

*Santé travail*

# Éléments techniques sur l'exposition professionnelle à cinq solvants chlorés

Matrices emplois-expositions à :

- cinq solvants chlorés : trichloroéthylène, perchloroéthylène, chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone, chloroforme
- au moins un de ces cinq solvants

# Sommaire

<b>1. Les solvants chlorés</b>	<b>2</b>	<b>5. Matrice emplois-expositions au chlorure de méthylène</b>	<b>16</b>
1.1 Définition	2	5.1 Le chlorure de méthylène	16
1.2 Propriétés physico-chimiques	2	5.2 Matrice emplois-expositions au chlorure de méthylène	17
1.3 Risques pour l'environnement	2		
1.4 Toxicité	3	<b>6. Matrice emplois-expositions au tétrachlorure de carbone</b>	<b>19</b>
1.5 Production	3	6.1 Le tétrachlorure de carbone	19
1.6 Historique des utilisations	3	6.2 Matrice emplois-expositions au tétrachlorure de carbone	20
<b>2. Structure générale des matrices emplois-expositions aux solvants chlorés</b>	<b>5</b>	<b>7. Matrice emplois-expositions au chloroforme</b>	<b>21</b>
2.1 Nomenclatures utilisées	5	7.1 Le chloroforme	21
2.2 Solvants retenus pour l'élaboration des matrices	5	7.2 Matrice emplois-expositions au chloroforme	22
2.3 Périodes retenues	6	<b>8. Matrice emplois-expositions à au moins un de ces cinq solvants chlorés</b>	<b>23</b>
2.4 Critères d'évaluation	6	8.1 Les périodes d'exposition	23
2.5 Les secteurs d'activité spécifiques	7	8.2 La probabilité d'exposition	23
<b>3. Matrice emplois-expositions au trichloroéthylène</b>	<b>9</b>	8.3 Les niveaux d'exposition	23
3.1 Le trichloroéthylène et le 1,1,1-trichloroéthane	9	Références bibliographiques	25
3.2 Matrice emplois-expositions au trichloroéthylène	11		
<b>4. Matrice emplois-expositions au perchloroéthylène</b>	<b>13</b>		
4.1 Le perchloroéthylène	13		
4.2 Matrice emplois-expositions au perchloroéthylène	14		

# Éléments techniques sur l'exposition professionnelle à cinq solvants chlorés

**Matrices emplois-expositions à :**

- **cinq solvants chlorés : trichloroéthylène, perchloroéthylène, chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone, chloroforme**
- **au moins un de ces cinq solvants**

Document rédigé par Brigitte Dananché<sup>1,2</sup>, Joëlle Févotte<sup>1,2</sup> et le groupe de travail Matgéné<sup>1</sup>.

Groupe de travail Matgéné (ordre alphabétique) :

B. Dananché, L. Delabre, S. Ducamp, J. Févotte, L. Garras, M. Houot, D. Luce, C. Pilorget, G. Rabet.

<sup>1</sup> Département santé travail, Institut de veille sanitaire, Saint-Maurice.

<sup>2</sup> Unité mixte de recherche épidémiologique et de surveillance en transport, travail et environnement Umrestte (UCB Lyon 1 / InVS / Inrets), Lyon.

Ce guide accompagne et présente les matrices emplois-expositions à cinq solvants chlorés, développées par le Département santé travail (DST) de l'Institut de veille sanitaire (InVS) et l'Unité mixte de recherche épidémiologique et de surveillance en transport, travail et environnement (Umrestte). Il fournit des éléments techniques sur l'utilisation de ces solvants ainsi que sur l'exposition professionnelle à ces produits en France, de 1950 à 2007.

Les matrices sont regroupées en une seule matrice globale afin d'avoir une meilleure vision d'ensemble de l'exposition professionnelle à différents solvants chlorés ; cette matrice est accompagnée d'un document synthétique de présentation, et est consultable sur le site de l'InVS dans trois versions de nomenclatures : CITP 1968 x NAF 2000, PCS 1994 x NAF 2000, CITP 1968 x CITI 1975.

# 1. Les solvants chlorés

Pour les généralités, se reporter aux références bibliographiques [1-3].

## 1.1 DÉFINITION

Les solvants chlorés sont des hydrocarbures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore. Ils appartiennent à la famille des hydrocarbures

halogénés, hydrocarbures pour lesquels des atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes d'halogène, qui peuvent être du fluor, du chlore, du brome ou de l'iode.

Ils peuvent être issus du méthane (chlorométhane), de l'éthane (chloroéthane) ou de l'éthylène (chloroéthylène). Les principaux solvants chlorés sont présentés dans le tableau 1.

TABLEAU 1		PRINCIPAUX SOLVANTS CHLORÉS	
Dénomination	Nom usuel	Formule	Température d'ébullition
<b>Dérivés du méthane</b>			
Chlorométhane	Chlorure de méthyle	CH <sub>3</sub> Cl	-24 °C
Dichlorométhane	Chlorure de méthylène	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40,1 °C
Trichlorométhane	Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	61 °C
Tétrachlorométhane	Tétrachlorure de carbone	CCl <sub>4</sub>	76 °C
<b>Dérivé de l'éthane</b>			
1,1,1-trichloroéthane	T111, méthylchloroforme	CH <sub>3</sub> -CCl <sub>3</sub>	73,8 °C
<b>Dérivés de l'éthylène</b>			
Trichloroéthylène	Trichloroéthylène	CHCl=CCl <sub>2</sub>	86,7 °C
Tétrachloroéthylène	Perchloroéthylène	CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	121,2 °C

Cinq de ces solvants ont été retenus en fonction de leur importance d'utilisation, de leur réglementation et de leur toxicité pour une évaluation de l'exposition professionnelle par matrice : le trichloroéthylène, le perchloroéthylène, le chlorure de méthylène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

## 1.2 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Ils sont tous liquides à température ambiante, à part le chlorure de méthyle qui, lui, est gazeux.

De même, à part le chlorure de méthyle, ils sont tous pas ou peu inflammables dans les conditions normales d'utilisation.

Ce sont des produits pratiquement insolubles dans l'eau mais qui possèdent un excellent pouvoir solvant par rapport à de nombreux composés organiques (en particulier les corps gras), qui sèchent rapidement (points d'ébullition relativement bas) et qui sont récupérables par distillation.

Sous l'action combinée de températures élevées (120 à 400 °C), de l'air et de rayonnements ultraviolets, les produits chlorés tendent à se décomposer en formant le plus souvent des halogénures d'hydrogène, et éventuellement du phosgène. Ils peuvent aussi avoir une certaine action sur les métaux usuels et provoquer une corrosion des surfaces métalliques. Les composés chlorés réagissent violemment avec les métaux alcalins (sodium, lithium, potassium...), les métaux alcalino-terreux (calcium, magnésium...) et les solutions fortement alcalines comme la soude ou la potasse. Les solutions commercialisées sont stabilisées par des additifs spécifiques (faibles pourcentages d'amines,

d'époxydes, de dérivés du pyrrole...) selon leur utilisation (à chaud, à froid, pour des métaux alcalins...).

## 1.3 RISQUES POUR L'ENVIRONNEMENT

Dès 1987, suspectés de contribuer à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, l'utilisation de plusieurs solvants halogénés (dont certains fréons, le tétrachlorure de carbone et le 1,1,1-trichloroéthane) a été réglementée du fait du protocole de Montréal. En 1995, suite à plusieurs amendements, la production et l'utilisation de ces produits dans l'Union européenne ont été interdites (sauf autorisation spécifique et réglementée).

Les rejets atmosphériques des autres solvants chlorés sont fortement limités et réglementés dans le cadre de la directive européenne n° 1999/13/CE de mars 1999, concernant les composés organiques volatils (COV). Les COV, participant à des réactions photochimiques dans la basse atmosphère, entraînent une augmentation d'ozone dans la troposphère. Ce sont donc des gaz à effet de serre qui, dans la plupart des cas, doivent être utilisés en circuit fermé afin d'éviter toute émission dans l'atmosphère.

D'autre part, les solvants chlorés, n'étant pratiquement pas solubles dans l'eau et moyennement biodégradables, peuvent entraîner une pollution des sols et des nappes phréatiques.

Les solvants chlorés usés sont assimilés à des déchets industriels spéciaux. Ils peuvent être régénérés par distillation ou, lorsqu'ils sont trop pollués ou dégradés, détruits par incinération dans des centres de traitement.

## 1.4 TOXICITÉ

**Toxicité aiguë :** la plupart des solvants chlorés sont nocifs et irritants. À forte dose, leur inhalation ou leur ingestion provoquent une dépression du système nerveux central (de l'ébriété au coma) avec des atteintes pulmonaires, cardiaques, rénales ou hépatiques. Des irritations cutanées peuvent être observées lors d'un contact prolongé avec le solvant.

**Toxicité chronique :** elle se manifeste par des atteintes du système nerveux dont les symptômes sont des céphalées, des troubles de la mémoire, des asthénies... Ces effets peuvent durer longtemps et la récupération des facultés, quand elle est possible, est lente.

Cependant, ces effets sur la santé sont à différencier en fonction du type de solvant. Certains ont notamment été classés comme pouvant être cancérigènes (trichloroéthylène, perchloroéthylène). Les différences qui en découlent au niveau des classifications et des utilisations sont détaillées dans les chapitres consacrés à chaque solvant.

### 1.4.1 Classifications Circ et CMR

Le Centre international de recherche sur le cancer (Circ) classe les agents selon le niveau de preuves de cancérigénicité pour l'homme :

- groupe 1 : cancérigène pour l'homme ;
- groupe 2A : cancérigène probable pour l'homme ;
- groupe 2B : cancérigène possible pour l'homme ;
- groupe 3 : inclassable quant à sa cancérigénicité pour l'homme ;
- groupe 4 : probablement pas cancérigène pour l'homme.

La classification européenne CMR classe les agents selon la possibilité pour l'homme d'être cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction :

- catégorie 1 : substances que l'on sait cancérigènes / mutagènes / toxiques pour la reproduction ;
- catégorie 2 : substances devant être assimilées à des substances cancérigènes / mutagènes / toxiques pour la reproduction ;
- catégorie 3 : substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets possibles, cancérigènes / mutagènes / toxiques pour la reproduction.

Les classements Circ et CMR des solvants chlorés retenus pour l'établissement de la matrice apparaissent dans le tableau 2.

### 1.4.2 Valeurs limites d'exposition professionnelle

Les valeurs limites d'exposition professionnelle définissent les niveaux d'une substance à ne pas dépasser dans l'atmosphère. Il en existe deux types en France :

- les valeurs limites d'exposition à court terme (VLCT ou VLE) : valeurs à ne pas dépasser sur une durée maximale de 15 minutes ;
- les valeurs limites moyennes d'exposition (VME) : valeurs à ne pas dépasser sur la durée d'un poste de travail de 8 heures.

Le tableau 2 regroupe les valeurs limites d'exposition professionnelle ainsi que les classements Circ et CMR des solvants étudiés pour établir les matrices.

Substance	VME ppm	VME mg/m <sup>3</sup>	VLE ppm	VLE mg/m <sup>3</sup>	Classements	
					Circ	CMR
Trichloroéthylène	75	405	200	1080	2A (1995)	Carc 2 Mut 3
1,1,1-trichloroéthane	100	550	200	1100	3 (1999)	
Tétrachloroéthylène (perchloroéthylène)	50	335			2A (1995)	Carc 3
Dichlorométhane (chlorure de méthylène)	50	175	100	350	2B (1999)	Carc 3
Tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone)	2	12	10	60	2B (1999)	Carc 3
Trichlorométhane (chloroforme)	2	10	50	250	2B (1999)	Carc 3

## 1.5 PRODUCTION

Les deux principaux producteurs en France sont Solvay à Tavaux et Arkéma (trois sites de production). Pour chaque solvant, plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre ; ils sont détaillés dans les chapitres qui leur sont consacrés.

## 1.6 HISTORIQUE DES UTILISATIONS

Les solvants chlorés ont eu un essor très important au XX<sup>e</sup> siècle ; utilisés dès les années 1920 pour leurs propriétés décapantes, ils ont connu un développement important dans les années 1950 dans le domaine du dégraissage, grâce à leur ininflammabilité.

En revanche, depuis les années 1970, la consommation des solvants chlorés est en diminution, suite à des réglementations visant à préserver l'environnement et la santé; en 30 ans de 1974 à 2004, la consommation européenne de solvants chlorés est passée de 920 000 t/an à 220 000 t/an [1].

La consommation globale de solvants chlorés en France en 2004 était estimée à 29 000 t [4]. Le tableau 3 donne la répartition des solvants chlorés les plus utilisés en 2004 en France.

<b>TABLEAU 3</b>		<b>CONSOMMATION DES PRINCIPAUX SOLVANTS CHLORÉS EN FRANCE EN 2004 [4]</b>	
<b>Solvant</b>	<b>Tonnage</b>	<b>Répartition</b>	
Chlorure de méthylène	13 340 t	46 %	
Perchloroéthylène	11 000 t	38 %	
Trichloroéthylène	4 350 t	15 %	

Ils sont employés comme intermédiaires de synthèses en chimie organique (matières plastiques, pesticides...), comme solvants pour le dégraissage des métaux, le nettoyage à sec, l'extraction de principes actifs en pharmacie, comme diluants de colles, adhésifs et peintures. Certains ont aussi pu être utilisés comme anesthésiques, fluides frigorigères, fluides propulseurs. Les utilisations sont détaillées dans les chapitres suivants, consacrés à chaque solvant.

D'après les enquêtes Sumer, 4,2 % de la population de salariés couverte par l'enquête étaient exposés à des solvants halogénés (notamment trichloroéthylène, trichloroéthane, chlorure de méthylène) en 1994 [5] et 1,7 % (trichloroéthylène, perchloroéthylène, chlorure de méthylène) en 2003 [6].

## 2. Structure générale des matrices emplois-expositions aux solvants chlorés

Une matrice globale regroupe cinq matrices d'évaluation de l'exposition professionnelle, respiratoire et cutanée, à cinq solvants chlorés, de 1950 à 2007, ainsi qu'une matrice d'évaluation de l'exposition professionnelle à au moins un de ces cinq solvants. Cette matrice globale finale, regroupant six matrices, permet d'avoir une meilleure vision d'ensemble de l'exposition professionnelle à différents solvants chlorés en France.

Seuls les couples de professions et de secteurs d'activité considérés comme exposés à ces solvants apparaissent dans la matrice : les professions ou secteurs d'activité non présentés sont considérés comme non exposés, ou exposés en dessous des niveaux minima définis en fréquence, probabilité ou intensité (voir § 2.4).

### 2.1 NOMENCLATURES UTILISÉES

Les évaluations de l'exposition aux solvants chlorés ont été réalisées pour des couples de professions et d'activités codés suivant :

- la classification internationale type des professions (CITP 1968 [7]) pour les professions et la nomenclature des activités française (NAF 2000 [8]) pour les activités : **version CITP 1968 x NAF 2000** ;
- la classification internationale type des professions (CITP 1968) pour les professions et la classification internationale type par industrie (CITI 1975 [9]) pour les activités : **version CITP 1968 x CITI 1975** ;
- la nomenclature nationale des professions et catégories socioprofessionnelles (PCS 1994 [10]) pour les professions et la nomenclature des activités française (NAF 2000) pour les activités : **version PCS 1994 x NAF 2000**.

Chaque matrice a été élaborée dans un premier temps dans la version CITP 1968 x NAF 2000, version qui permet l'évaluation des expositions la plus fine (les intitulés des professions et des secteurs d'activités sont en effet très précis dans ces nomenclatures). Les versions CITP 1968 x CITI 1975 et PCS 1994 x NAF 2000 ont ensuite été élaborées par déclinaison de cette première version.

Par ailleurs, "des algorithmes" définissant des règles d'attribution des indices d'exposition ont été élaborés, qui permettent d'attribuer automatiquement ces indices :

- pour des professions exposées quel que soit le code d'activité : par exemple, la matrice attribue systématiquement les mêmes indices d'exposition à tout dégraissant de métaux (code CITP 7 29 40), quelle que soit l'activité dans laquelle il exerce son métier : CITP 7 29 40, quelle que soit la NAF ;
- pour un groupe ou un sous groupe de codes de professions : par exemple, la matrice attribue systématiquement les mêmes indices d'exposition à toutes les professions du sous-groupe CITP 8 32 (outilleurs, modeleurs et traceurs), ce qui dans la matrice (fichiers pdf joints) est indiqué de la sorte : "8 32\*\*".

**Remarque** : Dans les matrices, les expressions "quelle que soit la NAF" et "quelle que soit la CITI" ont été abrégées en "qq soit NAF" et "qq soit CITI".

**Passage de la version CITP 1968 x NAF 2000 à la version CITP 1968 x CITI 1975**

- Les codes CITI correspondant aux codes NAF de la matrice sont sélectionnés. À un code NAF donné, correspond en général un seul code CITI ; en revanche, un code CITI est très souvent associé à plusieurs codes NAF.
- Pour l'ensemble des codes CITI sélectionnés, l'ensemble des codes NAF associés est également recherché. À partir des données du recensement de l'Insee de 1999, il est possible de connaître la répartition des emplois en France par code NAF. Pour chaque code CITI sélectionné, la répartition des emplois dans les différents codes NAF associés peut donc être évaluée.
- Les indices d'exposition évalués dans la version CITP x NAF sont revus et ajustés pour les appliquer à la version CITP x CITI.

**Passage de la version CITP x NAF à la version PCS x NAF**

- Les codes de professions PCS concernés par l'exposition aux solvants chlorés sont recherchés à partir de la nomenclature. La nomenclature PCS étant beaucoup moins technique que la classification CITP, il est nécessaire d'introduire des croisements avec des codes NAF non retenus dans la version CITP x NAF initiale.
- Pour chacun des emplois PCS x NAF identifié, il est défini de quel emploi CITP x NAF il doit être rapproché.
- Compte-tenu des différences de précisions entre les deux nomenclatures de professions, les indices d'exposition évalués dans la version CITP x NAF sont revus et ajustés pour les appliquer à la version PCS x NAF.

### 2.2 SOLVANTS RETENUS POUR L'ÉLABORATION DES MATRICES

Cinq solvants chlorés ont été retenus et sont présentés de manière plus détaillée dans les paragraphes suivants. Ils ont été choisis en fonction de leur importance d'utilisation dans le milieu industriel, de leur toxicité et de leur réglementation :

- **le trichloroéthylène** ;
- **le perchloroéthylène** (tétrachloroéthylène) ;
- **le chlorure de méthylène** (dichlorométhane) ;
- **le chloroforme** (trichlorométhane) ;
- **le tétrachlorure de carbone** (tétrachlorométhane).

De plus, pour chaque emploi identifié comme étant exposé à l'un de ces solvants chlorés, une sixième matrice d'évaluation de l'exposition à au moins un de ces cinq solvants chlorés a également été réalisée.

À noter que le 1,1,1-trichloroéthane n'a pas été évalué en tant que tel pour plusieurs raisons :

- il est classé dans le groupe 3 par le Circ alors que tous les autres solvants chlorés retenus sont dans le groupe 2 ;
- très peu de données métrologiques concernant ce solvant sont disponibles ;
- jusqu'en 1995, date à laquelle son utilisation a été réglementée à cause de ses effets possibles sur la couche d'ozone, il a eu les mêmes utilisations que le trichloroéthylène, en particulier pour le dégraissage des métaux et le détachage des textiles. Il aurait donc été très difficile de l'évaluer seul et de le différencier du trichloroéthylène. **L'évaluation de l'exposition au trichloroéthylène inclut donc une exposition possible au 1,1,1-trichloroéthane jusqu'en 1995.**

## 2.3 PÉRIODES RETENUES

Ces périodes ont été définies par rapport :

- à l'évolution des technologies et l'introduction de systèmes de protection : d'une manière générale, on estime que des améliorations notables dans la mise en place de systèmes de protection dans le milieu industriel ont eu lieu dans les années 1970, puis dans le milieu des années 1980 ;
- à la législation concernant l'utilisation des solvants considérés :
  - **le trichloroéthylène** : même si des suspicions concernant sa toxicité existaient depuis les années 1970, il a fallu attendre 1993 pour que la France fixe une VME et une VLE et 1995 pour le voir passer du groupe 3 au groupe 2A de la classification internationale du Circ. Le milieu des années 1990 a donc été un tournant au niveau de l'utilisation de ce solvant,
  - **le perchloroéthylène** : il a longtemps été considéré comme étant moins toxique que le trichloroéthylène. Cependant, tout comme ce dernier, il s'est vu attribuer une VME et une VLE en 1993, et en 1995 il est lui aussi passé du groupe 3 au groupe 2A de la classification internationale du Circ. Le milieu des années 1990 a donc été aussi un tournant au niveau de l'utilisation de ce solvant,
  - **le chlorure de méthylène** : provoquant des intoxications accidentelles souvent graves voire mortelles (liées à son point d'ébullition très bas), une VME et une VLE lui ont été attribuées en France dès 1985, pour être diminuées en 1995. Les milieux des années 1980 et des années 1990 ont donc été un tournant au niveau de l'utilisation de ce solvant,
  - **le tétrachlorure de carbone** : ses effets toxiques étant déjà connus depuis le début des années 1950, il a été nécessaire d'en limiter rapidement l'utilisation, sauf dans les cas où il était irremplaçable (industrie chimique). Depuis 1987, il entre dans le groupe 2B de la classification internationale du Circ. D'autre part, suite à son action sur la couche d'ozone, sa production et son importation dans l'Union européenne ne sont plus autorisées depuis 1995, sauf autorisation spécifique et réglementée,
  - **le chloroforme** : ses effets toxiques en tant qu'anesthésiant étant connus depuis le début des années 1950, il a rapidement été remplacé par d'autres produits pour cette utilisation. Dès lors, il fut principalement utilisé comme intermédiaire de synthèse. Ses VME et VLE ont été attribuées en 1987 pour diminuer en 2006. Depuis 1987, il entre dans le groupe 2B de la classification internationale du Circ.

Sauf pour le tétrachlorure de carbone pour lequel on estime que l'exposition en milieu professionnel est très limitée dès 1994, les périodes retenues sont donc les suivantes :

- 1950-1969 ;
- 1970-1984 ;
- 1985-1994 ;
- 1995-2007.

## 2.4 CRITÈRES D'ÉVALUATION

Les matrices présentent, pour chaque solvant, des indices d'exposition pouvant varier en fonction des périodes d'exposition identifiées.

Trois indices ont été utilisés :

### 2.4.1 La probabilité

La probabilité d'exposition évalue la proportion de travailleurs de l'emploi concerné exposés au solvant chloré. Elle est évaluée de 10 % en 10 %, la classe 10 allant de 1 à 10 %, la 20 de 11 à 20 % et ainsi de suite jusqu'à la classe 100 allant de 91 à 100 %. Les emplois dont la probabilité d'exposition est inférieure à 1 % sont considérés comme non exposés et n'apparaissent donc pas dans la matrice.

### 2.4.2 La fréquence

La fréquence d'exposition renseigne sur le temps passé par l'opérateur à effectuer des tâches exposantes (et/ou à se trouver dans une ambiance exposante) sur l'ensemble de son temps de travail. La fréquence est elle aussi évaluée par tranches de 10 %. Les emplois dont la fréquence d'exposition est inférieure à 1 % du temps de travail (soit environ 5 min sur une journée de huit heures) sont considérés comme non exposés et n'apparaissent donc pas dans la matrice.

### 2.4.3 L'intensité

L'intensité d'exposition permet d'évaluer la concentration à laquelle est soumis l'opérateur au moment de l'exposition en fonction des tâches effectuées et de son environnement de travail.

À partir d'un travail préalable de bibliographie, des données métrologiques ont permis, quand cela était possible, d'établir une échelle quantitative de concentrations pour évaluer certains postes de travail et de créer des bases de données métrologiques.

C'est le cas pour :

- **le trichloroéthylène** [11-34] ;
- **le perchloroéthylène** [21,24,27,28,35-42] ;
- **le chlorure de méthylène** [28,30,34,43-56].

Pour ces trois solvants, quatre classes d'intensité ont été définies pour permettre l'évaluation des expositions durant les tâches ou dans l'environnement de travail :

- classe 1 : exposition se situant entre 5 et 25 ppm ;
- classe 2 : exposition se situant entre 26 et 50 ppm ;
- classe 3 : exposition se situant entre 51 et 100 ppm ;
- classe 4 : exposition supérieure à 100 ppm.

Pour ces trois solvants, une intensité minimale d'exposition professionnelle de 5 ppm a été définie, toute exposition à une valeur inférieure étant considérée comme trop faible pour être prise en compte dans les évaluations.

Quand les données métrologiques étaient insuffisantes, des catégories d'intensité semi-quantitatives ont été définies en comparant les tâches exposantes des différents emplois par rapport à des tâches spécifiques. C'est le cas pour le **chloroforme [28,57-59]** et le **tétrachlorure de carbone [28,59,60]**: le peu de mesures chiffrées disponibles ne nous a pas permis d'identifier des niveaux quantifiés et leur évaluation a donc été effectuée selon quatre niveaux semi-quantitatifs d'exposition.

Pour l'exposition à **au moins un des cinq solvants chlorés**, c'est un niveau moyen sur une journée de travail qui est estimé au cas par cas, en fonction de l'évaluation faite pour les divers solvants chlorés.

## 2.5 LES SECTEURS D'ACTIVITÉ SPÉCIFIQUES

Compte tenu du travail de bibliographie effectué au préalable, nous avons sélectionné certains secteurs d'activité (issus de la nomenclature NAF 2000) particulièrement concernés par l'utilisation de solvants chlorés, soit directement dans les processus de fabrication (chimie), soit en tant que produits de dégraissage (métallurgie, textiles, plastiques) (tableau 4).

TABLEAU 4		NAF SPÉCIFIQUES CONCERNÉES PAR UNE EXPOSITION POSSIBLE AUX SOLVANTS CHLORÉS RETENUS POUR LES MATRICES ENTRE 1950 ET 2007, SOLVANTS CONCERNÉS ET LEURS UTILISATIONS					
NAF	Intitulé NAF	Trichloro-éthylène	Perchloro-éthylène	Chlorure de méthylène	Tétrachlorure de carbone	Chloroforme	Utilisations
15.4A 15.4C	Fabrication d'huiles et graisses / brutes / raffinées	X		X		X	Extraction Nettoyage
15.8P	Transformation du thé et du café	X		X		X	Extraction
19.2Z 19.3Z 52.7A	Fabrication de maroquinerie / de chaussures Réparation de chaussures et d'articles en cuir	X		X			Collage Nettoyage
21.2J 22.**	Fabrication de papiers peints Imprimerie	X	X	X			Nettoyage Encres
24.1G	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	X	X	X	X	X	Chimie
24.1L 24.1N	Fabrication de matières plastiques / de caoutchouc synthétique	X	X	X	X	X	Chimie
24.2Z	Fabrication de produits agrochimiques	X	X	X	X	X	Chimie
24.3Z	Fabrication de peintures et vernis	X		X			Décapants Nettoyage
24.4A 24.4C	Fabrication de produits pharmaceutiques de base / de médicaments	X		X	X	X	Chimie
24.6C	Fabrication de colles et gélatines	X					Chimie
24.6E	Fabrication d'huiles essentielles	X		X	X	X	Extraction
24.6J	Fabrication de supports de données			X			Chimie
24.7Z	Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques			X			Chimie
25.1A 25.1C 25.1E	Fabrication de pneumatiques Rechapage de pneumatiques Fabrication d'autres articles en caoutchouc	X			X		Nettoyage Collage
25.2*	Transformation des matières plastiques	X	X	X			Nettoyage
28.5A 28.5C 28.7G 28.6A 28.7L	Traitement et revêtement des métaux Décolletage Visserie et boulonnerie Fabrication de coutellerie / d'articles métalliques ménagers	X	X	X			Dégraissage de métaux

TABLEAU 4

NAF SPÉCIFIQUES CONCERNÉES PAR UNE EXPOSITION POSSIBLE AUX SOLVANTS CHLORÉS  
RETENUS POUR LES MATRICES ENTRE 1950 ET 2007, SOLVANTS CONCERNÉS  
ET LEURS UTILISATIONS (SUITE)

NAF	Intitulé NAF	Trichloro-éthylène	Perchloro-éthylène	Chlorure de méthylène	Tétrachlorure de carbone	Chloroforme	Utilisations
32.1A 32.1B	Fabrication de composants électroniques passifs / actifs	X		X			Procédés
33.5Z 52.7F	Horlogerie Réparation d'horloges et de bijoux	X					Nettoyage
34.2B	Fabrication de caravanes et de véhicules de loisirs	X		X			Polyester Nettoyage
35.1B 35.1C 35.1E	Construction de navires civils Réparation navale Construction de bateaux de plaisance	X		X			Polyester Nettoyage
35.3B	Construction de cellules d'aéronefs	X		X			Nettoyage Décapage
36.1A 36.1C 36.1E 36.1G 36.1J 36.1K 45.4L	Fabrication de sièges / de meubles de bureau et de magasin / de meubles de cuisine / de meubles meublants / d'autres meubles Industries connexes de l'ameublement Agencement de lieux de vente	X		X			Collage Décapage
37.2Z	Récupération de matières non métalliques recyclables	X	X	X			Chimie
45.4F	Revêtement des sols et des murs	X		X			Collage Décapage
45.4J	Peinture	X					Nettoyage
73.1Z	Recherche-développement en sciences physiques et naturelles			X	X	X	Chimie Biologie
93.0A 93.0B	Blanchisserie-teinturerie de gros / de détail	X	X		X		Nettoyage de textiles

### 3. Matrice emplois-expositions au trichloroéthylène

Comme il a été précisé précédemment, l'évaluation des expositions professionnelles au trichloroéthylène seul semblait difficile à réaliser; en effet, un autre solvant chloré, le 1,1,1-trichloroéthane a eu pendant longtemps les mêmes utilisations que le trichloroéthylène. Il aurait donc été très difficile de le différencier du trichloroéthylène, quant à ses utilisations en milieu professionnel.

L'évaluation de l'exposition au trichloroéthylène inclut donc une exposition possible au 1,1,1-trichloroéthane jusqu'en 1995. Certaines données techniques du 1,1,1-trichloroéthane, en particulier ses propriétés physico-chimiques et sa réglementation ont donc été résumées dans ce chapitre.

#### 3.1 LE TRICHLOROÉTHYLÈNE ET LE 1,1,1-TRICHLOROÉTHANE

Pour les généralités, se reporter aux références bibliographiques [1,2,27,61].

##### 3.1.1 Définitions

- **Trichloroéthylène**, trichloréthylène, trichloroéthène, trichlorure d'éthylène.  
Numéro CAS: 79-01-6.  
Numéro EINECS: 201-167-4.  
Formule:  $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ .
- **1,1,1-trichloroéthane**, méthylchloroforme, trichloro-1-1-1-éthane, T111.  
Numéro CAS: 71-55-6.  
Numéro EINECS: 200-756-3.  
Formule:  $\text{CH}_3-\text{CCl}_3$ .

##### 3.1.2 Propriétés physiques et chimiques

- **Trichloroéthylène**  
Masse molaire: 131,39 (en g/mole).  
Température d'ébullition: 87 °C à la pression atmosphérique.  
Facteur de conversion: 1 ppm = 5,4 mg/m<sup>3</sup>.
- **1,1,1-trichloroéthane**  
Masse molaire: 133,42 (en g/mole).  
Température d'ébullition: 74 °C à la pression atmosphérique.  
Facteur de conversion: 1 ppm = 5,5 mg/m<sup>3</sup>.

##### 3.1.3 Risques pour la santé et réglementation

- **Trichloroéthylène**: il a été classé dans le groupe 3 par le Circ en 1987 [62] et réévalué en 1995 [27], date à laquelle il est passé dans le groupe 2A.

Au niveau européen, son classement CMR est: cancérigène catégorie 2 et mutagène catégorie 3 (2004).

Dès lors, l'utilisation du trichloroéthylène a été fortement réglementée. Le code du travail (art. R231-56 et suivants) stipule notamment:

- l'obligation de substitution si cela est techniquement possible ou, à défaut, l'utilisation en système clos;
- la limitation du nombre de salariés exposés;
- l'obligation d'effectuer des contrôles de niveaux d'exposition par un organisme extérieur.

Le tableau 5 donne les valeurs limites d'exposition professionnelle au trichloroéthylène dans divers pays.

TABLEAU 5		VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AU TRICHLOROÉTHYLÈNE [27]	
Pays	Année	VME mg/m <sup>3</sup>	VLE mg/m <sup>3</sup>
Allemagne	1993	270	
Canada	1987	75	405
Finlande	1993	160	240
France	1993	405	1 080
USA ACGIH	1994	269	537
USA NIOSH	1994	134	
USA OSHA	1994	537	

Le trichloroéthylène est concerné par les tableaux RG 3, RG 12 et RA 21 des maladies professionnelles:

- **tableau RG 3**: "Intoxication professionnelle par le tétrachloroéthane" (intermédiaire de synthèse du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène);
- **tableaux RG 12 et RA 21**: "Affections professionnelles provoquées par les hydrocarbures aliphatiques halogénés énumérés ci-après: dichlorométhane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, 1,1,1-trichloroéthane, trichlorométhane...".

- **1,1,1-trichloroéthane**: il a été classé dans le groupe 3 par le Circ en 1987 [62] puis lors d'une réévaluation en 1999 [63].

Au niveau européen il n'est pas classé CMR.

Le tableau 6 donne les valeurs limites d'exposition professionnelle au 1,1,1-trichloroéthane dans divers pays.

TABLEAU 6		VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AU 1,1,1-TRICHLOROÉTHANE [27,61]	
Pays	VME mg/m <sup>3</sup>	VLE mg/m <sup>3</sup>	
France	555	1 110	
Allemagne	1 100		
Union européenne	555	1 110	
USA ACGIH	1 900	2 475	

Le 1,1,1-trichloroéthane est concerné par les tableaux RG 12 et RA 21 des maladies professionnelles :

- **tableaux RG 12 et RA 21** : " Affections professionnelles provoquées par les hydrocarbures aliphatiques halogénés énumérés ci-après : dichlorométhane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, 1,1,1-trichloroéthane, trichlorométhane... ".

**Depuis 1995, suite à plusieurs amendements du protocole de Montréal, la production et l'utilisation du 1,1,1-trichloroéthane dans l'Union européenne ne sont plus autorisées (sauf autorisation spécifique et réglementée).**

### 3.1.4 Production du trichloroéthylène

Plusieurs méthodes sont utilisées ; nous n'en citerons que quelques unes :

- à partir de l'acétylène : chloration de l'acétylène en 1,1,2-tétrachloroéthane qui est ensuite craqué catalytiquement sur charbon actif ;
- à partir de l'éthylène, par chloration directe, qui donne un mélange de tétrachloroéthanes symétriques et asymétriques, ces derniers étant craqués pour donner un mélange de trichloroéthylène, de tétrachloroéthylène et d'acide chlorhydrique. Ce procédé est utilisé par Arkéma à Saint-Auban.

### 3.1.5 Historique des utilisations du trichloroéthylène

Découvert en 1864, il a commencé à être produit industriellement et utilisé dans les années 1920.

Il fut rapidement utilisé comme **anesthésiant** en chirurgie obstétricale, neurologique et plastique (car il réduit les saignements) et comme analgésique en particulier pour traiter les névralgies du nerf trijumeau [64]. Il était très utile chez l'enfant et en obstétrique, à condition de demeurer dans les strictes limites de prudence [65]. Il a cependant été rapidement abandonné suite à de nombreux accidents et à la mise sur le marché de produits plus performants, les fréons, en 1956 [66]. Cependant, ces derniers étant déconseillés en obstétrique car favorisant les saignements, le trichloroéthylène a pu être utilisé plus longtemps dans ce secteur.

D'autre part, paraissant être un bon substituant du benzène, il a connu un développement important dans les années 1950 dans plusieurs domaines [67] :

- **dégraissage des pièces métalliques** : en effet, comme tous les

solvants chlorés, le trichloroéthylène est un très bon solvant des graisses et est peu inflammable. Une fois stabilisé, il présente une excellente compatibilité avec les métaux mais s'avère incompatible avec un certain nombre d'élastomères et de plastiques ; il est spécialement recommandé pour le dégraissage des métaux (en particulier des pièces très sales présentant plusieurs types de salissures et lorsqu'un séchage rapide est nécessaire) [68]. Il a donc connu un essor important dans ce domaine dans les années 1950. En 1973, 86 % du trichloroéthylène était utilisé en France pour le dégraissage des métaux [69]. Or, suspecté d'avoir des effets cancérogènes, il a été conseillé, dans le milieu des années 1970, de le remplacer par le 1,1,1-trichloroéthane, estimé moins toxique. Mais, face au problème de dégradation de la couche d'ozone, ce dernier a été interdit de fabrication et d'utilisation dans l'Union européenne, sauf autorisation réglementée, en 1995 (protocole de Montréal). Dès lors, le trichloroéthylène a repris sa place dans le domaine du dégraissage des métaux. On estime qu'en 1990, 95 % du trichloroéthylène était utilisé pour le dégraissage des métaux en Europe, les 5 % restant étant répartis entre les diverses autres utilisations [27] ;

- **nettoyage à sec** : déjà utilisé avant guerre, on lui a reproché d'attaquer le métal des machines et d'altérer la couleur de certains tissus [67]. Il fut rapidement remplacé par le perchloroéthylène dans les années 1950-1955 et ne fut plus utilisé que pour le détachage manuel des textiles [27], cette utilisation diminuant depuis les années 1990 ;
- **agent d'extraction de graisses, d'huiles végétales (...)** : en 1948 il était déjà utilisé pour extraire l'huile de pépins de raisins ; il servait aussi à extraire les huiles de poissons, à la décaféination, etc. En 1977 aux USA, la FDA (United States Food and Drug Administration) en a interdit l'utilisation dans les produits alimentaires et pharmaceutiques. Il en a été de même pour l'industrie cosmétique [27] ;
- **solvant des encres, peintures, laques, vernis, adhésifs, découpants, caoutchoucs (...)** : en 1973, sur les 14 % de trichloroéthylène ne servant pas au dégraissage des métaux en France, environ 3,5 % étaient utilisés dans l'industrie du caoutchouc, 2,5 % dans celle des produits d'entretien, 1,5 % dans celle des peintures et vernis, 1,5 % pour le dégraissage des textiles et 1,5 % pour des extractions d'huiles. Un faible pourcentage se retrouvait dans le secteur des adhésifs (<0,5 %). Les 3 % restant concernaient l'industrie chimique (synthèse de composés chlorés) et l'agriculture pour la destruction des insectes nuisant aux grains [69] ;
- **produit de nettoyage des feutres dans l'industrie du carton** de 1950 à 1975 voire plus [70].

Le tableau 7 donne une idée de l'évolution des utilisations du trichloroéthylène en Europe de l'Ouest entre 1980 et 1990.

TABLEAU 7 UTILISATION DU TRICHLOROÉTHYLÈNE EN EUROPE DE L'OUEST (EN MILLIERS DE TONNES) [27]			
Année	Dégraissage vapeur de métal	Dégraissage à froid de métal	Autres utilisations
1980	164	25	26
1984	137	10	23
1987	124	10	16
1990	120	10	5

Le tableau 8 détaille les secteurs d'utilisation du trichloroéthylène en France en 1973, ainsi que les tonnages concernés dans ces divers secteurs.

TABLEAU 8		RÉPARTITION DU TRICHLOROÉTHYLÈNE UTILISÉ EN FRANCE EN 1973 [69]
Secteur	Tonnage	
Dégraissage métallique	65 000 t	
Caoutchouc	2 500 t	
Divers	2 300 t	
Produits d'entretien	2 000 t	
Nettoyage à sec	1 000 t	
Peintures et vernis	1 000 t	
Extraction d'huiles	1 000 t	
Adhésifs	200 t	
Tonnage total	75 000 t	

Suite à son classement dans le groupe 2A du Circ en 1995, l'utilisation du trichloroéthylène est en constante régression.

On estime qu'en 2004, la consommation globale de trichloroéthylène en France était de 4 350 tonnes [4].

D'après l'enquête Sumer 2003, environ 0,9 % de la population de salariés couverte par l'enquête était exposé au trichloroéthylène en 2003 en France.

## 3.2 MATRICE EMPLOIS-EXPOSITIONS AU TRICHLOROÉTHYLÈNE

### 3.2.1 Expositions professionnelles au trichloroéthylène

#### • Secteurs d'activité

Les activités qui peuvent ou ont pu exposer au trichloroéthylène sont :

- **la médecine** au début du XX<sup>e</sup> siècle, et ce jusque dans les années 1960-1970 dans certains secteurs (obstétrique) ;

- l'agriculture, jusque dans les années 1970 (fumigant des grains, solvant de certains pesticides) ;
- **la chimie** pour la synthèse de composés chlorés ;
- dans les années 1950-1969, les industries où des phases d'extraction sont nécessaires (**industrie des huiles alimentaires, des huiles essentielles, des produits pharmaceutiques...**) ;
- des années 1950 à 2007, **la métallurgie et le travail des métaux**, en particulier pour les opérations de décolletage ;
- des années 1950 aux années 1995 en **confection ou en pressing**, pour le dégraissage manuel des textiles ;
- le trichloroéthylène étant un très bon solvant de nombreuses résines, tous les secteurs utilisant des résines solubles dans le trichloroéthylène, à savoir certaines peintures, encres, adhésifs, caoutchoucs, plastiques (...) peuvent ou ont pu être consommateurs de ce solvant comme produit de nettoyage.

#### • Professions

Les professions qui peuvent ou ont pu exposer au trichloroéthylène sont les professions qui l'utilisent :

- comme matière première ou intermédiaire de synthèse en chimie (chimistes, techniciens, conducteurs d'appareils...);
- comme produit de dégraissage ou de nettoyage (textiles, métaux...);
- pour le nettoyage de leur matériel ou de leurs machines.

### 3.2.2 Intensité d'exposition au trichloroéthylène

Le tableau 9 présente des tâches typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle au trichloroéthylène.

TABLEAU 9

## EXEMPLES DE POSTES DE TRAVAIL OU TÂCHES SELON L'INTENSITÉ D'EXPOSITION AU TRICHLOROÉTHYLÈNE

Intensité	Échelle quantitative	Postes de travail ou tâches
1	5-25 ppm 27-135 mg/m <sup>3</sup>	1950-1969 : chirurgiens, vétérinaires (anesthésies) 1995-2007 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux 1995-2007 : dégraisseurs, détacheurs de textiles à la main 1995-2007 : employés dans l'industrie du cuir (postes de collage)
2	26-50 ppm 140-270 mg/m <sup>3</sup>	À partir de 1950 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1950-1984 : divers postes en ambiance de blanchisserie/pressing 1950-1984 : soudeurs en général 1950-1994 : ajusteurs électriciens, électroniciens (hors bâtiments) 1950-1994 : lamineurs, tréfileurs, employés aux traitements thermiques des métaux 1950-1994 : tôliers, chaudronniers en général 1950-1994 : employés dans l'industrie du cuir 1950-1994 : ébénistes 1950-1994 : employés dans la mise en œuvre des caoutchoucs et dans l'industrie du pneumatique 1950-2007 : employés dans la mise en œuvre des matières plastiques 1950-2007 : mécaniciens de machines en général 1970-1994 : dégraisseurs, détacheurs de textile à la main 1970-1994 : plombiers-tuyauteurs 1970-2007 : tôliers en carrosserie 1970-2007 : imprimeurs en général 1970-2007 : peintres sur métaux 1985-1994 : outilleurs en général 1985-1994 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux 1985-2007 : mécaniciens de véhicules à moteur 1995-2007 : bobineurs (électricité)
3	51-100 ppm 275-540 mg/m <sup>3</sup>  VME: 75 ppm ou 405 mg/m <sup>3</sup>	À partir de 1950 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1950-1969 : tôliers en carrosserie 1950-1969 : imprimeurs en général 1950-1969 : plombiers-tuyauteurs 1950-1969 : peintres sur métaux 1950-1969 : dégraisseurs, détacheurs de textile à la main 1950-1984 : mécaniciens de véhicules à moteur 1950-1984 : outilleurs en général 1970-1984 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux 1970-1994 : bobineurs (électricité)
4	>100 ppm >540 mg/m <sup>3</sup>	1950-1969 : chimistes, conducteurs d'appareils, agents de maîtrise, pour la synthèse des huiles essentielles et pour la récupération de matières non métalliques recyclables 1950-1969 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux 1950-1969 : bobineurs (électricité)

## 4. Matrice emplois-expositions au perchloroéthylène

### 4.1 LE PERCHLOROÉTHYLÈNE

Pour les généralités, se reporter aux références bibliographiques [1,2,27,61].

#### 4.1.1 Définition

Tétrachloroéthylène, perchloroéthylène, tétrachloroéthène.

Numéro CAS : 127-18-4.

Numéro EINECS : 204-825-9.

Formule :  $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ .

#### 4.1.2 Propriétés physiques et chimiques

Masse molaire : 165,83 (en g/mole).

Température d'ébullition : 121 °C à la pression atmosphérique.

Facteur de conversion : 1 ppm = 6,7 mg/m<sup>3</sup>.

#### 4.1.3 Risques pour la santé et réglementation

Il a été classé dans le groupe 3 par le Circ en 1987 [62] et réévalué en 1995 [27], date à laquelle il est passé dans le groupe 2A.

Au niveau européen, son classement CMR est : cancérigène catégorie 3 (1998).

Le tableau 10 donne les valeurs limites d'exposition professionnelle au perchloroéthylène dans divers pays.

TABLEAU 10		VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AU PERCHLOROÉTHYLÈNE [27]	
Pays	Année	VME mg/m <sup>3</sup>	VLE mg/m <sup>3</sup>
Allemagne	1993	345	
Canada	1987	335	420 (5 min)
Finlande	1993	335	520
France	1993	335	
USA ACGIH	1994	170	685
USA OSHA	1994	678	

Le perchloroéthylène est concerné par les tableaux RG 3, RG 12 et RA 21 des maladies professionnelles :

- **tableau RG 3** : " Intoxication professionnelle par le tétrachloroéthane " (intermédiaire de synthèse du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène) ;
- **tableaux RG 12 et RA 21** : " Affections professionnelles provoquées par les hydrocarbures aliphatiques halogénés énumérés ci-après : dichlorométhane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, 1,1,1-trichloroéthane, trichlorométhane... ".

#### 4.1.4 Production

Plusieurs méthodes sont utilisées ; nous n'en citerons que quelques unes :

- la chloration ou l'oxychloration du 1,2-dichloroéthane peut donner préférentiellement le perchloroéthylène ;
- le craquage d'un mélange de tétrachlorométhane et de pentachloroéthane, réaction qui donne également du trichloroéthylène ;
- la chloration de résidus chlorés contenant de 1 à 3 atomes de carbone, ces résidus provenant de diverses fabrications (solvants chlorés, oxyde de propylène, chlorure de vinyle...) donne simultanément le perchloroéthylène, le tétrachlorure de carbone et du chlorure d'hydrogène qui sont séparés ensuite par distillation. Ce procédé est utilisé par Solvay à Tavaux et par Arkéma à Saint-Auban.

#### 4.1.5 Historique des utilisations

Découvert en 1821, il fut produit industriellement au début du XX<sup>e</sup> siècle.

- Sa principale utilisation est connue pour être le **nettoyage à sec des vêtements**, car il n'attaque pas les couleurs [64]. Cependant, ce n'est que vers 1950-1955 que cette utilisation s'est réellement développée. Il semblerait en effet qu'avant-guerre on utilisait principalement un mélange de solvant naphta et de trichloroéthylène et dans une moindre mesure du perchloroéthylène ou du tétrachlorure de carbone [67]. Pendant la guerre se développa l'utilisation de benzol 90/100. Il semble donc qu'en 1948 l'utilisation de perchloroéthylène en tant que solvant de nettoyage à sec n'était pas effective. Il remplaça progressivement le tétrachlorure de carbone, ce dernier étant supprimé dans les années 1945-1950 à cause de sa toxicité et de son caractère corrosif face au matériel [27].

Le tableau 11 résume l'historique des solvants utilisés pour le dégraissage à sec des vêtements depuis 1920, aux États-Unis.

TABLEAU 11		SOLVANTS UTILISÉS POUR LE DÉGRAISSAGE À SEC DES VÊTEMENTS DEPUIS 1920, AUX USA [27]		
Solvant	1920-1950	1950-1980	1980-2007	
Pétroliers	X			
Tétrachlorure de carbone	X			
Trichloroéthylène	X			
Perchloroéthylène		X	X	
Chlorofluorocarbones		X		

- D'autre part, bien qu'étant un bon solvant des graisses, cires, résines (...), le perchloroéthylène était peu utilisé dans ce sens car trop long à évaporer.

- En 1974, les principales utilisations du perchloroéthylène restaient les mêmes avec le nettoyage à sec des vêtements et les opérations de **dégraissage des métaux** [66]. Cependant, son utilisation pour le dégraissage des métaux a diminué dans un premier temps dans les années 1970-1975, pour être, comme le trichloroéthylène, en partie remplacé par le 1,1,1-trichloroéthane; son utilisation a repris ensuite dans les années 1990-1995 [68].
- En 1988, la production de perchloroéthylène atteignait son maximum dans plusieurs pays (France, USA, Japon) pour ensuite décliner. En 1990, le nettoyage à sec consommait environ 53 % de la demande mondiale en perchloroéthylène, environ 23 % étaient utilisés comme intermédiaire dans la chimie des fréons, 13 % pour le dégraissage des métaux et 11 % pour d'autres utilisations [27]. En Europe, le perchloroéthylène représentait environ 90 % des solvants utilisés dans le nettoyage à sec, les 10 % restants étant des fréons.
- Dans les années 1980 s'ajoutait à ces utilisations celle **d'intermédiaire dans la synthèse des fréons** [71].

Le tableau 12 établit un bilan des secteurs d'utilisation du perchloroéthylène en Europe de l'Ouest, de 1980 à 1990.

TABLEAU 12 CONSUMMATION DE PERCHLOROÉTHYLÈNE PAR SECTEURS, EN EUROPE DE L'OUEST, EN MILLIERS DE TONNES [27]						
Année	Tonnage total utilisé	Nettoyage à sec	Dégraissage vapeur de métal	Dégraissage à froid de métal	Chimie	Autres utilisations
1980	285	150	71	10	34	20
1984	250	133	61	5	36	15
1987	257	122	50	5	65	15
1990	235	115	45	5	60	10

On estime qu'en 2004, la consommation globale de perchloroéthylène en France était de 11 000 tonnes [4].

D'après l'enquête Sumer 2003, environ 0,3 % de la population de salariés couverte par l'enquête était exposé au perchloroéthylène en 2003 en France.

- **la métallurgie et le travail des métaux**, en particulier pour les opérations de décolletage, des années 1950 à 2007;
- en **confection ou en pressing**, pour le dégraissage manuel ou en machine des textiles, des années 1950 à 2007.

#### • Professions

Les professions qui peuvent ou ont pu exposer au perchloroéthylène sont les professions qui l'utilisent :

- comme matière première ou intermédiaire de synthèse en chimie (chimistes, techniciens, conducteurs d'appareils...);
- comme produit de dégraissage des textiles;
- comme produit de dégraissage des métaux;
- pour le nettoyage de leur matériel ou de leurs machines.

## 4.2 MATRICE EMPLOIS-EXPOSITIONS AU PERCHLOROÉTHYLÈNE

### 4.2.1 Expositions professionnelles au perchloroéthylène

#### • Secteurs d'activité

Les activités qui peuvent ou ont pu exposer au perchloroéthylène sont :

- l'agriculture, jusque dans les années 1970 (fumigant des grains);
- **la chimie** pour la synthèse de composés chlorés;

### 4.2.2 Intensité d'exposition au perchloroéthylène

Le tableau 13 présente des tâches typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle au perchloroéthylène.

TABLEAU 13

## EXEMPLES DE POSTES DE TRAVAIL OU TÂCHES SELON L'INTENSITÉ D'EXPOSITION AU PERCHLOROÉTHYLÈNE

Intensité	Échelle quantitative	Postes de travail ou tâches
1	5-25 ppm 34-168 mg/m <sup>3</sup>	1985-2007 : divers postes en ambiance de blanchisserie/pressing 1985-2007 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux 1995-2007 : conducteurs de machines à dégraisser les textiles 1995-2007 : dégraisseurs, détacheurs de textiles à la main
2	26-50 ppm 174-335 mg/m <sup>3</sup>  VME : 50 ppm ou 335 mg/m <sup>3</sup>	À partir de 1950 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1950-2007 : employés dans la mise en œuvre des matières plastiques 1950-2007 : mécaniciens de machines pour les secteurs spécifiques de la chimie 1970-1984 : divers postes en ambiance de blanchisserie/pressing 1970-1984 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux 1970-1994 : dégraisseurs, détacheurs de textiles à la main 1970-1994 : mécaniciens de machines pour les secteurs spécifiques du travail des métaux 1970-1994 : bobineurs (électricité) 1985-1994 : conducteurs de machines à dégraisser les textiles
3	51-100 ppm 342-670 mg/m <sup>3</sup>	À partir de 1950 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1950-1969 : bobineurs (électricité) 1950-1969 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux 1950-1969 : mécaniciens de machines pour les secteurs spécifiques du travail des métaux 1950-1969 : dégraisseurs, détacheurs de textiles à la main 1950-1969 : divers postes en ambiance de blanchisserie/pressing 1970-1984 : conducteurs de machines à dégraisser les textiles
4	>100 ppm >670 mg/m <sup>3</sup>	1950-1984 : chimistes et assimilés pour la récupération de matières non métalliques recyclables 1950-1969 : conducteurs de machines à dégraisser les textiles

## 5. Matrice emplois-expositions au chlorure de méthylène

### 5.1 LE CHLORURE DE MÉTHYLÈNE

Pour les généralités, se reporter aux références bibliographiques [1,2,27,34,50,61].

#### 5.1.1 Définition

Dichlorométhane, chlorure de méthylène.

Numéro CAS : 75-09-2.

Numéro EINECS : 200-838-9.

Formule :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### 5.1.2 Propriétés physiques et chimiques

Masse molaire : 84,93 (en g/mole).

Température d'ébullition : 40 °C à la pression atmosphérique.

Facteur de conversion : 1 ppm = 3,5 mg/m<sup>3</sup>.

#### 5.1.3 Risques pour la santé et réglementation

Il a été classé dans le groupe 2B par le Circ en 1987 [62] puis lors d'une réévaluation en 1999 [51].

Au niveau européen, son classement CMR est : cancérigène catégorie 3 depuis 1994. Cependant, une directive européenne relative aux limitations d'emploi est en préparation pour cette substance, en raison de cas d'intoxications accidentelles qui ont été rapportés chez des travailleurs. Le chlorure de méthylène est en effet particulièrement narcotique et, suite à l'inhalation de fortes concentrations, provoque des signes ébrio-narcotiques pouvant conduire au coma en cas d'exposition massive.

En 1995, la VME est passée en France de 360 à 180 mg/m<sup>3</sup> et la VLE de 1 800 à 350 mg/m<sup>3</sup>.

Le tableau 14 donne les valeurs limites d'exposition professionnelle au chlorure de méthylène dans divers pays.

Le chlorure de méthylène est concerné par les tableaux RG 12 et RA 21 des maladies professionnelles :

- **tableaux RG 12 et RA 21** : "Affections professionnelles provoquées par les hydrocarbures aliphatiques halogénés énumérés ci-après : dichlorométhane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, 1,1,1-trichloroéthane, trichlorométhane...".

TABLEAU 14

ÉVOLUTION DES VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AU CHLORURE DE MÉTHYLÈNE DANS CERTAINS PAYS [50,51]

Pays	Année	VME mg/m <sup>3</sup>	VLE mg/m <sup>3</sup>
RDA	1979	500	1 500
RFA	1985	360	
Allemagne	1998	350	
Danemark	1991	175	
Finlande	1981	350	525
	1998	350	870
France	1985	360	1 800
	1995	180	350
Suède	1984	250	500
	1991	120	250
USA ACGIH	1985	350	1 740
	1997	174	
USA OSHA	1985	1 750	7 000
	1997	87	435

#### 5.1.4 Production

Il est couramment produit :

- à partir de méthanol, par réaction avec du chlorure d'hydrogène, pour obtenir du chlorure de méthyle qui est ensuite chloré pour donner du dichlorométhane, du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone. Les unités les plus récentes utilisent ce procédé (Arkéma à Lavéra) ;
- par chloration directe du méthane qui conduit à un mélange des quatre chlorométhanés et de chlorure d'hydrogène. Ce dernier est éliminé par dissolution dans l'eau et les chlorométhanés sont séparés par distillation ; ce procédé est utilisé par Solvay à Tavaux.

#### 5.1.5 Historique des utilisations

Découvert en 1840, il fut produit industriellement dans les années 1930.

- En 1948, il était utilisé en France en particulier comme **solvant du triacétate de cellulose**, comme anesthésique et comme liquide frigorigène [72].
- En 1956, "il trouve son principal emploi industriel **comme solvant léger des graisses, du caoutchouc, de l'acétate de cellulose**. En mélange avec l'alcool, il constitue un excellent solvant des méthylcelluloses. Il sert également dans l'industrie du froid et comme décapant, mélangé à 12 % de benzène" [64]. Il était particulièrement utilisé pour les extractions à basse température, par exemple des huiles essentielles et des graisses comestibles, qui sont altérées par la chaleur [73].

- Son utilisation s'est ensuite élargie à beaucoup de domaines pour, dans les années 1970, s'étendre aux secteurs suivants :
  - **décapant** de supports peints ou vernis ;
  - **solvant de dégraissage** (en particulier pour les moteurs des engins de transport et dans les industries du chemin de fer et de l'aviation) ;
  - **agent d'extraction** dans l'industrie alimentaire (cacao, beurre, caféine...). Son utilisation dans l'industrie du café décaféiné a été arrêtée en France dans le début des années 2000 [74] ;
  - **solvant des esters cellulosiques** (di ou tri acétate de cellulose) dans la fabrication de films photographiques ou cinématographiques et de fibres textiles (rayonne à l'acétate) ; ces utilisations ne semblaient déjà plus exister en 1994 en France ;
  - composant des extincteurs ;
  - fumigant contre les insectes (jusque dans les années 1970) ;
  - **solvant dans l'industrie chimique et pharmaceutique** (extraction, enrobage de comprimés, solvant d'éluion en chromatographie...);
  - agent démoulant en fonderie [75].
- En 1976, l'utilisation du chlorure de méthylène aux USA était de 44 % comme décapant, 25 % comme dégraissant, 19 % comme propulseur d'aérosols, 12 % dans d'autres applications. Dans les années 1970, les décapants les plus fréquemment utilisés étaient à base de chlorure de méthylène [34].
- Dans les années 1980, ses domaines d'application s'élargissaient encore [50] :
  - **en électronique** comme solvant de nettoyage et décapant (stripper) ;
  - en remplacement des CFC, dans les aérosols pour produits cosmétiques, bombes de peintures, insecticides ou comme agent d'expansion des mousses polyuréthanes ;
  - comme **agent de nettoyage lors de la mise en œuvre de résines polyester** en raison de sa faible inflammabilité, comparée à celle de l'acétone couramment utilisée dans ce secteur.
- La diminution de la VME du chlorure de méthylène en 1995 (§ 5.1.3) fut un tournant pour l'utilisation de ce solvant, amorcé dès les années 1990. À partir de cette période, le chlorure de méthylène a été de moins en moins utilisé dans un certain nombre de secteurs, voire totalement délaissé. Cela semblait être le cas pour son utilisation en tant qu'agent d'extraction dans l'industrie alimentaire, dans la fabrication de films photographiques et fibres à base d'acétate de cellulose. En revanche, il est resté encore utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la chimie [51]. On peut cependant constater que, même si son utilisation dans les formules de décapants pour le secteur "grand public" a fortement diminué, elle est restée largement présente au niveau des produits pour les professionnels.
- Fin 2004, il représentait encore 46 % de la consommation globale de solvants chlorés en France dont 94 % pour la formulation de produits solvantés, principalement pour la formulation de décapants [4].

Le tableau 15 fait apparaître les principaux secteurs d'utilisation de chlorure de méthylène aux États-Unis en 1986 et 1995.

TABLEAU 15		RÉPARTITION DES UTILISATIONS DU CHLORURE DE MÉTHYLÈNE (EN POURCENTAGE) AUX ÉTATS-UNIS EN 1986 ET 1995 [51]	
		1986	1995
Utilisation			
Décapant	23	40	
Aérosol	20	-	
Industrie chimique	20	10	
Exportation	10	-	
Industrie pharmaceutique	-	6	
Dégraissage de métaux	8	13	
Électronique	7	3	
Agent de gonflement des mousses PU	5	6	
Autres*	7	22	

\* Y compris : pesticides, industrie alimentaire, synthèse de fibres artificielles et films, peintures et revêtements, aérosols (pour 1995).

On estime qu'en 2004, la consommation globale de chlorure de méthylène en France était de 13 340 tonnes [4].

D'après l'enquête Sumer 2003, environ 0,5 % de la population de salariés couverte par l'enquête était exposé au chlorure de méthylène en 2003 en France.

## 5.2 MATRICE EMPLOIS-EXPOSITIONS AU CHLORURE DE MÉTHYLÈNE

### 5.2.1 Expositions professionnelles au chlorure de méthylène

#### • Secteurs d'activité

Les activités qui peuvent ou ont pu exposer au chlorure de méthylène sont :

- **l'industrie des esters cellulosiques** (fibres de rayones ou de viscose, films photographiques ou cinématographiques) jusque dans les années 1990 ;
- l'agriculture jusque dans les années 1970 (fumigant contre les insectes, solvant de certains pesticides) ;
- **l'industrie chimique** pour la synthèse de composés chlorés et comme agent de laboratoire (extraction, chromatographie...);
- des années 1950 aux années 2000, les industries où des phases d'extraction au solvant sont nécessaires (**industries des huiles alimentaires, du café décaféiné, des huiles essentielles, des produits pharmaceutiques...**) ;
- de 1950 à 2007, **la métallurgie** pour le dégraissage et le décapage des métaux ;
- de 1950 à 2007, **l'industrie du bois** lors de phases de décapage ;
- **l'électronique** dans la fabrication des circuits imprimés ;
- le chlorure de méthylène étant un très bon solvant de nombreuses résines, tous les secteurs utilisant des résines solubles dans le chlorure de méthylène (peintures, encres, adhésifs, caoutchoucs, plastiques) peuvent être consommateurs de ce solvant, soit pour nettoyer soit pour décapier, en particulier **l'industrie de la chaussure et celle de la mise en œuvre des matières plastiques**.

• **Professions**

Les professions qui peuvent ou ont pu exposer au chlorure de méthylène sont les professions qui l'utilisent :

- comme matière première, intermédiaire de synthèse ou produit de laboratoire en chimie (chimistes, techniciens, conducteurs d'appareils...);
- comme produit de dégraissage ou de décapage des métaux ou du bois;
- pour le nettoyage de leur matériel lors de la mise en œuvre de résines polyesters par exemple;

- comme produit de nettoyage dans l'industrie du cuir;
- dans le bâtiment pour le décollage des revêtements de sol.

### 5.2.2 Intensité d'exposition au chlorure de méthylène

Le tableau 16 présente des tâches typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle au chlorure de méthylène.

TABLEAU 16 EXEMPLES DE POSTES DE TRAVAIL OU TÂCHES SELON L'INTENSITÉ D'EXPOSITION AU CHLORURE DE MÉTHYLÈNE		
Intensité	Échelle quantitative	Postes de travail ou tâches
1	5-25 ppm 18-88 mg/m <sup>3</sup>	1985-1994 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux quel que soit le secteur (hors aviation) 1995-2007 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux dans l'aviation 1995-2007 : employés dans l'industrie du cuir (postes de collage)
2	26-50 ppm 91-175 mg/m <sup>3</sup>  VME: 50 ppm ou 175 mg/m <sup>3</sup>	À partir de 1950 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1950-2007 : employés dans la mise en œuvre des matières plastiques 1970-1984 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux quel que soit le secteur (hors aviation) 1970-1994 : employés dans l'industrie du cuir (postes de collage) 1970-2007 : décapeurs de bois (ébénistes, ...) 1970-2007 : tôliers en carrosserie 1985-1994 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux dans l'aviation 1985-2007 : biologistes et assimilés 1995-2007 : électroniciens pour les secteurs spécifiques 1995-2007 : bobineurs (électricité) 1995-2007 : peintres sur métaux 1995-2007 : carreleurs de carreaux synthétiques 1995-2007 : employés dans la mise en œuvre de résines polyester
3	51-100 ppm 179-350 mg/m <sup>3</sup>	À partir de 1950 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1950-1969 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux quel que soit le secteur (hors aviation) 1950-1969 : employés dans l'industrie du cuir (postes de collage) 1950-1969 : décapeurs de bois (ébénistes...) 1950-1969 : tôliers en carrosserie 1950-1994 : peintres sur métaux 1950-1994 : employés dans la mise en œuvre de résines polyester 1970-1984 : biologistes et assimilés 1970-1984 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux dans l'aviation 1970-1994 : carreleurs de carreaux synthétiques 1970-1994 : électroniciens pour les secteurs spécifiques 1970-1994 : bobineurs (électricité)
4	>100 ppm >350 mg/m <sup>3</sup>	1950-1969 : chimistes et assimilés (fabrication de produits pharmaceutiques, d'huiles essentielles, de fibres artificielles et récupération de matières non métalliques recyclables) 1950-1969 : biologistes et assimilés 1950-1969 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux dans l'aviation 1950-1969 : électroniciens pour les secteurs spécifiques 1950-1969 : bobineurs (électricité) 1950-1969 : carreleurs de carreaux synthétiques

# 6. Matrice emplois-expositions au tétrachlorure de carbone

## 6.1 LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE

Pour les généralités, se reporter aux références bibliographiques [1,2,34,51,61,62,76].

### 6.1.1 Définition

Tétrachlorure de carbone, tétrachlorométhane, perchlorométhane.

Numéro CAS : 56-23-5.

Numéro EINECS : 200-262-8.

Formule :  $CCl_4$ .

### 6.1.2 Propriétés physiques et chimiques

Masse molaire : 153,82 (en g/mole).

Température d'ébullition : 76,8 °C à la pression atmosphérique.

Facteur de conversion : 1 ppm = 6 mg/m<sup>3</sup>.

### 6.1.3 Risques pour la santé et réglementation

Il a été classé dans le groupe 2B par le Circ en 1987 [62] puis lors d'une réévaluation en 1999 [51].

Au niveau européen, son classement CMR est : cancérigène catégorie 3 (1994). Dès 1976, le NIOSH avait fixé une valeur limite d'exposition sur 8 heures de travail à 12 mg/m<sup>3</sup>. Sa VME est, en France, de 12 mg/m<sup>3</sup> et sa VLE de 60 mg/m<sup>3</sup> depuis 1987.

Le tableau 17 donne les valeurs limites d'exposition professionnelle au tétrachlorure de carbone dans divers pays.

TABLEAU 17		
VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AU TÉTRACHLORURE DE CARBONE		
Pays	VME mg/m <sup>3</sup>	VLE mg/m <sup>3</sup>
Allemagne	65	
France	12	60
USA ACGIH	30	60

Le tétrachlorure de carbone est concerné par les tableaux RG 11 et RA 9 des maladies professionnelles :

- **tableaux RG 11 et RA 9** : "Intoxication professionnelle par le tétrachlorure de carbone".

**Depuis 1995, suite à plusieurs amendements du protocole de Montréal, la production et l'utilisation du tétrachlorure de carbone dans l'Union européenne ne sont plus autorisées (sauf autorisation spécifique et réglementée).**

### 6.1.4 Production

Il est obtenu :

- par chloration du méthane ou du chlorométhane par voie photochimique, catalytique ou thermique, cette dernière étant la plus utilisée ;
- par perchloration d'hydrocarbures de C1 à C3 ou de leurs dérivés chlorés. Dans ce procédé, du perchloroéthylène est également formé.

### 6.1.5 Historique des utilisations

- Produit industriellement depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle, il a été beaucoup utilisé comme produit de nettoyage à sec des vêtements et dans certaines compositions d'extincteurs car il est ininflammable.
- En 1956, son utilisation s'est étendue : solvant des caoutchoucs, utilisation dans les extincteurs, les insecticides. Cependant, ses effets toxiques étaient déjà connus (diverses intoxications dont une collective suite à l'utilisation de produits cosmétiques contenant 1,5 % de tétrachlorure de carbone à Helsinki en 1948). Dès 1951, il fut interdit d'utilisation dans les produits cosmétiques en France et "il est indispensable de limiter l'emploi du tétrachlorure de carbone aux cas où il est absolument irremplaçable et de lui substituer d'autres produits moins toxiques" [64]. Alors que sa production augmentait, il était donc de moins en moins utilisé dans les secteurs autres que la synthèse de produits chimiques, comme le dégraissage, le nettoyage à sec et l'extraction. Son utilisation pour les extincteurs a été interdite en France en 1960 (danger d'intoxication lorsqu'il est porté à haute température) [77] et paraissait obsolète en 1974 aux USA [66]. En 1957, 56 % du tétrachlorure de carbone produit aux USA servait à la synthèse de fréons [73].
- En 1975, ce chiffre s'élevait à 91 % aux USA et en Europe ; les 9 % restant avaient des utilisations variées comme fumigant pour les stocks de grains et désinfectant des sols, formulation et synthèse de pesticides, formulation d'additifs pour le pétrole et comme solvant (détachant textile mais il fut interdit en 1970 pour cette utilisation aux USA, ainsi que pour son utilisation comme vermifuge chez l'homme). En 1976, le NIOSH recommandait de contrôler l'exposition au tétrachlorure de carbone pour que les employés en utilisant ne soient exposés à aucun moment à plus de 10 ppm et la valeur moyenne d'exposition pour une journée de travail a été fixée à 2 ppm [34].
- Entre 1970 et 1985 il semblait encore être utilisé dans l'agriculture en France puisque 81 cas d'intoxications au tétrachlorure de carbone étaient recensés sur cette période (sur un total de 648 intoxications recensées) [78]. Il était mentionné dans les insecticides gazeux en 1980 soit à l'état pur en raison de ses propriétés insecticides soit comme solvant de divers insecticides (tout comme le trichloroéthylène ou le perchloroéthylène) [77]. Il a été interdit d'utilisation comme fumigant au Canada en 1984.

- Jusqu'au milieu des années 1990, il était employé aux USA comme produit intermédiaire dans l'industrie chimique (synthèse de fréons), comme fumigant dans l'agriculture, comme solvant dans l'industrie des semi-conducteurs, des graisses et des huiles, du caoutchouc et en recherche comme réactif de laboratoire. Selon plusieurs bases de données, on estime que les expositions au tétrachlorure de carbone jusqu'à cette période se retrouvent principalement dans l'industrie chimique, les laboratoires et lors de tâches de dégraissage [51].
- Son utilisation étant interdite dans l'Union européenne depuis 1995 (sauf autorisation spécifique et réglementée), depuis cette date, on a donc considéré que l'exposition professionnelle en France était inférieure aux limites définies pour la matrice.

- jusque dans les années 1960 en **confection ou en pressing**, pour le dégraissage manuel des textiles;
- jusque dans les années 1970 dans l'industrie du **caoutchouc**;
- jusqu'en 1960, dans les extincteurs (utilisation interdite depuis cette date).

#### • Professions

Depuis les années 1990, on peut estimer que très peu de professions sont encore potentiellement exposées et ce, à une valeur moyenne inférieure aux limites de la matrice.

Auparavant, ont pu être exposées les personnes qui l'utilisaient :

- comme matière première, intermédiaire de synthèse en chimie ou solvant d'extraction (chimistes, techniciens, conducteurs d'appareils...);
- en biologie;
- comme produit de dégraissage des textiles.

## 6.2 MATRICE EMPLOIS-EXPOSITIONS AU TÉTRACHLORURE DE CARBONE

### 6.2.1 Expositions professionnelles au tétrachlorure de carbone

#### • Secteurs d'activité

Les activités qui ont pu exposer au tétrachlorure de carbone sont :

- l'agriculture, jusque dans les années 1980 (fumigant des grains, solvant de certains pesticides);
- **la biologie**;
- **la chimie** pour la synthèse de composés chlorés et les phases d'extraction;
- jusque dans les années 1960, les industries où des phases d'extraction sont nécessaires (**industries des huiles alimentaires, des huiles essentielles, des produits pharmaceutiques...**);

### 6.2.2 Intensité d'exposition au tétrachlorure de carbone

L'insuffisance de données chiffrées n'a pas permis d'établir une évaluation quantitative de l'exposition au tétrachlorure de carbone. Des catégories semi-quantitatives (très faible, faible, moyen, fort) ont été évaluées par rapport à des tâches spécifiques. On peut toutefois considérer qu'une intensité est forte si elle est supérieure à la VME et très faible en dessous du quart de la VME.

Le tableau 18 présente des tâches typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle au tétrachlorure de carbone.

TABLEAU 18		EXEMPLES DE POSTES DE TRAVAIL OU TÂCHES TYPIQUES DES CATÉGORIES D'INTENSITÉ D'EXPOSITION AU TÉTRACHLORURE DE CARBONE
Intensité	Postes de travail ou tâches	
1 Très faible	1970-1994 : agents de maîtrise dans la synthèse de produits chimiques organiques de base	
2 Faible	De 1950 à 1994 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1950-1969 : divers postes en ambiance de blanchisserie/pressing 1950-1969 : employés dans la mise en œuvre des caoutchoucs et dans l'industrie des pneumatiques 1970-1994 : biologistes et assimilés	
3 Moyen	De 1950 à 1994 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1950-1969 : biologistes et assimilés	
4 Fort	1950-1969 : chimistes et assimilés dans la fabrication d'huiles essentielles	

## 7. Matrice emplois-expositions au chloroforme

### 7.1 LE CHLOROFORME

Pour les généralités, se reporter aux références bibliographiques [34,61-63,79].

#### 7.1.1 Définition

Trichlorométhane, chloroforme.

Numéro CAS : 67-66-3.

Numéro EINECS : 200-663-8.

Formule :  $\text{CHCl}_3$ .

#### 7.1.2 Propriétés physiques et chimiques

Masse molaire : 119,4 (en g/mole).

Température d'ébullition : 61,3 °C à la pression atmosphérique.

Facteur de conversion : 1 ppm = 5 mg/m<sup>3</sup>.

#### 7.1.3 Risques pour la santé et réglementation

Il a été classé dans le groupe 2B par le Circ en 1987 [62] puis lors d'une réévaluation en 1999 [63].

Au niveau européen, son classement CMR est : cancérigène catégorie 3 depuis 1994. En 2006, sa VME est passée en France de 25 à 10 mg/m<sup>3</sup>.

Le tableau 19 donne les valeurs limites d'exposition professionnelle au chloroforme dans divers pays.

TABLEAU 19			
VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AU CHLOROFORME			
Pays	Année	VME mg/m <sup>3</sup>	VLE mg/m <sup>3</sup>
Allemagne		2,5	
France	1987	25	250
	2006	10	250
USA ACGIH		50	

Le chloroforme est concerné par les tableaux RG 12 et RA 21 des maladies professionnelles :

- **tableaux RG 12 et RA 21** : "Affections professionnelles provoquées par les hydrocarbures aliphatiques halogénés énumérés ci-après : dichlorométhane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, 1,1,1-trichloroéthane, trichlorométhane...".

#### 7.1.4 Production

Il peut être produit :

- par chloration directe du méthane ; on obtient alors un mélange des quatre chlorométhanés et de chlorure d'hydrogène ; ces différents composés sont ensuite séparés. Ce procédé est utilisé par Solvay dans son usine de Tavaux ;
- par hydrochloration du méthanol ; c'est cette technique qui est utilisée par Arkéma à Lavéra. La production française de chloroforme était en 2005 de 90 kt/an [79].

#### 7.1.5 Historique des utilisations

- Le chloroforme fut découvert en 1831 mais ses propriétés anesthésiantes ne furent mises à jour qu'en 1847. À partir de là, ses utilisations comme **anesthésiant** (respiratoire) et dans les **préparations pharmaceutiques** se répandirent rapidement et il devint le concurrent de l'éther. En 1948 il était utilisé en France comme dissolvant et en médecine comme anesthésiant, mais sa toxicité pour cet emploi était déjà connue [72]. Il fut largement utilisé dans ce sens jusque dans les années 1950-1960 ; cependant sa toxicité (au niveau du foie et du cœur) en a limité l'utilisation et en 1964, seulement 10 % du chloroforme avait une telle utilisation aux USA. En France, on estimait que le chloroforme avait des propriétés anesthésiantes 3 à 4 fois plus puissantes que l'éther mais qu'il était 3 à 4 fois plus toxique, ce qui fait qu'il a été progressivement abandonné [65]. On peut donc estimer qu'en 1960 il n'était plus utilisé dans ce sens en France. En 1956, ses principales utilisations étaient : anesthésique général, solvant des graisses, huiles, cires, résines, caoutchoucs, extraction des alcaloïdes, nettoyage des tissus [64].
- En 1974, le NIOSH estimait que les travailleurs américains les plus exposés au chloroforme étaient ceux travaillant dans les hôpitaux et dans les secteurs de conservation de produits biologiques. En 1976, la FDA recensait environ 1 900 médicaments contenant du chloroforme (interdiction de l'utiliser dans les médicaments pour l'homme aux USA en 1976). Cependant, il pouvait toujours en rester des traces si le chloroforme était intervenu au cours de la synthèse. En 1971, il était largement utilisé comme fumigant pour les stocks de blé, maïs, coton, riz... En 1976, le NIOSH recommandait de contrôler l'exposition au chloroforme pour que les employés qui l'utilisaient ne soient jamais exposés à plus de 50 ppm [34].
- Dans les années 1980 le chloroforme était peu utilisé industriellement en France [77].
- Aux USA dans les années 1990-1995 il était surtout utilisé comme agent de synthèse de fréons (95 %) et dans une faible proportion comme composant d'extincteurs chimiques, agent d'extraction et de purification dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique (extraction d'huiles essentielles, d'alcaloïdes, d'antibiotiques, d'hormones, de nicotine, de morphine...), constituant dans des formulations de pesticides, comme solvant ou réactif en laboratoire. Il pouvait aussi être utilisé comme solvant des graisses, huiles, résines, cires ainsi que dans l'industrie du caoutchouc [63].

## 7.2 MATRICE EMPLOIS-EXPOSITIONS AU CHLOROFORME

### 7.2.1 Expositions professionnelles au chloroforme

#### • Secteurs d'activité

Les activités qui peuvent ou ont pu exposer au chloroforme sont :

- l'agriculture, jusque dans les années 1980 (fumigant des grains, solvant de certains pesticides);
- **la biologie**;
- **la chimie** pour la synthèse de composés chlorés (fréons) ainsi que comme solvant d'extraction (en particulier dans l'industrie pharmaceutique);
- jusque dans les années 1960, les industries où des phases d'extraction étaient nécessaires (**industrie des huiles alimentaires, des huiles essentielles, des produits pharmaceutiques...**);
- **le milieu médical** jusque dans les années 1960 (anesthésiant).

#### • Professions

Actuellement, on peut estimer que les personnes exposées au chloroforme sont essentiellement les travailleurs de la chimie, de la biologie et de l'industrie pharmaceutique (chimistes, techniciens, conducteurs d'appareils...). Auparavant, une exposition était possible chez les personnes travaillant dans le milieu médical, en particulier en salle d'opérations.

### 7.2.2 Intensité d'exposition au chloroforme

L'insuffisance de données chiffrées n'a pas permis d'établir une évaluation quantitative de l'exposition au chloroforme. Des catégories semi-quantitatives (très faible, faible, moyen, fort) ont été évaluées par rapport à des tâches spécifiques. On peut toutefois considérer qu'une intensité est forte si elle est supérieure à la VME, et très faible en dessous du quart de la VME (VME à 5 ppm avant 2006).

Le tableau 20 présente des tâches typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle au chloroforme.

TABLEAU 20		EXEMPLES DE POSTES DE TRAVAIL OU TÂCHES TYPIQUES DES CATÉGORIES D'INTENSITÉ D'EXPOSITION AU CHLOROFORME
Intensité	Postes de travail ou tâches	
1 Très faible	1950-1969 : chirurgiens 1985-2007 : biologistes et assimilés 1995-2007 : chimistes et assimilés dans l'industrie pharmaceutique et la synthèse de produits organiques de base	
2 Faible	De 1950 à 2007 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1970-1984 : biologistes et assimilés	
3 Moyen	De 1950 à 1994 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur) 1950-1969 : biologistes et assimilés	
4 Fort	1950-1969 : chimistes et assimilés dans la fabrication d'huiles essentielles	

## 8. Matrice emplois-expositions à au moins un de ces cinq solvants chlorés

Parmi les cinq solvants chlorés présentés précédemment, et selon les postes de travail évalués, les solvants peuvent être utilisés différemment :

- en même temps pour des usages techniques complémentaires (utilisation possible de chlorure de méthylène pour décaper une boiserie, plus utilisation possible de trichloroéthylène pour nettoyer le matériel de peinture). Dans ce cas, les deux probabilités d'utilisation se cumulent pour évaluer une exposition à au moins un solvant chloré ;
- ou au choix pour une seule tâche (utilisation de trichloroéthylène ou de perchloroéthylène, au choix, pour nettoyer une machine). Dans ce cas, la probabilité d'être exposé à au moins un solvant chloré reste la même que les probabilités initiales.

Une matrice évaluant de manière globale l'exposition à au moins un de ces cinq solvants, quel qu'il soit, apporte donc des informations supplémentaires en termes de probabilités et niveaux d'exposition, tous ces indicateurs pouvant être partiellement, totalement ou pas du tout cumulés selon les cas.

### 8.1 LES PÉRIODES D'EXPOSITION

Les périodes d'exposition sont calquées sur celles définies pour les cinq solvants chlorés.

### 8.2 LA PROBABILITÉ D'EXPOSITION

La probabilité d'exposition à un solvant chloré quel qu'il soit représente la proportion de personnes au sein d'un emploi exposées à au moins l'un de ces solvants chlorés. Elle a été évaluée à partir des probabilités

estimées pour chacun des solvants chlorés pris en compte. La définition des niveaux de probabilité est la même que pour les évaluations pour chaque solvant.

L'évaluation a été faite au cas par cas, soit en retenant la probabilité d'exposition la plus élevée qui avait été évaluée pour l'un des solvants chlorés, soit en additionnant les probabilités des différentes catégories.

### 8.3 LES NIVEAUX D'EXPOSITION

Pour l'évaluation du niveau d'exposition à au moins un solvant chloré, un niveau moyen d'exposition sur une journée de travail a été estimé, qui combine l'intensité et la fréquence d'exposition attribuées aux cinq solvants chlorés, en privilégiant les évaluations du solvant impliqué majoritairement dans l'exposition.

Les VME des solvants évalués pouvant être très différentes (de 75 ppm pour le trichloroéthylène à 2 ppm pour le tétrachlorure de carbone), il paraissait difficile d'attribuer des niveaux quantifiés d'exposition à au moins un solvant chloré. Dans la mesure où on a considéré dans chacune des cinq matrices que les emplois évalués comme fortement exposés avaient une exposition supérieure à la VME, les niveaux uniquement quantitatifs de cette dernière matrice ont été repérés par rapport à un dépassement possible d'une valeur limite conseillée : un niveau fort correspond à une exposition à au moins un solvant chloré au delà de sa VME.

Le tableau 21 présente des postes de travail typiques pour chaque classe de niveau d'exposition à au moins un des cinq solvants chlorés.

TABLEAU 21

## EXEMPLES DE POSTES DE TRAVAIL PAR NIVEAUX D'EXPOSITION À AU MOINS UN DES 5 SOLVANTS CHLORÉS QUEL QU'IL SOIT

Niveau	Postes de travail
1 Très faible	<p>À partir de 1950 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur)</p> <p>1950-1969 : chirurgiens, vétérinaires</p> <p>1950-1984 : soudeurs en général</p> <p>1950-1984 : employés dans l'industrie du cuir en général</p> <p>1950-1994 : électriciens en général (hors bâtiment)</p> <p>1950-1994 : électroniciens en général</p> <p>1950-1994 : plombiers-tuyauteurs</p> <p>1950-1994 : lamineurs, tréfileurs, employés des traitements thermiques des métaux</p> <p>1950-1994 : mécaniciens de machines en général</p> <p>1950-1994 : tôliers, chaudronniers en général</p> <p>1950-2007 : mécaniciens de véhicules à moteur</p> <p>1950-2007 : employés dans la mise en œuvre des matières plastiques</p> <p>1970-1994 : outilleurs</p> <p>1985-2007 : divers postes en ambiance blanchisserie/pressing</p> <p>1985-2007 : dégraisseurs, détacheurs de textiles à la main</p> <p>1985-2007 : biologistes et assimilés</p> <p>1995-2007 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux</p> <p>1995-2007 : bobineurs (électricité)</p> <p>1995-2007 : conducteurs de machines à dégraisser les textiles</p> <p>1995-2007 : divers postes pour les secteurs spécifiques de la mise en œuvre de résines polyester</p> <p>1995-2007 : peintres sur métaux</p> <p>1995-2007 : imprimeurs</p> <p>1995-2007 : employés dans l'industrie du cuir (postes de collage)</p> <p>1995-2007 : carreleurs de carreaux synthétiques</p> <p>1995-2007 : ébénistes</p> <p>1995-2007 : tôliers en carrosserie</p>
2 Faible	<p>À partir de 1950 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur)</p> <p>1950-1969 : outilleurs</p> <p>1950-1994 : ébénistes</p> <p>1950-1994 : tôliers en carrosserie</p> <p>1950-1994 : imprimeurs</p> <p>1950-1994 : peintres sur métaux</p> <p>1950-1994 : employés dans l'industrie du cuir (postes de collage)</p> <p>1970-1984 : biologistes et assimilés</p> <p>1970-1984 : divers postes en ambiance de blanchisserie/pressing</p> <p>1970-1984 : dégraisseurs, détacheurs de textiles à la main</p> <p>1970-1994 : divers postes pour les secteurs spécifiques de la mise en œuvre de résines polyester</p> <p>1985-1994 : conducteurs de machines à dégraisser les textiles</p> <p>1985-1994 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux</p> <p>1985-1994 : bobineurs (électricité)</p>
3 Moyen	<p>À partir de 1950 pour les chimistes et assimilés, pour certains secteurs spécifiques de la chimie (le début et la fin de la période dépendant du secteur)</p> <p>1950-1969 : divers postes pour les secteurs spécifiques de la mise en œuvre de résines polyester</p> <p>1950-1969 : biologistes et assimilés</p> <p>1950-1969 : divers postes en ambiance de blanchisserie/pressing</p> <p>1950-1969 : dégraisseurs, détacheurs de textiles à la main</p> <p>1950-1994 : carreleurs de carreaux synthétiques</p> <p>1970-1984 : bobineurs (électricité)</p> <p>1970-1984 : conducteurs de machines à dégraisser les textiles</p> <p>1970-1984 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux</p>
4 Fort	<p>1950-1969 : chimistes et assimilés pour la synthèse des huiles essentielles et des fibres artificielles</p> <p>1950-1969 : bobineurs (électricité)</p> <p>1950-1969 : conducteurs de machines à dégraisser les textiles</p> <p>1950-1969 : nettoyeurs, dégraisseurs de métaux</p>

# Références bibliographiques

- [1] Société française de chimie, Les solvants, les solvants chlorés. [www.sfc.fr](http://www.sfc.fr). 2007.
- [2] INRS, Les solvants, les hydrocarbures halogénés, [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr). 2006.
- [3] INRS, Fiche solvants, les hydrocarbures halogénés. in ED 4223. 2004.
- [4] INRS, Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. Cahier de notes documentaires, 2e trimestre, 2005. 199 (ND 2230-199-05).
- [5] Dares, Sumer 1994, fiches par nuisances. 2005.
- [6] Dares, Les expositions aux risques professionnels, les produits chimiques, résultats Sumer 2003. 2006.
- [7] Classification internationale type des professions CITP, Bureau international du travail de Genève, ed. révisée. 1968.
- [8] Nomenclature d'activités française, NAF 1999, Paris: Insee.
- [9] Classification internationale type par industrie, de toutes les branches d'activité économique, CITI. 1975, New-York, Nations Unies.
- [10] Nomenclature des professions et catégories socioprofessionnelles PCS, Insee, ed. 2. 1994.
- [11] Févotte J, *et al*, Case-Control Study on Renal Cell Cancer and Occupational Exposure to Trichloroethylene. *Am. Occup. Hyg*, 2006. 50(8): p. 765-75.
- [12] Boudène C *et al*, Contribution à la fixation d'une concentration limite tolérable de trichloroéthylène dans l'atmosphère des locaux de travail. *Arch mal prof*, 1983. 44(2): p. 75-91.
- [13] Challen J, Hickish D, and Bedford J, An investigation of some health hazards in an inert-gaz tungsten arc welding shop. *British Journal of Industrial Medicine*, 1958. 15: p. 276-82.
- [14] Chia S, Goh V, and Ong C, Endocrine Profil of Male Workers With Exposure to Trichloroethylene. *American Journal of Industrial Medicine*, 1997. 32: p. 217-22.
- [15] Dahlberg J and Myrin L, The Formation of Dichloroacetyl Chloride and Phosgene From Trichloroethylene in the Atmosphere of Welding Shops. *Am. Occup. Hyg*, 1971. 14: p. 269-74.
- [16] Figuères JC, Contribution à l'étude des troubles hépatiques engendrés par le trichloréthylène. 1963, thèse de médecine, Université Claude Bernard: Lyon.
- [17] Hargaten JJ, Hetrick GH, and Fleming AJ, Industrial Safety Experience with Trichlorethylene, Its Use as a Vapor Degreasing Solvent 1948-1957. *Archives of Environmental Health* 1961. 3: p. 461-7.
- [18] Landrigan PJ and Stein GF, Common-Source Community and Industrial Exposure to Trichloroethylene. *Archives of Environmental Health*, 1987. 42(6): p. 327-31.
- [19] Lilis R and al, Chronic Effects Of Trichloroethylene Exposure. *Medicina del lavoro*, 1969. 60(10): p. 595-601.
- [20] Raaschou-Nielsen O, *et al*, Exposure of Danish workers to trichloroethylene, 1947-1989. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 2002. 17(10): p. 693-703.
- [21] Shipman AJ and Whim BP, Occupational Exposure to Trichloroethylene in Metal Cleaning Processes and to Tetrachloroethylene in the Drycleaning Industry in the UK *Annals of Occupational Hygiene*, 1980. 23(2): p. 197-204.
- [22] Stewart PA *et al*, Retrospective cohort mortality study of workers at an aircraft maintenance facility. *British Journal of Industrial Medicine*, 1991. 48: p. 531-7.

- [23] Terrel AM, Trichloroéthylène : un atelier de dégraissage de pièces métalliques dans une entreprise lyonnaise. 1979, CES médecine du travail : Lyon.
- [24] Von Grote J *et al*, Reduction of occupational exposure to perchloroethylene and trichloroethylene in metal degreasing over the last 30 years: influences of technology innovation and legislation. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 2003. 13: p. 325-40.
- [25] Wadden RA, Scheff PA, and Franke JE, Emission Factors for Trichloroethylene Vapor Degreasers. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1989. 50(9): p. 496-500.
- [26] Zielinski A, État de santé de femmes professionnellement exposées à l'action chronique du trichloroéthylène. *Medycyna pracy*, Pologne. 24(3): p. 263-71.
- [27] IARC, Monographs, Dry Cleaning, Some Chlorinated Solvents and Other Industrial Chemicals. Vol 63. 1995, Lyon.
- [28] INRS, Solvex : données d'expositions professionnelles à des solvants utilisés dans le milieu du travail 1987-2008. [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr).
- [29] Mirza T *et al*, A study on the substitution of trichloroethylene as a spot remover in the textile industry. *AIHAJ*, 2000. 61(3): p. 431-8.
- [30] Bégin D and Gérin M, Substitution de solvants – Étude de cas d'implantation. *Études et recherches. Rapport R-269*, Montréal, IRSST. 2001.
- [31] Skender, *Arch of Env Health*. 1991. 46(3): p. 174-78.
- [32] Bakke B, Stewart PA, and Waters MA, Uses of and exposure to trichloroethylene in US industry: a systematic literature review. *J. Occup. Environ. Hyg*, 2007. 4(5): p. 375-90.
- [33] Corbett TH, Retention of anesthetic agents following occupational exposure. *Anesth. Anag. Curr. Res*, 1973. 52: p. 614-8.
- [34] IARC, Monographs, Some Halogenated Hydrocarbons. Vol. 20. 1979.
- [35] Aggazzotti G *et al*, Occupational and environmental exposure to perchloroethylene in dry cleaners and their family members. *Arch Environ Health*, 1994. 49(6): p. 487-93.
- [36] Beguin-Desroziers C *et al*, Les pressings, étude des conditions de travail. *DMT 50 TF 35*, 1992: p. 177.
- [37] Davezies P *et al*, Étude des conditions de travail dans les entreprises de nettoyage à sec. *Arch malad prof*, 1983. 44(3): p. 159-65.
- [38] Earnest G *et al*, Perchloroethylene Exposures in Commercial Dry Cleaners, in Division of Physical Sciences and Engineering. NIOSH CT-201-19a. 1995.
- [39] Gobba F *et al*, Environmental and biological monitoring of occupational exposure to perchloroethylene in dry cleaning shops. *Med Lav.*, 1997. 88(1): p. 24-36.
- [40] Kitazume M *et al*, Investigation of health effects associated with solvents used in dry cleaning workplace. *Nippon Koshu Eisei Zasshi*, 1990. 37(3): p. 165-76.
- [41] Ludwig H *et al*, Worker exposure to perchloroethylene in the commercial dry cleaning industry. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1983. 44(8): p. 600-5.
- [42] Materna B, Occupational exposure to perchloroethylene in the dry cleaning industry. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1985. 46(5): p. 268-73.
- [43] Estill C and Spencer A, Control of Methylene Chloride Exposures during Furniture Stripping. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1996. 57(1): p. 43-9.
- [44] Fairfield C, Jensen P, and Jones J, The Control of Methylene Chloride during Furniture Stripping. *Environmental Health and Engineering Proceedings from the 25th Annual Meeting of the US Public Health. Professional Association*, Anchorage, Alaska, June 3-6, 1990. NIOSH-00232182, 1990: p. 37-40.
- [45] Fleeger A and Lee JS, Characterization of Worker Exposures to Methylene Chloride Resulting from Application of Aerosol Glue in the Asbestos Abatement Industry. *Applied Industrial Hygiene* 1988. 3(9): p. 245-50.

- [46] Hall R, Martinez K, and Jensen P, Control of Methylene Chloride-Furniture Stripping Dip Tank. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 1995. 10(3): p. 188-95.
- [47] Uang S *et al*, Exposure assessment of organic solvents for aircraft paint stripping and spraying workers. *Sci Total Environ* 2006. 356(1-3): p. 38-44.
- [48] Vincent R *et al*, Occupational exposure to organic solvents during paint stripping and painting operations in the aeronautical industry. *Int Arch Occup Environ Health.*, 1994. 65(6): p. 377-80.
- [49] Vincent R *et al*, Exposition professionnelle au dichlorométhane. *Cahiers de notes documentaires INRS*, ND 1958-155-94, 1994. 155: p. 157-67.
- [50] IARC, Monographs, Some Halogenated Hydrocarbons and Pesticides Exposures. Vol. 41. 1986.
- [51] IARC, Monographs, Re-evaluation of some organic chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide. Vol. 71. 1999.
- [52] Cherry N *et al*, Some observations on workers exposed to methylene chloride. *British Journal of Industrial Medicine*, 1981. 38(4): p. 351-5.
- [53] Heame F *et al*, Methylene Chloride Mortality Study. *Journal of Occupational Medicine*, 1987. 29(3).
- [54] Tomenson J *et al*, Mortality of workers exposed to methylene chloride employed at a plant producing cellulose triacetate film base. *Occup Environ Med*, 1997. 54(7): p. 470-6.
- [55] Lanes S *et al*, Mortality update of cellulose fiber production workers. *Scand J Work Environ Health* 1993. 19(6): p. 426-8.
- [56] Ott M *et al*, Health evaluation of employees occupationally exposed to methylene chloride. *Scand J Work Environ Health* 1983. 9(Suppl 1): p. 1-38.
- [57] Challen P, Hickish D, and Bedford J, Chronic chloroform intoxication. *British Journal of Industrial Medicine*, 1958. 15: p. 243.
- [58] Inchem, [www.inchem.org](http://www.inchem.org).
- [59] Kauppinen T *et al*, Exposure to chemical carcinogens and risk of cancer among Finish laboratory workers. *Am J Ind Med* 2003. 44(4): p. 343-50.
- [60] Testud F *et al*, Intoxication aiguë sévère par le tétrachlorure de carbone. *Arch. mal. prof.*, 1995. 56(8): p. 635-8.
- [61] INRS, fiches toxicologiques. [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr).
- [62] IARC, Monographs, Overall Evaluations of Carcinogenicity: an updating of Monographs Volumes 1 to 42. Vol. suppl. 7. 1987, Lyon.
- [63] IARC, Monographs, Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances. Vol. 73. 1999, Lyon.
- [64] Simonin C, *Médecine du Travail, les précis pratiques.*, ed L. Lemoine. 1956.
- [65] Du Bouchet N et Larget-Corsin L, *Anesthésie*. 1957.
- [66] Hamilton A and Hardy H, *Industrial Toxicology*. 3 ed, ed. P.S. Group. 1974.
- [67] Organe officiel des sociétés de médecine du travail de Paris, Lille et Lyon, *Archives des maladies professionnelles de médecine du travail et de Sécurité sociale*, ed. Masson. Vol 9, 1948.
- [68] Gérin M *et al*, Substitution des solvants en milieu de travail, in Département de médecine du travail et d'hygiène du milieu. 1995: Université de Montréal.
- [69] Garden épouse Chapon G, *Trichloréthylène et médecine du travail*. 1977, thèse de médecine, Université Claude Bernard: Lyon.
- [70] Henschler D, Vamvakas S and Lammert M, Increased incidence of renal cell tumors in a cohort of cardboard workers exposed to trichloroethene. *Arch Toxicol*, 1995. 69: p. 291-9.

- [71] Haguenoer J *et al*, Les cancers professionnels, ed. Lavoisier. 1982.
- [72] Troost L, Traité élémentaire de chimie, ed. Masson. 1948.
- [73] Fairhall LT, Industrial toxicology, 1957.
- [74] INRS, Inventaire des agents chimiques CMR utilisés en France en 2005. Cahier de notes documentaires, 2006.
- [75] Didier C, Risques chimiques au noyautage dans une fonderie de Renault véhicules industriels 1997, Mémoire de médecine du travail, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [76] Ineris, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, le tétrachlorure de carbone. [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr). 2005.
- [77] Desoille HS et Truhaut JR, Précis de médecine du travail, ed. Masson. 1980.
- [78] Delmotte B *et al*, Le risque pesticide en agriculture. Arch. mal. prof, 1987. 48, n°6 : p. 467-475.
- [79] Ineris, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, le chloroforme. [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr). 2006.

## Éléments techniques sur l'exposition professionnelle à cinq solvants chlorés

Matrices emplois-expositions à :

- cinq solvants chlorés : trichloroéthylène, perchloroéthylène, chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone, chloroforme
- au moins un de ces cinq solvants

Ce guide présente les matrices emplois-expositions à cinq solvants chlorés et à au moins un de ces cinq solvants, développées par le Département santé travail (DST) de l'Institut de veille sanitaire (InVS) et l'Unité mixte de recherche épidémiologique et de surveillance en transport, travail et environnement (Umrestte).

Ces six matrices sont regroupées, afin d'avoir une vision d'ensemble de l'utilisation de ces solvants en France de 1950 à 2007.

Pour tous les emplois considérés comme exposés en France, l'exposition est évaluée par périodes, selon des critères de probabilité, fréquence et intensité d'exposition, détaillés dans ce guide technique.

Par ailleurs, ce guide fournit des éléments techniques sur l'utilisation de ces solvants ainsi que sur l'exposition professionnelle à ces produits en France durant la période considérée.

La matrice globale, accompagnée d'un document synthétique de présentation, est consultable dans le dossier thématique "Matrices emplois-expositions : le programme Matgéné" ([www.invs.sante.fr](http://www.invs.sante.fr)), dans plusieurs versions de nomenclatures nationales ou internationales de professions et de secteurs d'activité.

**Mots clés :** expositions professionnelles, solvants chlorés, matrices emplois-expositions, trichloroéthylène, perchloroéthylène, chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone, chloroforme

## Technical data on occupational exposure to five chlorinated solvents

Job-exposure matrices for :

- five chlorinated solvents: trichloroethylene, perchloroethylene, methylene chloride, carbon tetrachloride, chloroform
- exposure of at least one of those five solvents

This guide presents job-exposure matrices for five chlorinated solvents, and one matrix for exposure to any of them, that were developed by the Occupational Health Department of the French Institute for Public Health Surveillance (Institut de veille sanitaire, InVS), and the Umrestte (Epidemiological Research and Surveillance Unit in Transport, Occupation and Environment).

These six matrices are combined in order to have a comprehensive view on the use of these solvents in France from 1950 to 2007.

For all occupations considered as exposed in France, exposures are assessed for several periods in terms of probability, frequency and intensity, as defined in this technical guide.

In addition, this guide provides technical data on the use of these solvents, and on occupational exposure to these products in France during the study period.

The overall matrix, together with a short presentation booklet, is available for consultation on the InVS website: ([www.invs.sante.fr](http://www.invs.sante.fr)) in several national or international classifications of occupations and industries.

Citation suggérée :

Dananché B, Févotte J et le groupe de travail Matgéné – Éléments techniques sur l'exposition professionnelle à cinq solvants chlorés (trichloroéthylène, perchloroéthylène, chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone, chloroforme) – Matrices emplois-expositions à cinq solvants chlorés – Saint-Maurice (Fra) : Institut de veille sanitaire – Umrestte Lyon, mai 2009, 29 p. Disponible sur : [www.invs.sante.fr](http://www.invs.sante.fr).

INSTITUT DE VEILLE SANITAIRE

12 rue du Val d'Osne

94 415 Saint-Maurice Cedex France

Tél. : 33 (0)1 41 79 67 00

Fax : 33 (0)1 41 79 67 67

[www.invs.sante.fr](http://www.invs.sante.fr)

ISSN : 1956-5488

ISBN : 978-2-11-098677-1

Réalisé par DIADEIS-Paris

Dépôt légal : mai 2009