mo)	Pas de valeur	80 µg/g de créatinine (Hoet, 2013)	99% éliminé dans les 24h
Nickel (Ni)	Ni élémentaire et sels peu solubles: 5 µg/L sels solubles: 30 µg/L (ACGIH, 2020)	4,6 µg/L ou 4 µg/g de créatinine (INVS, 2011)	sels peu solubles: plusieurs mois sels solubles: biphasique (1-2 jours et 1- plusieurs mois)
Vanadium (V)	31 µg/L (FIOH, 2007)	2,8 µg/L ou 2,8 µg de créatinine (INVS, 2011)	Biphasique (15-20 heures et 40-50 jours)
Titane (Ti)	Pas de valeur	12,2 µg/L (Morton, 2014)	Peu connue mais a priori très lente (plusieurs mois ou années)

Tableau 1 : Valeurs Biologiques d'Interprétation utilisées.

Procédés (1er niveau)	Postes de travail (2ème niveau)	Activités professionnelles (3ème niveau)
Elaboration et affinage d'aciers / alliages métalliques	Maçons fumistes	Approvisionnement des matières premières, démolition des réfractaires, maçonnerie fours et poches, pontiers poches de coulée
	Opérateurs bassin de coulée, pocheurs	Démolition briques réfractaires, préparation, maçonnerie, approvisionnement coulée en lingotière, pontiers, maintenance, démoulage des lingots, débouchage poches, nettoyage résidus
	Opérateurs fours (fours à arc électrique, à induction sous vide)	pontier - peseur, grillage calcination, extraction métaux par FEL, four à arc électrique, fours poche ou four de décarburation (AOD), refusion sous vide (RAV) ou sous laitier (RSL), maintenance fours
	Maintenance	maintenance mécanique et électrique
	R&D et Contrôle Qualité	R&D, contrôle qualité des pièces, laboratoire
	Déchets et nettoyage	Nettoyage des ateliers, récupération et gestion des déchets
	Logistique	Réception matières premières, contrôle et approvisionnement, préparation commandes, expédition / conditionnement, nettoyage réfectoires et sanitaires, caristes
	Chefs de production, chefs de poste	
Traitement thermique des aciers / alliages	Forge, estampage, matriçage	préparation des pièces, forges (pilons, presses, machines à forger), estampage, matriçage
	Laminage à chaud	changement cylindres, conduite laminoir
	Fours de recuit et de revenu	surveillance four, chargement four, manutention lingots, maintenance et entretien four revenu trempe
	Trempe	surveillance trempe
	Four de chauffe	chargement four, surveillance four
	Soudage, brasage, oxycoupage	brasage tendre, brasage fort, soudage à l'arc, oxycoupage
	Maintenance	maintenance mécanique et électrique
Traitement mécanique des aciers / alliages	Fabrication additive (atomisation sous vide sous Ar ou N2)	four atomisation sous vide, tamisage, conditionnement
	Usinage à sec	meulage, polissage, ponçage, perçage, écoupage, sablage, grenailage, découpage, sciage, laminage à froid
	Usinage aux fluides de coupe	lavage pièce aux solvants, décolletage, fraisage, tournage, rectification
	Filage, étirage, redressage	conduite, imprégnation huile, maintenance
	Maintenance	maintenance mécanique et électrique

Tableau 2 : codages des procédés, poste de travail et activités professionnelles

	1-OHP		Arsenic inorganique		Cadmium		Chrome		Cobalt		Manganèse		Molybdène		Nickel		Titane		
	µg/L	µmol/mol créatinine	µg/L	µg/g créatinine	µg/L	µg/g créatinine	µg/L	µg/g créatinine	µg/L	µg/g créatinine	µg/L	µg/g créatinine	µg/L	µg/g créatinine	µg/L	µg/g créatinine	µg/L	µg/g créatinine	
Elaboration et Affinage d'Alliages métalliques	N	156	156	77	77	214	214	300	300	278	278	32	32	12	12	322	322	31	31
	Moyenne géométrique	0,11	0,04	5,76	3,97	0,72	0,51	0,55	0,42	0,92	0,70	0,85	0,67	41,6	27,1	3,05	2,13	5,81	4,43
	Ecart type	0,22	0,07	5,01	6,97	1,23	0,96	0,97	0,99	8,48	4,53	1,88	1,84	21,8	11,3	5,20	2,63	3,72	2,07
	GSD		2,6		1,9		2,2		2,0		2,7		2,9		1,5		1,8		2,0
	Minimum	<LQ	0,00	<LQ	1,00	<LQ	0,09	<LQ	0,08	<LQ	0,04	<LQ	0,10	17,3	11,6	<LQ	0,23	<LQ	0,20
	Maximum	1,83	0,47	33,7	61,0	8,94	5,60	13,3	11,9	108	55,4	8,89	8,27	93,1	50,2	74,1	38,0	16,5	9,10
Traitement thermique d'Alliages métalliques	N	26	26	Métaux non analysés dans ce groupe				125	125	65	65	25	25	14	14	112	112	23	23
	Moyenne géométrique	0,15	0,06	Métaux non analysés dans ce groupe				0,69	0,46	0,31	0,23	0,38	0,27	28,2	19,0	2,69	1,73	3,95	2,79
	Ecart type	0,19	0,06	Métaux non analysés dans ce groupe				1,59	1,10	0,39	0,31	1,24	1,19	19,1	8,6	2,35	1,58	3,26	2,34
	GSD		2,4	Métaux non analysés dans ce groupe					2,5		2,1		3,6		1,7		1,7		2,3
	Minimum	<LQ	0,01	Métaux non analysés dans ce groupe				<LQ	0,07	<LQ	0,06	<LQ	0,07	6,38	6,10	<LQ	0,57	<LQ	0,45
	Maximum	0,81	0,26	Métaux non analysés dans ce groupe				11,8	9,24	1,99	2,01	5,67	5,61	71,8	33,3	19,5	11,3	12,0	8,30
Traitement mécanique d'Alliages métalliques	N	22	22	Métaux non analysés dans ce groupe				177	177	53	53	16	16	9	9	176	176	65	65
	Moyenne géométrique	0,09	0,04	Métaux non analysés dans ce groupe				0,53	0,36	0,42	0,29	2,12	1,46	37,9	23,8	3,54	2,25	8,77	5,70
	Ecart type	0,13	0,04	Métaux non analysés dans ce groupe				3,00	1,54	0,29	0,54	84,2	42,2	17,3	10,3	11,0	4,42	6,19	2,88
	GSD		2,0	Métaux non analysés dans ce groupe					2,5		2,5		7,8		1,6		1,9		1,7
	Minimum	<LQ	0,02	Métaux non analysés dans ce groupe				<LQ	0,07	<LQ	0,04	<LQ	0,12	20,3	10,0	<LQ	0,60	2,60	0,46
	Maximum	0,42	0,16	Métaux non analysés dans ce groupe				39,0	15,3	3,80	2,81	340	170	78,3	45,5	140	54,9	28,9	15,0

Tableau 3 : distribution des concentrations urinaires de 1-hydroxypyrene et de métaux dans les trois secteurs d'activité étudiés.

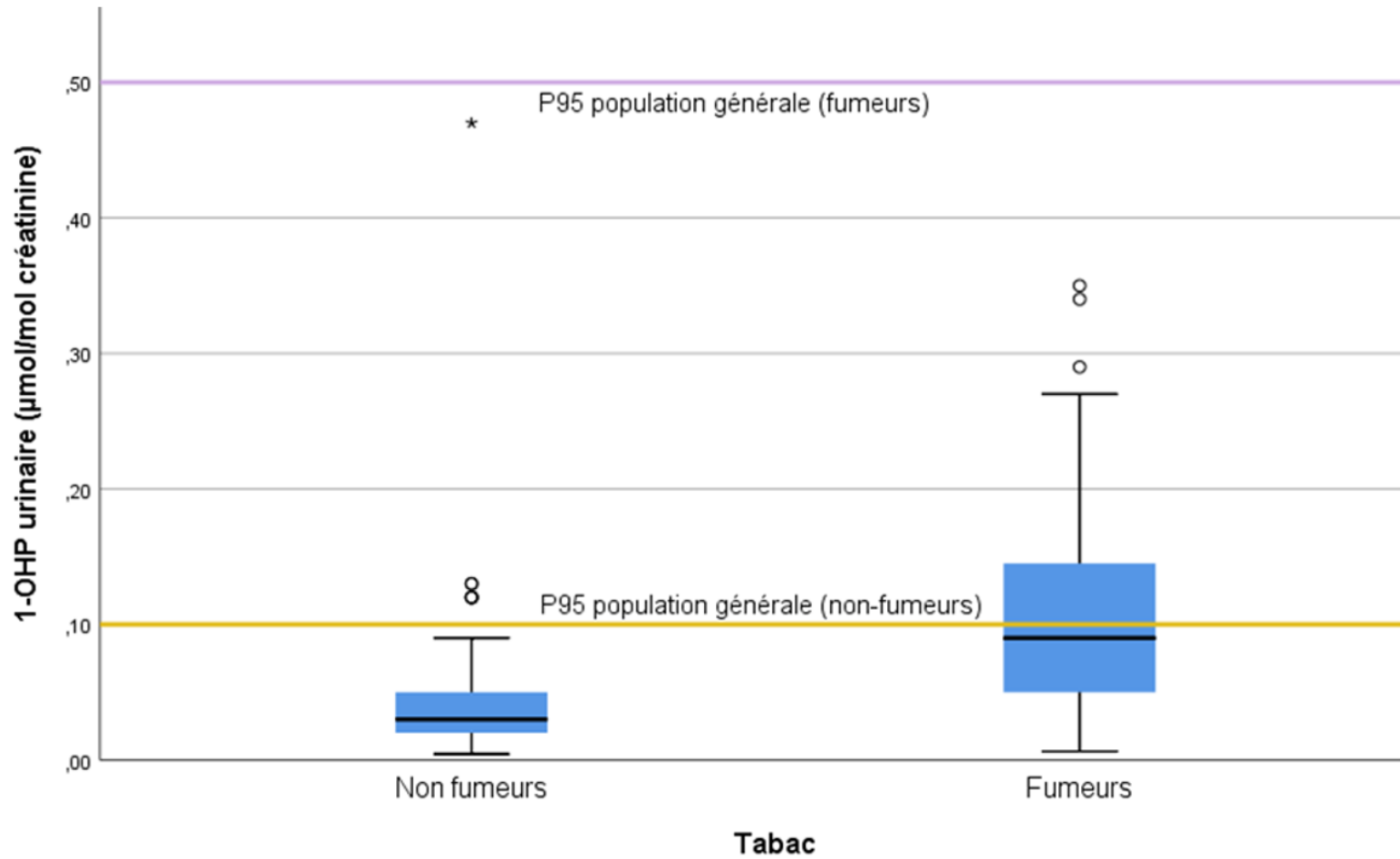


Figure 1 : distribution des concentrations urinaires de 1-hydroxypyrrène et de métaux en fonction du statut tabagique des sujets.

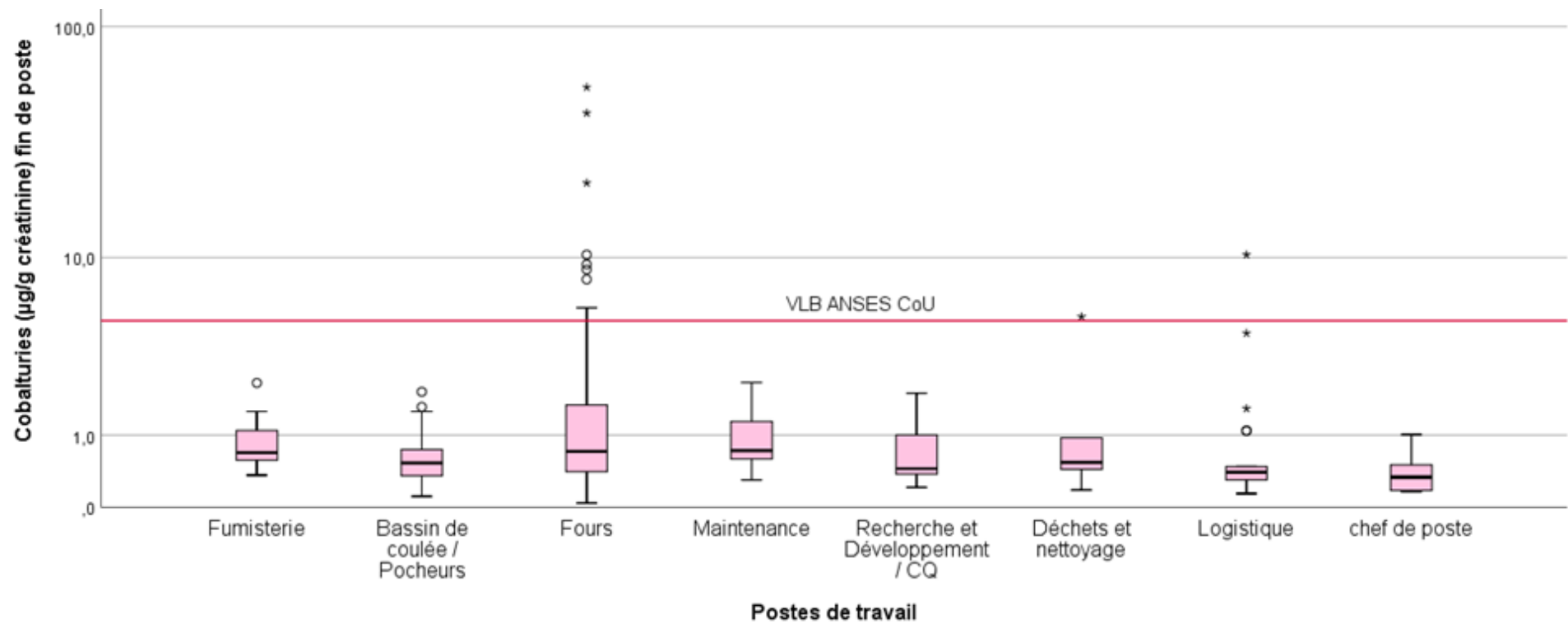


Figure 2 : distribution des concentrations urinaires de cobalt dans le groupe d'exposition « Elaboration / affinage d'alliages métalliques » en fonction des postes de travail.

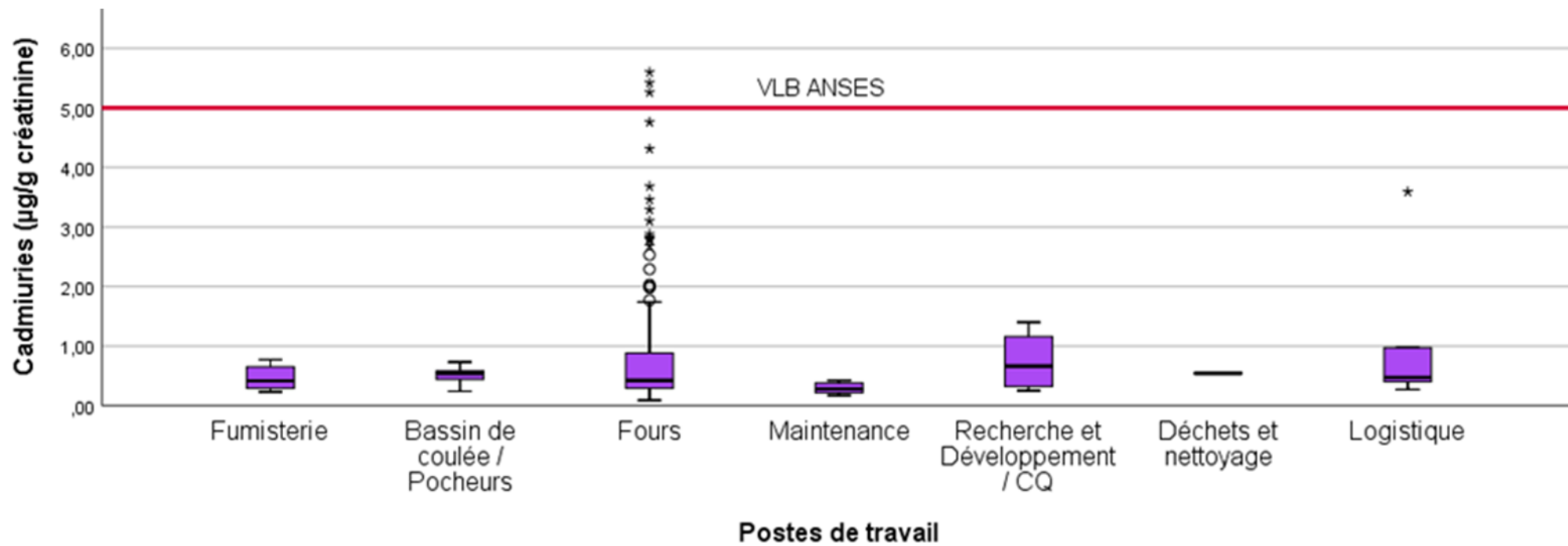


Figure 3 : distribution des concentrations urinaires de cadmium dans le groupe d'exposition « Elaboration / affinage d'alliages métalliques » en fonction des postes de travail.

Partie III - Recommandations

A partir de ce travail, nous pouvons émettre des suggestions de prévention afin de réduire les expositions aux métaux et HAP lors des différents procédés de métallurgie.

Entre autres nous proposons:

D. Dans une démarche de substitution ou de réduction du risque :

Nous proposons pour diminuer l'exposition aux HAP d'effectuer une démarche de substitution des pâtes carbonées (« PAHs free electrode paste »), beaucoup moins émissives. Si cela est possible de limiter le nombre de moteurs diesel ou thermiques, et privilégier des engins et des véhicules moins polluant.

Lors des opérations de trempe il est conseillé d'avoir une aspiration à la source, de renouveler régulièrement le contenu des bacs avec des huiles neuves. L'utilisation d'huile de trempe avec un index IP 346 < 3%, est préconisée.

Pour l'application de lubrifiant sur les matrices, il est préférable de recourir à l'application au rouleau, sinon d'employer une pression d'air minimale pour les pulvérisations. [McCANN]

Les fours destinés à chauffer les métaux avant forgeage doivent présenter des systèmes de ventilation adapté afin de réduire les risques d'émissions d'HAP lorsque le métal présente à l'arrivée des contaminants superficiels, tels que de l'huile, inhibiteurs de corrosion, lubrifiant.

Concernant les moyen de prévention des huiles de coupes de manière générale le médecin du travail pourra s'appuyer sur les Recommandations du comité technique national des industries de la métallurgie (mai 2015) Améli.fr: « Prévention des risques chimiques causés par les fluides de coupe dans les activités d'usinage de métaux», sur le rapport d'étude Anses (janvier 2012); « Les fluides de coupes. État des connaissances sur les usages, les expositions et les pratiques de gestion en France »,

et sur Article sur les fluides de coupe, Anses, mis à jours septembre 2016

En ce qui concerne le choix des huiles neuve, il est utile de se baser sur l'évaluation de l'indice diméthylsulfoxyde (DMSO)-UV. Cet indice est utilisé pour l'évaluation du potentiel cancérrogène **cutané** des huiles de coupe entières, ainsi, les huiles de base sont classées en fonction de la qualité de leur raffinage selon la méthode dite IP 346 (teneur en HAP). Cet indice n'est pas applicable sur les huiles régénérées.

Il est important d'ajouter qu'une huile de base classée « sans risque » peut s'enrichir en HAPs au cours de son utilisation, il est donc important de changer les huiles régulièrement.

Pour les huiles entière une récente étude recommande de réaliser une surveillance du BaP dans les huiles en cours d'usage ainsi qu'une surveillance des autres HAP (DahA, [dibenzo(a,h)anthracène], BaA [benzo(a)anthracène], BbF [benzo(b)fluoranthène]). (59)

En termes de prévention collective nous proposons :

- de réduire les débits d'arrosage souvent trop importants, mettre des systèmes de ventilation appropriés, capoter les machines et vérifier l'efficacité des épurateurs d'air entre autres.
- Mettre en place des systèmes d'aspiration des fumées efficaces aux différents fours des aciéries electriques et plus particulièrement au four de grillage et de calcination.
- Mettre en place des systèmes d'aspiration lors des procédés générants des aérosols (soudage, meulage, ponçage...)

En termes de protection individuelle nous suggérons :

- le port de gants de protection en nitrile, de bleus de travail en coton (régulièrement nettoyés) si nécessaire tabliers et lunettes ou visières de protection et le port de masques respiratoires avec filtre particulaire P3 et cartouche A2 pour limiter les

expositions aux HAPs, et le port de masques respiratoires avec filtre particulaire P3 pour limiter l'exposition aux métaux.

- De respecter des 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.
- Vérifier que le stockage des équipements de protection individuel se fasse dans le respect des règles hygiéniques.

E. Evaluer le risque par une surveillance des expositions

En ce qui concerne le suivi des expositions le médecin du travail pourra se baser sur les Recommandations de bonne pratique sur la surveillance biologique des expositions professionnelles aux substances chimiques, élaborées par la SFMT en partenariat avec la Société Française de Toxicologie Analytique et la Société de Toxicologie clinique, juin 2016.

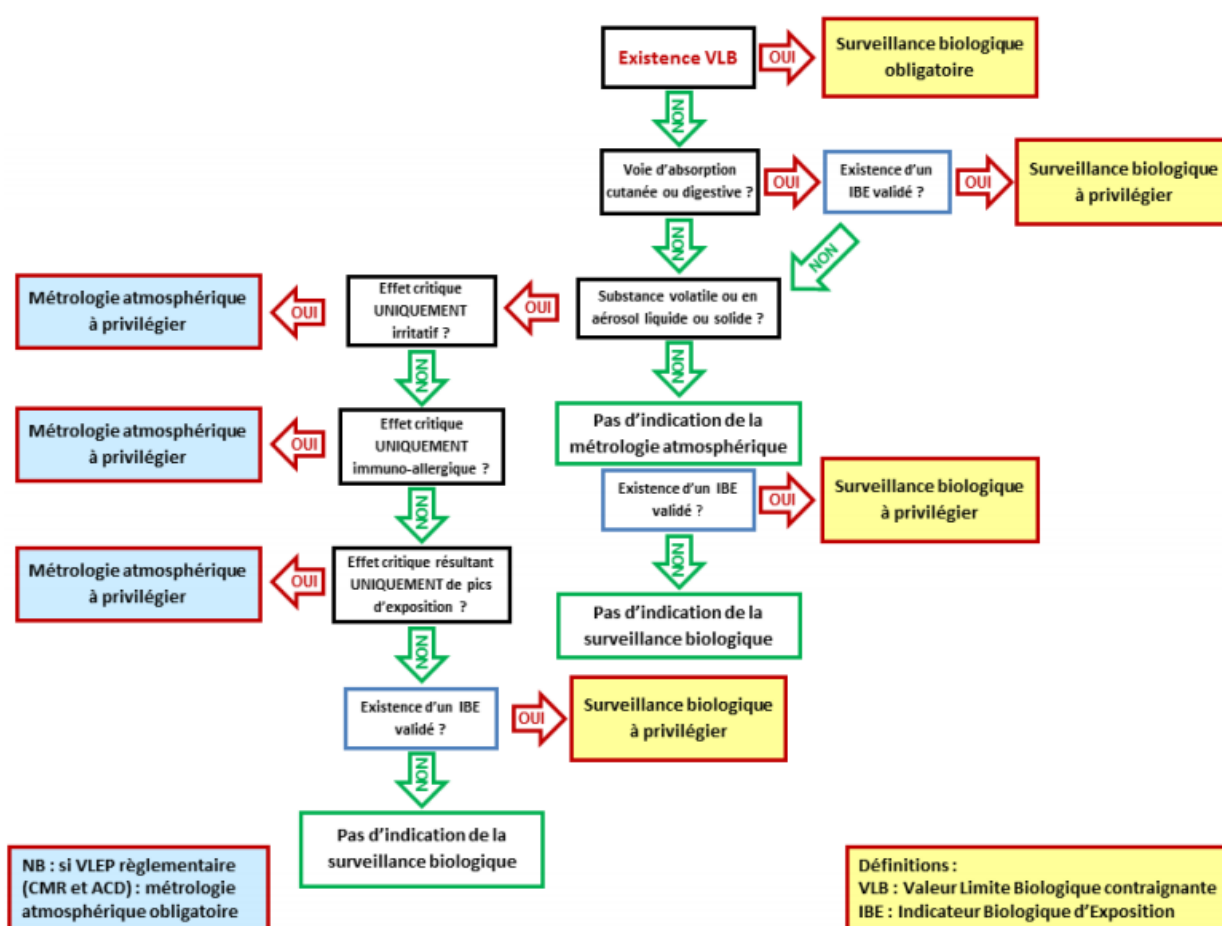


Figure 30 Logigramme permettant le choix de la méthode d'évaluation des expositions professionnelles à privilégier [SFMT 2016]

D'après ses recommandations, **la surveillance biologique** (quand elle est pertinente et réalisable voir figure) est préférable à la métrologie atmosphérique, parce qu'elle reflète la dose réellement absorbée, prenant en compte toutes les voies d'exposition, les facteurs propres à chaque individu, et

d'évaluer l'efficacité des équipements de protection individuels. Elle est recommandée en association avec la métrologie atmosphérique quand celle-ci est réglementairement obligatoire.

La surveillance atmosphérique permettra elle d'identifier les sources d'expositions et les pics d'exposition. Elle permet notamment d'évaluer des moyens de protection mise en place (par exemple d'analyser si a posteriori une aspiration à la source est efficace pour réduire des émissions de poussières)

Nous rappellerons tous de même, l'intérêt de remplir les fiches de renseignement individuel afin de pouvoir interpréter les résultats.

Le but de cette surveillance biologique est de

-Dépister des groupes de sujets à risque

-définir des priorités d'action de prévention :

-Réfléchir sur une substitution du produit ou réduire les risques par l'amélioration de l'efficacité des moyens de protection (EPC, EPI)

-Évaluer des actions mises en place

-Adapter la surveillance médicale

-Créer des fiches d'expositions et suivi post-professionnel

F. Le Suivi médical

La surveillance médicale des salariés se réalise en fonction des risques identifiés. Le rythme de suivi de ces salariés est défini légalement : dans notre cas précis les salariés issus du secteur de la métallurgie sont en générale en **suivi individuel renforcé** du fait de l'exposition aux agents cancérologènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction mentionnée à l'article R. 4412-60.

Rappelons-le suivit dans le cadre du SIR :

-un **examen médical d'aptitude à l'embauche par le médecin du travail**

-**une visite intermédiaire** effectuée par un professionnel de santé au plus tard **deux ans** après la visite avec le médecin du travail ;

-**une visite effectuée par le médecin du travail, selon une périodicité qu'il détermine** et qui ne peut être supérieure à **quatre ans**.

En ce basant sur notre travail, nous pouvons proposer aux médecins du travail et aux professionnels de santé :

1. à la visite d'embauche

Lors de cette visite nous proposons d'effectuer une **recherche des antécédents** notamment de pathologie respiratoire, ORL, dermatologique, de maladie rénale, de maladie neurologique, de troubles de la fertilité et de cancer, avec notamment une prédisposition génétique au cancer.

C'est un moment privilégié pour effectuer un repérage de consommation de tabac ou de cannabis, accompagné d'une intervention brève (**l'Outil d'aide au repérage précoce et à l'intervention brève (outils HAS)**), une information pourra être donné sur le potentiel cumulatif du tabac et des toxiques auxquels il est exposé (métaux : arsenic, cadmium, certains dérivés du chrome et du nickel, beryllium et HAP) sur le risque de cancer pulmonaire et de cancer de vessie.

Une information sera délivrée quant aux risques liés à l'exposition au toxiques et les moyens de

protection préconisés.

Lors de cette visite L'examen clinique pourra être **ciblé sur les risques dermatologiques, respiratoires, urologiques et neurologique.**

Pour les examens complémentaires, il nous semble raisonnable d'effectuer des examens qui nous serviront de base tels que :

-la réalisation d'une **exploration fonctionnelle respiratoire** (si exposition au nickel , chrome, autre autre et d'autant plus si exposition au cobalt)

-la réalisation d'un **électrocardiogramme** (en cas de risque d'intoxication au CO, ou si exposition au cobalt)

-Une **imagerie thoracique** à l'embauche pourra être prescrite (en cas d'exposition à des toxiques pouvant provoquer des maladies infiltratives, exposition cobalt , à la silice).

- Un **bilan biologique** pourra être prescrit en fonction des expositions avec évaluation de la fonction rénale (créatinine, et des marqueurs de tubulopathie : β 2M et la RBP) , de la fonction hépatique, NFS et dosage de base des toxiques urinaires).

- une bandelette urinaire à la recherche d'hématurie et protéinurie.

2. Les visites de suivi

Il n'existe pas de recommandation française designant l'ensemble du suivi de ses salariés.

Le medecin du travail jugera du suivi adapté à chaque salarié en fonction des expositions relevées sur le terrain et des co expositions éventuelles environnementales (Tabac) .

Ci-dessous, un tableau récapitulatif des principaux effets toxiques des métaux et HAP.

Tableau 9: tableau récapitulatif des principaux effets toxiques des métaux et HAP.

	Dermatose	Pb pulmonaire	neurotoxique	néphrotoxique	hépatotoxique	Anomalie NFS	Cancérogène Avéré ou suspecté	Reprotoxique
Arsenic	XX		XX	X	X	X	X	X
Cadmium		X		XX			X	
Cobalt	X	XX					X	
Chrome VI	XX	X		X			X	
Nickel	XX	X					X	
Manganèse		X	X					
molybdène	X	X					X	
Plomb			X	X		X	X	X
Titane		X					X(TiO2)	
HAPs	X	X					X	

Pour le suivi des salariés, le médecin du travail pourra s'appuyer sur des recommandations d'expert.

**-Recommandation de la société française de médecine du travail concernant la surveillance
médico-professionnelle des travailleurs exposés ou ayant été exposés à des agents
cancérogènes chimiques :**

Le médecin du travail pourra se baser sur les recommandations de bonne pratique concernant « La surveillance médico-professionnelle des travailleurs exposés ou ayant été exposés à des agents cancérogènes pulmonaires » publiées en 2015 :

Entre autres, il est recommandé de mettre en place une expérimentation sur le dépistage du cancer broncho-pulmonaire chez les sujets exposés ou ayant été exposés professionnellement à des agents cancérogènes pulmonaires à haut risque de CBP par scanner thoracique faiblement dosé (Accord d'experts). Cette expérimentation, se déroulera dans des centres de référence, et devra permettre d'évaluer la faisabilité de ce dépistage. Une évaluation individuelle du risque de cancer broncho-pulmonaire doit être réalisée pour déterminer le suivi médico-professionnel adapté du travailleur. Elle

doit prendre en compte l'ensemble des facteurs de risque dont les cancérogènes professionnels pulmonaires certains (groupe 1 du CIRC) associés ou non au tabagisme.

(Accord d'experts). En dehors de l'expérimentation, les experts ne recommandent pas le dépistage du CBP par scanner thoracique basse dose chez les travailleurs étant exposés professionnellement à des cancérogènes pulmonaires (Accord d'experts). (En effet en l'absence d'étude spécifique sur cette population et de structures organisées, les conditions ne sont pas réunies actuellement pour assurer la transposition des résultats de l'essai nordaméricain NLST dans cette population (Accord d'experts).)

Il est recommandé de mettre en place **une expérimentation** sur le dépistage du cancer broncho-pulmonaire chez les **sujets exposés ou ayant été exposés professionnellement à des agents cancérogènes pulmonaires à haut risque de CBP** (cf. tableau ci-dessous) par scanner thoracique basse dose.

Définition des sujets à haut risque de CBP : sujets âgés entre 55 et 74 ans éligibles à l'expérimentation d'un programme de dépistage du CBP par scanner thoracique basse dose en fonction de leur exposition à des cancérogènes pulmonaires et de la durée d'exposition cumulée (Accord d'experts)			
Nuisances professionnelles	Niveau d'exposition ou maladie	Durée d'exposition cumulée	Tabagisme actif ou arrêt depuis moins de 15 ans
Amiante	Intermédiaire	≥ 10 ans	≥ 30 PA
	Fort	< 5 ans	≥ 30 PA
	Fort	≥ 5 ans	≥ 20 PA
	Asbestose		≥ 20 PA
	Plaques pleurales		≥ 30 PA
Autres cancérogènes*		≥ 10 ans	≥ 30 PA
Co-expositions			
2 cancérogènes		≥ 10 ans	≥ 20 PA
≥ 3 cancérogènes		≥ 10 ans	≥ 10 PA
*production d'aluminium, gazéification du charbon, brai de houille, production de coke, suie, rayons X et rayons γ, radon, mines de fer, plutonium, fonderie de fonte et d'acier, métier de peintre, production de caoutchouc, arsenic et ses composés, composés du nickel, composés du chrome VI, béryllium, cadmium et ses composés, bis(chlorométhyl)ether, chlorométhyl méthyl ether, cobalt métal avec carbure de tungstène			
<u>Cas particuliers</u> : <u>Silice cristalline</u> (une silicose est nécessaire pour intégrer le groupe à haut risque de CBP et ce quelle que soit la durée de l'exposition) ; <u>fumées d'échappement de moteur diesel</u> (un niveau élevé d'exposition défini par un emploi dans les mines souterraines, la construction de tunnel et les travailleurs dans la maintenance dans les mines souterraines est nécessaire pour intégrer le groupe à haut risque de CBP)			

Figure 31: proposition d'algorithme de surveillance médicale après exposition professionnelle à des agents cancérogènes pulmonaires [Image tirée des recommandations de la SFMT: Exposition à des agents cancérogènes pulmonaires ;2015]

Le médecin du travail pourra s'aider de bonne pratique concernant la surveillance médico-professionnelle des travailleurs exposés ou ayant été exposés à des agents cancérogènes pour la vessie

Avril 2012.

D'après celle-ci ,il n'est pas recommandé de réaliser un suivi post professionnel des salariés de nos usines. (cf algorithme de surveillance médicale).

En revanche, dans des cas particuliers tel que des usines de production d'aluminium ayant utilisées le procédé Söderberg, une surveillance médico professionnelle est préconisée.

Entre autre il est recommandé que la cytologie urinaire (ou cytodiagnostics urinaire) est le test urinaire dont la spécificité (pour tous grades et stades de tumeurs confondus) est la meilleure (en moyenne supérieure à 90%), et celui dont la sensibilité est la meilleure pour les tumeurs de haut grade, qui nécessite une prise en charge thérapeutique urgente, ce qui motive de le choisir en première intention(Accord d'experts).

Dans une population à risque de cancer de la vessie du fait d'une exposition professionnelle antérieure motivant un dépistage ciblé, il est recommandé de mettre en place les examens de dépistage 20 ans après le début de l'exposition au cancérigène vésical (GRADE B). Une périodicité de 6 mois pour réaliser un test de dépistage ciblé du cancer de la vessie chez les sujets exposés ou ayant été exposés à des cancérigènes professionnels pour cet organe est recommandé (Accord d'experts).

Niveau de risque de groupe professionnel	Groupe de travailleurs à risque TRES ELEVE (RR ou OR ou SMR > 5) Ou professions avec niveaux d'exposition élevés documentés		Groupe de travailleurs à risque ELEVE (2 < RR ou OR ou SMR ≤ 5)		Groupe de travailleurs à risque MODERE (1 < RR ou OR ou SMR ≤ 2)
Durée d'exposition	≥ 1 an	< 1 an	≥ 1 an	< 1 an	
Surveillance	RECOMMANDEE	PROPOSEE		NON RECOMMANDEE (en l'état actuel des performances des tests disponibles)	
Latence minimale après le début de l'exposition	20 ans				
Examens proposés en première intention et tous les 6 mois	Cytologie urinaire				

Tableau 39. Proposition d'algorithme de surveillance médicale après exposition professionnelle à un cancérigène vésical (outre les analyses biométriologiques, le cas échéant).

Catégories de travailleurs à cibler	Poste de travail	Niveau de risque après étude de la littérature	Période d'exposition
-------------------------------------	------------------	--	----------------------

Les travailleurs exposés aux fumées de gaz d'échappement de moteurs diesel	- conducteurs professionnels d'engins à moteurs diesel : (chauffeurs poids-lourds, conducteurs de transports en commun, conducteurs de taxi, conducteurs d'engins de chantiers, conducteurs de locomotives diesel) - mécaniciens sur véhicules à moteur - agents de contrôle technique automobile - livreurs en 2 roues - agents de la force publique - péagistes	MODERE	Encore actuellement
Les travailleurs de l'usinage des métaux et ajusteurs exposés aux huiles de coupe	- travailleurs de l'usinage des métaux - outilleurs - ajusteurs (travaux : usinage, décolletage, soudage, dégraissage, maintenance / découpe)	MODERE	Encore actuellement
Les travailleurs en fonderies de fer et/ou d'acier	- travailleurs en production de fer et/ou d'acier (surtout en coulage et/ou décochage)	MODERE	Encore actuellement

Figure 32: proposition d'algorithme de surveillance médicale après exposition professionnelle à un cancérigène vésical [Image tirée des recommandations de la SFMT: Application aux cancérigènes pour la vessie Avril 2012]

-Recommandation emise par l'ANSES sur la surveillance rénale des salariés exposés aux

cadmium :

L'ANSES publie que la $\beta 2M$ et la RBP urinaires sont de bon indicateurs biologiques d'effet et recommande le dosage de ses marqueurs si la concentration urinaire en cadmium est supérieure à 2 $\mu\text{g.g-1}$ de créatinine.

La $\beta 2$ -microglobuline ($\beta 2M$) urinaire est la protéine la plus souvent étudiée pour relier les concentrations urinaires de cadmium et la cytotoxicité tubulaire du cadmium en l'absence d'autres pathologies rénales.

Les prélèvements doivent être effectués sur la deuxième miction du matin et tamponnés à pH 7 juste après. En effet la $\beta 2M$ présente une faible stabilité en milieu acide et risque de fausser les résultats et de sous-estimer l'excrétion réelle si le prélèvement n'est pas réalisé dans ces conditions.

La concentration urinaire de 250 $\mu\text{g.g-1}$ de créatinine est proposée comme valeur biologique de référence (95ème percentile chez des travailleurs non-exposés compris entre 2302 et 280 $\mu\text{g.g-1}$ de créatinine environ).

La protéine transporteuse du rétinol (RBP) urinaire est de plus en plus étudiée car sa stabilité dans les urines en fait un biomarqueur plus facile à mettre en œuvre que la $\beta 2M$ urinaire. La concentration urinaire de 250 $\mu\text{g.g-1}$ de créatinine est proposée comme valeur biologique de référence (95ème percentile chez des travailleurs non-exposés compris entre 190 et 260 $\mu\text{g.g-1}$ de créatinine environ).

L'excrétion de la RBP et de la $\beta 2M$ est influencée par l'âge, par certaines pathologies et par l'exposition à d'autres substances néphrotoxiques. Ces indicateurs ne sont pas spécifiques des effets

du cadmium.

- Recommandation du HSE britannique sur la vaccination contre le pneumocoque :

Depuis 1994, la question de l'excès de pneumonies chez les soudeurs était posée (Coggon, Lancet 1994), supportée par des études toxicologiques. Ceci a été corroboré par les travaux épidémiologiques de K Palmer aux Royaume Uni, qui démontre un excès de mortalité par infection à pneumocoque chez les soudeurs et travailleurs des métaux, y compris du laminage (sheet metal workers), y compris sur une période plus récente. À la suite de ces travaux, le HSE britannique a fait une recommandation de vaccination de ces travailleurs contre le risque pneumocoque. Ceci a fait l'objet d'éditoriaux dans des grandes revues de la discipline (OEM). Le pneumocoque est commensal des voies respiratoires jusque pour 10% des sujets normaux (plus fréquent 25-60% si bronchite chronique). Il est supposé que l'environnement respiratoire irritant a été un facteur de risque (érosion muqueuse), favorisant une invasion par le pneumocoque (si hémorragie, se développe avec la catalase). Il est probable qu'une exposition au fer représente un facteur de risque surajouté. Ces données sont suffisantes pour proposer une vaccination anti-pneumococcique aux salariés volontaires.

Place de la recherche médicale en santé au travail :

Bien souvent les pathologies chroniques liées à ces toxiques sont décelées tardivement sans possibilité de réversibilité. Ainsi la prévention primaire doit être mise en avant au regard de la surveillance d'apparition de ces effets.

Néanmoins des études récentes proposent des marqueurs d'effets précoces. Ils pourraient ainsi modifier la prise en charge et l'évolution de ses pathologies en permettant d'instaurer des traitements plus précocement.

Les avancées scientifiques permettent de découvrir de plus en plus de biomarqueurs d'effets précoces.

Il doivent permettre de déceler des modifications biochimiques à un stade subclinique et lorsque la modification de l'organisme est encore réversible.

A titre d'exemple, des marqueurs biologiques marquent de façon précoce la cytotoxicité tubulaire. Kim-1 et la cystatine C sont des marqueurs prometteurs.

A l'heure d'aujourd'hui ces biomarqueurs restent encore du domaine de la recherche et ne peuvent être appliqués en routine.

[VICENS V]

➤ EXEMPLES DE BIOMARQUEURS D'EFFETS PRÉCOCES

Pneumologie	Analyse des gaz expirés (monoxyde de carbone ou CO, monoxyde d'azote ou NO, fraction exhalée de monoxyde d'azote ou FeNO) [6 à 8] Analyse du condensat de l'air exhalé (CAE) (domaine de la recherche et de l'épidémiologie) [9 à 15]
Cardiovasculaire [16, 17]	Apolipoprotéine B <i>C-Reactive Protein</i> Peptides natriurétiques
Neurologie	Acétylcholinestérase et estérase neurotoxique ou <i>neuropathy target esterase</i> (en lien avec les organophosphorés) [18, 19] Recherches en cours pour des marqueurs de la maladie d'Alzheimer (dosage de protéines dans le liquide céphalo-rachidien, test sanguin du IHD-Amy) [20].
Néphrologie	Atteinte glomérulaire : microalbuminurie [21] Atteinte tubulaire : α 1-microglobuline, <i>retinol binding protein</i> ou RBP, protéine de liaison à la vitamine D, lysozyme, ribonucléase, protéine de Tamm Horsfall, β -N-acétylglucosaminidase ou β NAG... [22 à 24] Recherches en cours sur l'intérêt du dosage de la cystatine C, la <i>kidney injury molecule-1</i> ou KIM-1... [25]
Hépatologie	Recherches en cours (enzymes de la famille des paraoxanases, protéines du stress cellulaire telles que les Hsps et les molécules chaperonnes...) [26]
Génotoxicité	Test des aberrations chromosomiques, des micronoyaux, des échanges de chromatides-sœurs et des comètes [27, 28] Test des adduits à l'ADN [29]
Cancérologie	Marqueurs tumoraux (AFP, ACE, HCG, PSA, thyrocalcitonine...) [30] Tumeurs de vessie : il existe un protocole de surveillance médicale bien établi avec la réalisation d'une cytologie urinaire Recherches en cours pour : - le mésothéliome pleural (protéine soluble apparentée à la mésothéline, ostéopontine, fibuline-3, microARNs) [31], - les cancers pulmonaires (raccourcissement des télomères des lymphocytes du sang circulant) [32], - les cancers du rein (dosage sanguin de trois protéines : nicotinamide N-méthyltransférase, L-plastine et <i>nonmetastatic cells 1 protein</i>) [33], - les cancers hormonodépendants et notamment le cancer de la prostate avec des études sur le gène Pten, le gène PCA3 et des gènes de fusion [34].

Bibliographie

- ANSELMETTI J. Étude de l'exposition professionnelle au chrome dans une aciérie produisant des aciers inoxydables. Thèse de Médecine du travail. Grenoble: Université Grenoble Alpes; 2017
- ANSES. Les fluides de coupes. État des connaissances sur les usages, les expositions et les pratiques de gestion en France. Rapport d'étude. Maisons-Alfort: ANSES; 2012
- ANSES. Rapport d'activité du RNV3P 2016. Maisons-Alfort: ANSES; 2016
- ANSES. Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Evaluation des indicateurs biologiques d'exposition et recommandation de valeurs biologiques pour le chrome VI et ses composés. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort: Anses; 2017
- ANSES. Exposition au cadmium Propositions de valeurs toxicologiques de référence par ingestion, de valeurs sanitaires repères dans les milieux biologiques (sang, urines, ...). Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort: Anses; 2017.
- ANSES. Valeurs biologiques d'exposition en milieu professionnel. Le plomb et ses composés inorganiques Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort: Anses; 2019
- BEAUSOLEIL C. Molybdène : informations sur la toxicité. Réponse à une question d'un médecin du travail. Documents pour le médecin du travail. 2009(119):367
- BLANDIN M, PACHURA S, MAGOT D, STAUDT JP. Un outil d'aide à l'évaluation du risque chimique par inhalation pour l'activité de soudage. Archives des maladies professionnelles et de l'environnement. 2018;(2):147-159
- BLAZY P, JDID EA. Métallurgie extractive - Pyrométallurgie. Réf : M2231 v1. Élaboration et recyclage des métaux. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 1998
- BOURGÈS MONNIER C. Propriétés du molybdène et des alliages à base de molybdène. Réf : M565 v2. Paris : Techniques de l'Ingénieur;1998
- CAILLERIE JL, WILMOTTE F. Plomb et alliages de plomb. Réf : M510 v3. Étude et propriétés des métaux. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 1993
- COMBRES Y. Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages. Réf : TIP554WEB . Élaboration et recyclage des métaux. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2016
- COGGON D, HARRIS EC, COX V, PALMER KT. Pneumococcal vaccination for welders. Thorax. 2015 Feb;70(2):198-9.
- COGGON D , INSKIP H, WINTER P, PANNETT B. Lobar pneumonia: an occupational disease in welders. Lancet. 1994 Jul 2;344(8914):41-3.
- CUNAT PJ. Affinage des aciers inoxydables. Réf : M7760 v1. Élaboration et recyclage des métaux . Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2008
- DEFRANCE A. Métallurgie du chrome. Réf : M2245 v1.Élaboration et recyclage des métaux. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 1998
- DENIER G. Aciéries, Évolution des procédés d'élaboration de l'acier liquide. Réf : M7600 v2. Élaboration et recyclage des métaux. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2012

- DELAUNAY M. Approche géographique appliquée au Réseau National de Vigilance et de Prévention des Pathologies Professionnelles (RNV3P). Géographie. Thèse de sciences, Spécialité : Modèles, Méthodes et Algorithmes pour la Biologie, la Santé et l'Environnement. Université Grenoble Alpes, 2015.
- EUDIER M. Métallurgie des poudres , Généralités. Réf : M860 v2. Travail des matériaux , Assemblage. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 1994
- EUROTECHNI. Métallurgie des poudres : explication et avantages pour l'acier de coutellerie. La Monnerie-le-Montel: Eurotechni; juin 2019. Consulté le 06/06/2020
<https://www.eurotechni.com/fr/blog/post/la-metallurgie-des-poudres-offre-bien-des-avantages-aux-aciers-de-coutellerie>
- FAYOLLE R, POTTIER R. Ateliers de traitement thermique. Hygiène et sécurité du travail. Cahiers de notes documentaires. 2001;(183):5-20
- FELDER E. Mise en forme des métaux. Aspects mécaniques et thermiques. Réf : M3000 v2. Mise en forme des métaux et fonderie. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2015
- FELDER E. Usinage par abrasion - Principes généraux. Réf : BM7052 v1. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2009
- GARNIER R. Toxicité du plomb et de ses dérivés. Etude 16-007-A-10. Encyclopédie médico-chirurgicale, Pathologie professionnelle et de l'environnement. Paris: Elsevier Masson; 2015
- GAUCHERON M. Mise en forme de l'acier par estampage. Réf : M3200 v1. Mise en forme des métaux et fonderie. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 1998
- GAUCHE JP. Réfractaires pour la fonderie. Réf : M3605 v1. Mise en forme des métaux et fonderie. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2012
- GOMEZ F, SALEH K. Mise en forme des poudres - Séchage par atomisation. Principes. Réf : J2256 v1. Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2012
- GUEZENNEC AG. La formation des poussières de four électrique d'aciérie : de la genèse des particules à leur évolution morphologique. Thèse de sciences, Spécialité Science et Ingénierie des Matériaux, Génie des procédés. Nancy: Institut National Polytechnique de Lorraine; 2004.
- HABRAKEN L. Propriétés du cobalt et de ses alliages. Réf : M505 v1. Étude et propriétés des métaux. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 1979
- HOET P. Chrome et composés. Etude 16-002-C-40. Encyclopédie médico-chirurgicale, Pathologie professionnelle et de l'environnement. Paris: Elsevier Masson; 2015
- HOET P. Nickel et composés. Etude 16-004-A-10. Encyclopédie médico-chirurgicale, Pathologie professionnelle et de l'environnement. Paris: Elsevier Masson; 2007
- HOET P, VANMARCKE E, GEENS T, DEUMER G, HAUFROID V, ROELS HA. Manganese in plasma: a promising biomarker of exposure to Mn in welders. A pilot study. Toxicol Lett. 2012; 213(1):69-74

HSE (Health and Safety Executive). Pneumonia vaccination for employees exposed to welding and metal fume. Norwich (UK): HSE; 2014.

IARC. Chemical Agents and Related Occupations. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 100F. Lyon: IARC; 2012

IARC. Evaluation of welding, welding fumes, and some related chemicals. IARC Monographs Volume 118: Lyon: IARC; 2017

IARC. Arsenic, metals, fibres, and dusts. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 100C. Lyon: IARC; 2012

INRS. Plomb et composés minéraux. Fiche toxicologique 59. Paris: INRS; 2020

INRS. Arsenic et composés minéraux. Fiche toxicologique 192. Paris : INRS ;2006.

INRS. Arsenic et composés inorganiques. Fiche du guide Biotox. Paris: INRS; 2019

INRS. Molybdène et composés. Fiche du guide Biotox. Paris :INRS ;2018

INRS. Plomb et composés (7439-92-1). Plombémie - Plomb sanguin. Fiche du guide Biotox. Paris: INRS; 2020

INRS. Cobalt et composés minéraux. Fiche toxicologique 128. Paris: INRS; 2015

INRS. Cobalt et composés minéraux (7440-48-4). Cobalt urinaire. Fiche du guide Biotox. Paris: INRS; 2019

INRS. Chrome et chromates (7440-47-3). Chrome urinaire Fiche du guide Biotox. Paris: INRS; 2019

INRS. Nickel et ses oxydes. Fiche toxicologique 68. Paris: INRS; 2019

INRS. Nickel et composés (7440-02-0) . Nickel sanguin. Fiche du guide Biotox. Paris: INRS; 2019

INRS. Manganèse et composés (7439-96-5). Manganèse sanguin. Fiche du guide Biotox. Paris: INRS; 2019

INRS. Cadmium et composés minéraux. Fiche toxicologique 60. Paris: INRS; 2019

INRS. Cadmium et composés minéraux (7440-43-9). Cadmium urinaire. Fiche du guide Biotox. Paris: INRS; 2019

INRS. Titane et composés (7440-32-6). Titane urinaire. Fiche du guide Biotox. Paris: INRS ; 2016

INRS. Benzo[a]pyrène. Fiche toxicologique 144. Paris: INRS; 2007

INRS. Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Fiche du guide Biotox. Paris: INRS ; 2019

INRS, ASSURANCE MALADIE Risques professionnels. Prévention des risques chimiques causés par les fluides de coupe dans les activités d'usinage de métaux. Recommandation du Comité

technique national des industries de la métallurgie. R 451. 2ème édition. Paris: INRS; 2015

JARDY A, HANS S, CHARMOND S, DEVAUX A. Procédé de refusion sous laitier électroconducteur (ESR). Réf : M7820 v1. Élaboration et recyclage des métaux. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2019

KRATZ M. Fours à arc. Réf : D5920 v2. Réseaux électriques et applications. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 1999

LAINÉ P. Petites entreprises : quelles solutions pour la prévention des risques ? Dossier. Hygiène et sécurité du travail. 2014;(233):21-42

LAUWERYS R, HAUFROID V, HOET P, LISON, D. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 5e édition. Paris: Masson; 2007

LEFORT A. Tréfilage de l'acier. Réf : M3125 v1. Mise en forme des métaux et fonderie. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2010

LISON D. Manganèse et ses composés. Etude 16-003-A-30. Encyclopédie médico-chirurgicale, Pathologie professionnelle et de l'environnement. Paris: Elsevier Masson; 2018

MASSON JM. Fonderie et moulage de l'acier. Métallurgie secondaire. Réf : M3622 v1 . Mise en forme des métaux et fonderie. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2006

MASSON JM. Élaboration de l'acier moulé. Fours de fusion. Réf : M3623 v1. Mise en forme des métaux et fonderie. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2005

MASSON JM. Élaboration de l'acier moulé. Analyse des processus métallurgiques. Réf : M3624 v1. Mise en forme des métaux et fonderie. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2007

McCANN M. Chapitre 82, La transformation et le travail des métaux. In: Bureau International du Travail. Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. 3ème édition française. Genève: BIT; 2000

MEDIACHIMIE, CENTRE NATIONAL D'HISTOIRE DES SCIENCES. Les métaux au fil de l'Histoire. Dossier pédagogique. Bruxelles: CNHS; 2012

MOFFIT A. Chapitre 73, La sidérurgie. In: Bureau International du Travail. Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. 3ème édition française. Genève: BIT; 2000

MORTON J , TAN E, LEESE E, COCKER J. Determination of 61 elements in urine samples collected from a non-occupationally exposed UK adult population. Toxicol Lett. 2014;231(2):17-93.

PASSERON A. Tournage. Réf : BM7086 v1. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 1998

PALMER KT, COSGROVE MP. Vaccinating welders against pneumonia. Occup Med (Lond). 2012 Jul;62(5):325-30.

PALMER KT, POOL J, AYRES JG, MANN J, BURGE PS, COGGON D. Exposure to metal fume and infectious pneumonia. Am J Epidemiol. 2003 Feb 1;157(3):227-33.

PATTERSON et al. Outbreak of invasive pneumococcal disease at a Belfast shipyard in men

exposed to welding fumes, Northern Ireland, April-May 2015: preliminary report. Euro Surveill. 2015 May 28;20(21). pii: 21138.

PHILIBERT J, VIGNES A, BRECHET Y, COMBRADE P . Métallurgie. Du minerai au matériau. 2ème édition. Paris: Dunod; 2002

PICOT A, MONTANDON F, coord. Ecotoxicochimie appliquée aux hydrocarbures. Paris: Tec & Doc, Lavoisier; 2013

PROUST N ; PICOT A. Toxicologie de l'arsenic et de ses composés : importance de la spéciation. Encyclopédie médico-chirurgicale, Pathologie professionnelle et de l'environnement. Paris: Elsevier Masson; 2019

RIZET L, CHARPENTIER PE. Métallurgie extractive - Hydrométallurgie. Réf : M2235 v2. Élaboration et recyclage des métaux. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2000

SOCIETE SANDVIK-COROMANT. Fraisage. Principes. Réf : BM7082 v1. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2001

SONG JK, LUO H, YIN XH, HUANG GL, LUO SY, LIN DR, et al. Association between cadmium exposure and renal cancer risk: A meta-analysis of observational studies. Sci Rep . 2015;5:17976

SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE. Titane In: L'Élémentarium. Disponible sur: <https://www.lelementarium.fr/element-fiche/titane-2/>. Consulté le 06/06/2020

STANISLAWSKA M, JANASIK B, KURAS R, MALACHOWSKA, HALATEK T, WASOWICZ W. Assessment of occupational exposure to stainless steel welding fumes – A human biomonitoring study. Toxicol Lett. 2020;329:47-55.

TECHNIQUE DE L'INGENIEUR. Les traitements thermiques des aciers. Réf : TBA1050. Techniques du bâtiment : l'enveloppe du bâtiment. Paris: Techniques de l'Ingénieur; 2004

THAON I, GUILLEMIN M, GONZALES M, CANTINEAU A. Risques toxiques et pathologies professionnelles liés au soudage métallique. Etude 16-538-B-10. Encyclopédie médico-chirurgicale, Pathologie professionnelle et de l'environnement. Paris: Elsevier Masson; 2001

VEROUGSTRAETE V, BERNARD A. Cadmium. Etude 16-002-B-30. Encyclopédie médico-chirurgicale, Pathologie professionnelle et de l'environnement. Paris: Elsevier Masson; 2001

VENJEAN J, BARBOTIN S, RODRIGUEZ B, BARNAVOL M, VELLAY C, BERLIER F Estimation du potentiel cancérigène des huiles minérales entières dans l'industrie du décolletage Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement. 2018;79(5):633-638

VICENS V. Indicateurs biologiques d'effets précoces. Leur utilisation dans la prévention du risque chimique en santé au travail. INRS, 2015;(313):23-33

WONG A, MARRIE TJ, GARG S, KELLNER JD, TYRRELL GJ, SPAT Group. Welders are at increased risk for invasive pneumococcal disease. Int J Infect Dis. 2010;14(9):e796-9.

Conclusion:

Ce travail de thèse est avant tout un travail d'écriture qui demande beaucoup d'investissement personnel. Cet exercice est difficile car éloigné de notre futur métier dans sa forme mais il permet de se poser les bonnes questions. Avec celui-ci j'ai pu améliorer et acquérir de nouvelles compétences. Ce travail m'a permis de progresser en toxicologie. J'ai appris les bases de la recherche bibliographique en toxicologie. J'ai pu améliorer mes connaissances sur la toxicologie et la toxicocinétique des métaux et HAPs. J'ai pu appréhender les risques dans ce secteur d'activité à sinistralité élevée. Pour au final me questionner sur le suivi des expositions (surveillance biologique) et la surveillance médicale qui en découle.

Dans sa forme, ce travail m'a permis d'améliorer mes écrits, en présentant des résultats de manière plus synthétique et lisible pour le lecteur.

Nous avons réalisé des visites dans ces entreprises afin de mieux appréhender notre sujet et la compréhension des procédés. Les services de santé au travail nous ont expliqué leurs démarches d'évaluations du risque toxicologique.

J'ai pu assister à une réunion avec plusieurs médecins du travail de ces entreprises. Au cours de nos échanges, j'ai ainsi appréhendé les difficultés auxquelles ils sont confrontés après réalisation des mesures de bio-métriologie. Les rendus de résultats sont parfois générateurs de stress. Les aménagements de poste de type évictions temporaires ont des impacts médico-sociaux-économique. Le rôle du médecin du travail dépasse ainsi la dimension médicale seule.

Cette thèse m'a permis de me projeter dans mon futur rôle et sur des propositions de recommandations de suivi des expositions. Dans mon stage actuel, j'utilise mes connaissances apportées par ce travail pour les salariés travaillant dans le décolletage. Je suis maintenant plus aguerrie sur le risque toxicologique et j'espère encore améliorer mes compétences dans ce domaine.

TITRE :

RISQUES TOXICOLOGIQUES « METAUX » ET « HAP » EN METALLURGIE ET RECOMMANDATIONS DE SURVEILLANCE BIOLOGIQUE DE L'EXPOSITION POUR LE MEDECIN DU TRAVAIL CONCLUSION RÉSUMÉ

RÉSUMÉ

Introduction :

Les salariés de métallurgie sont exposés aux poussières de métaux et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) lors des différents procédés d'élaboration et d'affinage des aciers. Ces expositions peuvent être à l'origine de nombreuses pathologies (respiratoire, dermatologique, rénale ou encore neurologique, cancers. L'objectif de ce travail était de caractériser les expositions professionnelles actuelles aux métaux et HAPs dans différentes usines métallurgiques françaises et d'élaborer des recommandations de prévention et de surveillance des travailleurs.

Matériel et méthode :

Une surveillance biologique des expositions a été réalisée chez 651 sujets de 5 usines métallurgiques lors de plusieurs campagnes entre 2012 et 2020, avec recueil d'un échantillon urinaire en fin de semaine – fin de poste et analyse de métaux (As inorganique, Cd, Cr, Co, Mn, Mo, Ni, Ti, V) et de métabolites des HAP (1-hydroxypyrene, 3-hydroxybenzo(a)pyrene). Les activités professionnelles, équipements de protection et les informations concernant les procédés ont été recueillies à l'aide d'un questionnaire individuel. Un codage a été créé afin de catégoriser les sujets en secteurs d'activité, postes de travail et activités professionnelles pour constituer des groupes d'exposition homogène. Les analyses ont été réalisées en ICP-MS pour les métaux et en HPLC-Fluorimétrie pour les métabolites des HAP.

Résultats / Discussion : 1082 prélèvements urinaires ont été recueillis en huit ans. Trois secteurs principaux ont été définis, respectivement l'élaboration / affinage des alliages métalliques, le traitement mécanique et le traitement thermique des alliages. Les concentrations urinaires de métaux et de métabolites des HAP sont dans leur immense majorité largement inférieures aux Valeurs Limites Biologiques (VLB) ou aux Seuils recommandés en milieu professionnel, mais ils dépassent les niveaux mesurés en population générale, démontrant une exposition professionnelle. Les expositions plus importantes concernent les seuls métaux et sont observées lors de l'élaboration / affinage des aciers, en particulier aux fours de grillage / calcination et aux Fours Electriques à Laitier, elles concernent le Chrome (Cr), Cobalt (Co) et Cadmium (Cd). Quelques valeurs élevées sont également observées lors des activités générant des aérosols (soudage, meulage, ponçage). Du fait de cinétiques d'élimination très différentes, ces résultats reflètent des expositions récentes au Cr/Co/Ni, mais davantage une accumulation chronique de Cd. Les déterminants de l'exposition identifiés sont le tabagisme (HAP et Cd), la composition des matières premières, les systèmes d'extraction à la source des polluants et le respect des consignes de port des équipements de protection individuelle.

Conclusion : Nos résultats montrent de faibles expositions professionnelles actuelles aux métaux et HAP dans la plupart des procédés étudiés. La surveillance biologique des expositions apparaît comme un outil simple et efficace d'évaluation des risques. Les biomarqueurs urinaires à privilégier sont Arsenic inorganique, Cd, Co, Ni pour les métaux et 1-OHP (+/-) 3-OHBP

pour les HAP. Le Ti et le Mo sont peu utiles du fait d'impregnations importantes en population générale. Le Cr intra-érythrocytaire semble utile pour apprécier l'exposition au Cr hexavalent mais n'est pas encore validé.


VU ET PERMIS D'IMPRIMER
Grenoble, le : 4.9.2020

LE DOYEN

Pour le Président
et par délégation

Le Doyen de Médecine
Pr. Patrice MORAND
Pr. Patrice MORAND

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE


CHU de GRENOBLE
Médecine et Santé au Travail
Professeur V. BONNETERRE
Chef de Service
RPPS 1000 313 1199
Pr. [Insérer ici Prénom NOM du Président]
BONNETERRE Vincent.

TITRE : RISQUES TOXICOLOGIQUES « METAUX » ET « HAP » EN METALLURGIE ET RECOMMANDATIONS DE SURVEILLANCE BIOLOGIQUE DE L'EXPOSITION POUR LE MEDECIN DU TRAVAIL

Léa PAUTASSO, Renaud PERSOONS, Sarah MONTLEVIER, Anne MAITRE

Résumé :

Introduction :

Les salariés de métallurgie sont exposés aux poussières métalliques et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) lors des différents procédés d'élaboration et d'affinage des aciers. Ces expositions peuvent être à l'origine de nombreuses pathologies (respiratoires, dermatologiques, rénales, neurologiques, tumorales). L'objectif de ce travail était de caractériser les expositions professionnelles actuelles aux métaux et HAPs dans différentes usines métallurgiques françaises et d'élaborer des recommandations de prévention et de surveillance des travailleurs.

Matériel et méthode :

Une surveillance biologique des expositions a été réalisée chez 651 sujets de 5 usines métallurgiques lors de plusieurs campagnes entre 2012 et 2019, avec recueil d'échantillons urinaires et analyse de métaux (As inorganique As_i, Cadmium Cd, Chrome Cr, Cobalt Co, Manganèse Mn, Molybdène Mo, Nickel Ni, Titane Ti) et de métabolites des HAP (1-hydroxypyrene, 3-hydroxybenzo(a)pyrene). Les activités professionnelles, équipements de protection et les informations concernant les procédés ont été recueillies à l'aide d'un questionnaire individuel. Un codage a été créé afin de catégoriser les sujets en secteurs d'activité, postes de travail et activités professionnelles pour constituer des groupes d'exposition homogène. Les analyses ont été réalisées en ICP-MS pour les métaux et en HPLC-Fluorimétrie pour les métabolites des HAP.

Résultats / Discussion :

1082 prélèvements urinaires ont été recueillis en huit ans. Trois secteurs principaux ont été distingués, respectivement l'élaboration / affinage des alliages métalliques, le traitement mécanique et le traitement thermique des alliages. Les concentrations urinaires de métaux et de métabolites des HAP sont en majorité largement inférieures aux Valeurs Limites Biologiques (VLB) ou aux Seuils recommandés en milieu professionnel, mais ils dépassent les niveaux mesurés en population générale, démontrant une exposition professionnelle. Les expositions plus importantes concernent uniquement les métaux et sont observées lors de l'élaboration / affinage des aciers, en particulier aux fours de grillage / calcination et aux Fours Electriques à Laitier. Elles concernent trois métaux (Cr, Co et Cd). Quelques valeurs élevées sont également observées lors des activités générant des aérosols (soudage, meulage, ponçage). Du fait de cinétiques d'élimination très différentes, ces résultats reflètent des expositions récentes au Cr/Co/Ni, mais davantage une accumulation chronique pour le Cd. Les déterminants de l'exposition identifiés sont le tabagisme (HAP et Cd), la composition des matières premières et certaines activités polluantes.

Conclusion :

Nos résultats montrent de faibles expositions professionnelles actuelles aux métaux et HAP dans la plupart des procédés étudiés. La surveillance biologique des expositions apparaît comme un outil simple et efficace d'évaluation des risques toxicologiques dans ce secteur d'activité. Les biomarqueurs urinaires à privilégier sont As inorganique, Cd, Co, Ni pour les métaux et 1-OHP (+/-) 3-OHBaP pour les HAP. Le Ti et le Mo urinaires sont de peu d'intérêt du fait de niveaux d'imprégnation importants en population générale. Le Cr sanguin (intra-érythrocytaire) apparaît comme prometteur pour apprécier l'exposition au Cr hexavalent mais il doit encore être validé.