



**Le 1,3-butadiène :
mise à jour des connaissances
et évaluation de l'exposition
en milieu de travail**

NS 351

NOTE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

Le 1,3-butadiène : mise à jour des connaissances et évaluation de l'exposition en milieu de travail

Sarah Burzoni

Département Métrologie des polluants
Laboratoire Évaluation du risque et des expositions

NS 351
juin 2017

SOMMAIRE

1. Origine et objectifs de l'étude	5
2. Méthodologie	8
2.1. Identification des secteurs industriels	8
2.2. Le recueil des informations auprès des établissements	11
2.2.1. Les visites	12
2.2.2. L'enquête en ligne	12
2.3. Le traitement et l'interprétation des données recueillies	14
3. Informations générales sur le 1,3-butadiène	15
3.1. Identification et propriétés physico-chimiques	15
3.2. Données toxicologiques	16
3.2.1. Devenir dans l'organisme	16
3.2.1.1. Absorption	16
3.2.1.2. Distribution	17
3.2.1.3. Métabolisme	17
3.2.1.4. Elimination	18
3.2.2. Toxicité aiguë	18
3.2.3. Toxicité chronique	18
3.2.3.1. Effets sur la reproduction et le développement	19
3.2.3.2. Effet génotoxique et mutagénicité	19
3.3. Classification	20
3.3.1. Classification selon la directive 67/548/CEE	20
3.3.2. Classification selon le règlement CLP	20
3.4. Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle	22
3.5. Les méthodes de prélèvements et d'analyses	24
3.6. Surveillance biologique des expositions	25
3.7. Tableaux de maladies professionnelles	26
3.8. Les mesures de gestion des risques applicables sur les lieux de travail	27
4. Le 1,3-butadiène dans le milieu industriel	27
4.1. Les procédés de fabrication	27
4.1.1. Les premiers procédés	27
4.1.2. Les procédés commerciaux actuels	29
4.1.3. Les chiffres du pétrole	34
4.1.4. Les nouveaux procédés : le 1,3-butadiène biosourcé	35

4.2. Les chiffres de la production de 1,3-butadiène.....	35
4.2.1. Dans le monde.....	35
4.2.2. En Europe de l'Ouest.....	36
4.2.3. En France.....	36
4.2.4. Le commerce extérieur.....	37
4.3. La manipulation/présence de 1,3-butadiène dans l'industrie.....	39
4.3.1. Le 1,3-butadiène dans la production de polymères synthétiques.....	39
4.3.1.1. Le caoutchouc et le latex butadiène-styrène (S.B.R).....	40
4.3.1.2. Le polybutadiène (PB ou BR).....	42
4.3.1.3. Le polymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).....	43
4.3.1.4. L'adiponitrile.....	44
4.3.1.5. Le caoutchouc nitrile-butadiène (N.B.R.).....	44
4.3.1.6. Le polychloroprène (CR).....	45
4.3.2 Le 1,3-butadiène dans la production d'autres produits chimiques.....	46
4.3.3. Le 1,3-butadiène à l'état de traces/impuretés.....	49
4.4. Les caoutchoucs.....	51
4.4.1. Les chiffres.....	52
4.4.2. La transformation des caoutchoucs.....	53
4.4.3. Les applications.....	53
4.4.4. La consommation de caoutchouc dans le monde.....	54
4.4.5. La consommation de caoutchouc en France.....	54
4.4.6. Les importations et exportations.....	56
4.5. Le stockage/transport du 1,3-butadiène.....	58
4.5.1. Le stockage.....	58
4.5.2. Le transport.....	59
4.6. Les sources d'émission du 1,3-butadiène non prises en compte dans l'étude.....	62
5. Les données d'exposition.....	63
5.1. Les données issues de la littérature.....	63
5.2. Les données issues des bases de données.....	70
5.2.1. Les données issues de la base COLCHIC.....	72
5.2.2. Les données issues des bases de données des Etats-Unis (Chemical Exposure Health Data et IMIS) de l'OSHA.....	74
5.2.2.1. Les données provenant de la base Chemical Exposure Health Data (SLC Data)	74
5.2.2.2. Les données issues de la base IMIS.....	76
5.2.3. Les données issues de la base MEGA.....	78
5.2.4. Les données des laboratoires de l'IRSST.....	79
5.2.5. Les données provenant de la base SIREP.....	80
5.2.6. Les données provenant de la base CAREX.....	82

5.2.7. Les informations provenant du site substitution-cmr	83
5.2.8. Les données provenant des recherches complémentaires	85
5.2.8.1. Les données concernant le butane issues de la base de données COLCHIC	85
5.2.8.2. Les informations provenant du site substitution-cmr	87
6. Les secteurs retenus pour l'étude	94
7. Le plan de sondage de l'enquête en ligne	95
8. Analyse des résultats	97
8.1 Principaux résultats provenant des interventions.....	97
8.2 Les résultats provenant des interventions et de l'enquête.....	99
8.3. Résultats issus des interventions et l'enquête en ligne	103
8.4. Données générales concernant les établissements.....	103
8.4.1. Exploitation des données descriptives complétées par les « concernés »	104
8.4.1.1. Production de 1,3-butadiène, isolé ou non.....	103
8.4.1.2. Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la production de polymères)	103
8.4.1.3. Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène	104
8.4.1.4. Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène	104
8.4.2. Evaluation du risque lié à la présence de 1,3-butadiène au sein des établissements « concernés » et actions de prévention mises en œuvre	107
8.4.2.1. L'évaluation du risque lié à la présence de 1,3-butadiène dans les établissements.....	106
8.4.2.2. Les mesures de prévention	108
8.4.2.3. Les mesures techniques et organisationnelles mises en œuvre	109
8.4.2.4. Formation/information, traçabilité des expositions et surveillance médicale	110
8.4.2.5. L'évaluation des expositions des travailleurs	111
8.4.2.6. Les mesures de concentration de 1,3-butadiène	112
8.4.2.7. Les Groupes d'Exposition Similaires (GES).....	114
8.4.3. Les difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre de la démarche d'évaluation des risques liés à la présence de 1,3-butadiène	116
9. Le traitement statistique	117
10. Synthèse et conclusions	118

BIBLIOGRAPHIE **126**

ANNEXE I :	Article paru dans la revue « Références en santé au travail » pour solliciter la participation des établissements à la recherche	137
ANNEXE II :	Protocole d'intervention afin de préparer les échanges lors des visites d'établissements.	138
ANNEXE III :	Thèmes abordés dans le questionnaire, sous objectifs et exemples de questions	146
ANNEXE IV :	Données du commerce extérieur pour les 2 rubriques concernant le 1,3-butadiène	148
ANNEXE V :	Focus sur des extraits de Fiches de Données de Sécurité de fabricants/distributeurs de gaz butane/GPL-c/propane.....	149
ANNEXE VI :	Classification des caoutchoucs.....	152
ANNEXE VII :	Données du commerce extérieur pour les 13 rubriques concernant les polymères synthétiques du 1,3-butadiène	154
ANNEXE VIII :	Classement et identification des matières dangereuses.....	157
ANNEXE IX :	Données d'exposition dans les secteurs d'activité non retenus.....	158
ANNEXE X :	Données complémentaires de la base Chemical Exposure Health Data de l'OSHA.....	159
ANNEXE XI :	Données complémentaires de la base IMIS de l'OSHA	161

Ce document fait un état de lieux des recherches relatives à l'étude de filière portant sur le 1,3-butadiène au 1^{er} novembre 2015. Cette étude a fait l'objet d'un article « 1,3-butadiène : bilan des mesures de prévention mises en œuvre en 2013 » dans la revue Hygiène et Sécurité au Travail (N°243 de juin 2016) et d'un poster présenté au 34^e Congrès National de Médecine et de Santé au Travail à Paris (juin 2016).

1. Origine et objectifs de l'étude

La prévention du risque chimique, régie par un certain nombre de dispositions réglementaires, recommande le principe de la substitution ou à défaut, la réduction des concentrations des polluants aux niveaux les plus bas possible. L'établissement des niveaux de concentration pour un nombre de polluants est une mesure complémentaire et un outil important dans la prévention des risques sur les lieux de travail. Le ministère du travail a missionné l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) afin d'organiser la phase d'expertise scientifique nécessaire à l'élaboration des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) basée sur des critères sanitaires.

Initialement confiée à l'agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET) dans le cadre du Plan Santé au Travail 1 (PST1), l'organisation de l'expertise scientifique nécessaire à la fixation des VLEP a été reprise par l'ANSES depuis le 1^{er} juillet 2010 [1]. Dans ce cadre, l'agence a mis en place un comité d'experts spécialisés « Expertise en vue de la fixation de VLEP à des agents chimiques » dit CES VLEP auquel participent des spécialistes de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS).

En juin 2007, l'ANSES a été saisie par la direction Générale du Travail (DGT) pour mener des travaux d'expertise nécessaires à la fixation de VLEP pour une vingtaine de substance dont le 1,3-butadiène.

Dans cette démarche, l'agence nationale doit tenir compte du rapport du comité scientifique européen chargé de mener l'expertise en matière de limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques (CSLEP ou SCOEL dénomination anglaise). Ce comité retient la leucémie comme effet critique et conclut qu'une exposition à 1 ppm (2,25 mg/m³) correspondrait à 10 décès supplémentaires par leucémie pour 1 000 travailleurs exposés [2]. Le comité d'experts de l'ANSES ne préconise pas de VLEP mais retient dans son rapport d'expertise (probabilité calculée jusqu'à 70 ans, pour un scénario d'exposition professionnelle au 1,3-butadiène de 8 h/j, 240 j/an, sur 45 ans de vie professionnelle) [3] :

- un risque de 10⁻³ de décès par leucémie associé à une concentration de 0,8 mg.m⁻³ ;
- un risque de 10⁻⁴ de décès par leucémie associé à une concentration de 0,08 mg.m⁻³ ;
- un risque de 10⁻⁵ de décès par leucémie associé à une concentration de 0,008 mg.m⁻³.

A défaut de données quantitatives suffisamment pertinentes sur des expositions court terme par inhalation, le comité n'établit pas de VLEP court terme, mais préconise que les expositions aiguës au 1,3-butadiène soient limitées. En effet, l'exposition à des pics d'exposition de 1,3-butadiène pourrait avoir un rôle dans la genèse des leucémies (hypothèse débattue et discutée dans la littérature). L'exposition des travailleurs à des pics devrait être limitée [3].

En France la valeur limite d'exposition professionnelle du 1,3-butadiène n'a pas été établie réglementairement. A défaut, celle proposée notamment par l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) en 1996, soit la TLV (Threshold Limit Value) de 2 ppm (4,4 mg/m³) est utilisée comme valeur de référence [4].

Des profils d'exposition professionnelle réalisés au niveau Européen [5] pour des secteurs d'activité particuliers (fabrication de monomère et de polymères de 1,3-butadiène, utilisation des polymères et production/distribution de carburants automobiles) indiquent que dans des entreprises de production de monomères et de polymères de 1,3-butadiène, 90 % des concentrations mesurées effectuées entre 1984 et 1996, sont inférieures à 5 ppm. Le rapport mentionne également que des expositions qui excèdent 10 ppm sont peu fréquentes, mais que certaines situations de courte durée peuvent atteindre des concentrations comprises entre 30 et 70 ppm, et même supérieures.

Selon l'enquête nationale visant à établir un inventaire des agents Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique (CMR) utilisés en milieu professionnel [6], 10 832 salariés étaient susceptibles d'être exposés au 1,3-butadiène : 8 692 en raffinerie et pétrochimie et 2 140 dans l'industrie chimique et la fabrication de caoutchouc synthétique. Ces estimations concernent, la catégorie d'exposition dite primaire, c'est-à-dire les secteurs de production du 1,3-butadiène et d'utilisation primaire du 1,3-butadiène, c'est-à-dire lorsqu'il est utilisé comme matière première pour synthétiser un autre agent chimique. Les travailleurs impliqués dans d'autres secteurs d'activités tels que le transport, la manipulation/utilisation de GPL (maintenance des installations, réparation de véhicules fonctionnant au GPL) et les autres utilisations de 1,3-butadiène ne sont pas compris dans ces estimations.

Pour la catégorie d'exposition dite secondaire, c'est-à-dire les secteurs où le 1,3-butadiène est potentiellement présent, notamment lors de l'utilisation/manipulation de Gaz de Pétrole Liquéfiés (GPL) ou lorsque le 1,3-butadiène est utilisé à d'autres fins que la production de polymères, les profils d'exposition sont rares ou inexistant.

La base de données Colchic recense très peu de données d'exposition pour un nombre de secteurs très limités qui ne peuvent pas être capitalisés et extrapolés au niveau national.

Classé agent cancérigène et mutagène par la commission européenne [7] et différentes institutions spécialisées (Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) [8], National Toxicology Program (NTP) [9], l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) [10], le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) [11]), le 1,3-butadiène (BD) est une substance pour laquelle les études et les données toxicologiques sont nombreuses. Le potentiel cancérigène chez l'homme du 1,3-butadiène est le principal effet étudié lors d'expositions professionnelles [4, 8, 9]. Une association entre l'exposition cumulée au 1,3-butadiène et le risque de mortalité par leucémies est retrouvée à partir d'études réalisées dans l'industrie du caoutchouc synthétique (production de styrène-1,3-butadiène). Dans l'industrie du 1,3-butadiène monomère, une augmentation significative de la mortalité due aux cancers lymphatiques et hématopoïétiques a été rapportée. Les données sur d'éventuels effets génotoxiques sont contradictoires et aucune donnée sur la reproduction n'est disponible chez l'homme [4, 12]. Une activité mutagène liée à l'exposition professionnelle a été également détectée par plusieurs techniques : recherches de mutations géniques ponctuelles, aberrations chromosomiques.... [12, 13]. A concentration élevée, le 1,3-butadiène exerce une action anesthésique et est un irritant oculaire et pulmonaire. Peu irritant pour la peau, le contact avec le gaz sous pression peut entraîner des lésions de brûlures par le froid [12].

Le 1,3-butadiène est la troisième substance cancérigène de catégorie 1A la plus utilisée en France (670 kt), après le chlorure de vinyle (1 000 kt) et le benzène (700 kt) [6].

L'une des missions du laboratoire d'Evaluation des Risques et des Expositions (ERE) consiste à améliorer la connaissance des expositions aux agents chimiques en recensant les secteurs d'utilisation des substances chimiques et en évaluant les niveaux d'exposition ou de risque des salariés les mettant en œuvre. Ainsi, afin d'apporter de la connaissance sur les expositions potentielles au 1,3-butadiène, d'estimer les populations potentiellement concernées par la mise en œuvre de cette substance et d'apprécier les profils d'expositions actuels des salariés et, comparativement par rapport à la limite prochainement proposée par le ministère du travail, cette étude a pour objectifs :

- D'identifier par un recueil d'informations les secteurs d'activité où le 1,3-butadiène est impliqué ;
- D'établir un bilan des connaissances actuelles sur les modalités de mise en œuvre de la substance en milieu de travail ;
- De réaliser l'évaluation de la prise en compte de l'exposition professionnelle à cet agent dans l'ensemble des secteurs d'activité où il est impliqué au niveau national.

2. Méthodologie

2.1. Identification des secteurs industriels

L'identification des secteurs industriels s'appuie sur deux concepts relatifs à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges du règlement REACH.

Dans la mise en application de l'annexe 1 du règlement REACH [14], les fabricants et les importateurs doivent « *évaluer les substances et établir que les risques liés à la substance qu'ils fabriquent ou importent sont valablement maîtrisés pendant la fabrication et leur(s) utilisation(s) propre(s), et que les opérateurs situés en aval dans la chaîne d'approvisionnement peuvent maîtriser valablement les risques* ».

« *L'évaluation de la sécurité chimique par un fabricant porte sur la fabrication d'une substance et sur l'ensemble des utilisations identifiées. L'évaluation de la sécurité chimique par un importateur porte sur l'ensemble des utilisations identifiées* ».

« *L'évaluation de la sécurité chimique couvre l'utilisation de la substance telle quelle (y compris, le cas échéant, les impuretés et les additifs importants) ou contenue dans une préparation ou un article, telle que définie par les utilisations identifiées. L'évaluation couvre ainsi toutes les étapes du cycle de vie de la substance (figure 1), découlant de la fabrication et des utilisations identifiées.* »

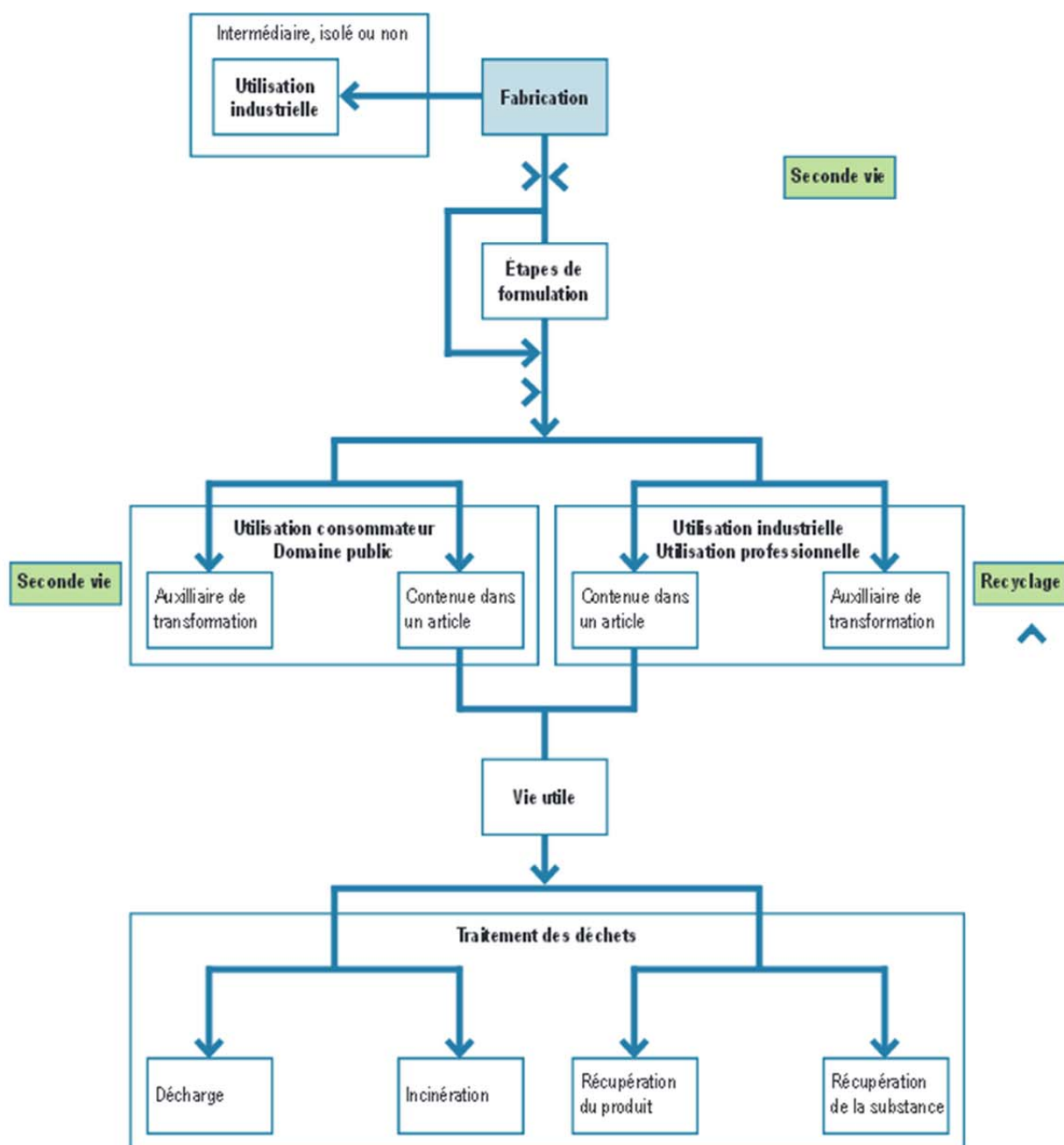


Figure 1 : Cycle de vie d'une substance

Source : site Internet « Unité de prévention du risque chimique » du Centre national de la recherche scientifique : <http://www.prc.cnrs-gif.fr/> (consulté le 03/11/14).

L'identification des secteurs reflète l'identification des acteurs entrant en contact avec la substance. Les acteurs, définis selon le règlement REACH [14] peuvent être :

- Le « fabricant » : toute personne physique ou morale établie dans la Communauté qui fabrique une substance dans la Communauté ;
- Le « fournisseur d'une substance ou d'une préparation » : tout fabricant, importateur, utilisateur en aval ou distributeur qui met sur le marché une substance, telle quelle ou contenue dans une préparation, ou une préparation ;
- Le « distributeur » : toute personne physique ou morale établie dans la Communauté, y compris un détaillant, qui n'exécute que des opérations de stockage et de mise sur le marché d'une substance, telle quelle ou contenue dans une préparation, pour des tiers ;
- L'« utilisateur en aval » : toute personne physique ou morale établie dans la Communauté, autre que le fabricant ou l'importateur, qui utilise une substance, telle quelle ou contenue dans une préparation, dans l'exercice de ses activités industrielles ou professionnelles. Un distributeur ou un consommateur n'est pas un utilisateur en aval.

Ces acteurs peuvent être caractérisés par des secteurs d'activités (codes NAF). L'identification des secteurs d'activités potentiellement impliqués par la manipulation et/ou la présence de 1,3-butadiène, a été rendue possible en :

- Consultant les données disponibles (littérature, ouvrages, revues, dossiers disponibles sur Internet...) ;
- Interrogeant les banques de données pouvant contenir des informations sur les secteurs investigués et les mesures de concentration effectuées ;
- Echangeant avec des experts du domaine industriel et de la prévention.

■ Données disponibles

Les informations relatives aux procédés de fabrication et d'utilisation du 1,3-butadiène et de ses dérivés ainsi que les données d'exposition au 1,3-butadiène ont été recueillies en consultant notamment les références suivantes :

- Les monographies du CIRC : Volume 97 de 2008 : 1,3-Butadiene, Ethylene Oxide and Vinyl Halides (Vinyl Fluoride, Vinyl Chloride and Vinyl Bromide), Volume 100F de 2012 : « Chemical agents and related occupations » ;
- Le rapport de l'European Chemical Bureau ou ECB concernant le 1,3-butadiène de 2002 ;
- Le rapport de l'Agency for Toxic substances and Disease Registry (ATSDR), « Toxicological Profile for 1,3-butadiene » de 2012 ;
- Le rapport de l'ANSES, « Valeurs limites d'exposition en milieu de travail – le 1,3-butadiène » de 2011 ;
- Le manuel « Product Stewardship Guidance Manual » relatif au 1,3-butadiène de 2010 ;
- Le rapport « Liste des substances d'intérêt prioritaire rapport d'évaluation » du Canada sur le 1,3-butadiène de 2000 ;
- Les documents mis à disposition sur le site de l'INRS (Fiche Toxicologique N° 241 de 2012, la fiche MétroPol N° 076 de 2013...) ;
- Le dossier Internet : « Données industrielles » de la Société Chimique de France, met à disposition des informations sur les procédés pétroliers et les industries associées ;
- Le site du Kiosque de Bercy qui permet d'accéder à des données douanières relatives aux importations et exportations.

Des articles scientifiques publiés dans des revues internationales ont également été consultés.

■ Les banques de données nationales et internationales

Les banques de données interrogées directement via un lien informatique (Internet) ou par l'intermédiaire d'un interlocuteur du pays correspondant ont été :

- o **COLCHIC** : base de données centralisant les résultats d'analyses des interventions des laboratoires de chimie des Caisses d'Assurance Retraite et de la Santé au Travail (CARSAT) et Caisses d'Assurances Maladies (CRAM) et des laboratoires de l'INRS ;
- o **substitution-cmr** : site fournissant des informations générales sur la substitution des agents chimiques CMR dans le cadre des missions d'information du public confiées à l'ANSES ;
- o **MEGA** : base de données d'exposition de l'IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, en Allemagne) relative aux « données de mesures se rapportant à l'exposition aux substances dangereuses sur le lieu de travail » ;
- o **IMIS** (Integrated Management Information System) : banque de données centralisant les résultats de mesurage des inspecteurs de l'OSHA (Occupational Safety & Health Administration) aux Etats-Unis ;
- o **CAREX** : base de données qui rassemble des informations sur l'exposition professionnelle aux cancérigènes au Canada ;
- o **SIREP** : système d'enregistrement des expositions professionnelles à des agents cancérigènes en Italie.

■ Echanges avec experts

Des échanges avec différents acteurs des domaines industriels et de la prévention ont été réalisés notamment pour apporter des informations complémentaires et aussi pour donner leurs points de vue professionnels :

- o Médecins du travail ;
- o Interlocuteurs du MASE Méditerranéen GIPHISE (Groupement Interprofessionnel pour la Prévention l'Hygiène Industrielle et la Sécurité dans les Entreprises) ;
- o Représentants de syndicats professionnels : l'Union des Industries Chimiques (UIC), le Syndicat National du Caoutchouc et des Polymères (SNCP), le Comité Français du Butane et du Propane (CFBP)...

2.2. Le recueil des informations auprès des établissements

Les objectifs de cette démarche ont été :

- De confirmer la présence de 1,3-butadiène dans les secteurs industriels identifiés ;
- D'apporter de la connaissance sur le 1,3-butadiène : données descriptives (origine, quantité produite/consommée...), les modalités de mise en œuvre et de fonctionnement ;
- De dresser un portrait des pratiques techniques et organisationnelles en matière de prévention liées à la présence de 1,3-butadiène dans les établissements concernés.

Deux démarches complémentaires ont été mises en œuvre pour recueillir les informations auprès des établissements susceptibles d'être impliqués par la manipulation/présence de 1,3-butadiène au sein des secteurs d'activités identifiés précédemment :

- La réalisation de visites d'établissements ;
- Le remplissage d'un questionnaire en ligne adressé par mail aux entreprises potentiellement impliquées et qui n'ont pas fait l'objet d'une intervention.

2.2.1. Les visites

Les établissements pouvant faire l'objet d'une intervention ont été repérés au cours des recherches bibliographiques et en consultant notamment des sites Internet socio-économiques (Kompass, société.com...). Par ailleurs, le réseau de prévention des CARSAT/CRAM a été sollicité pour associer des établissements à l'étude. En complément, un article a été rédigé dans la revue « Références en santé au travail » au cours de l'année 2013 pour solliciter la participation d'établissements dans le cadre de ces visites (annexe I).

Les établissements identifiés ont été contactés par mail ou par téléphone afin de leur présenter les enjeux et les objectifs de l'étude et pour solliciter leur participation.

La collecte des données et la préparation des échanges ont été rendues possibles par la rédaction d'un protocole d'intervention (annexe II). Le document, validé auprès d'experts (internes à l'INRS) et externes (industriels et de la prévention), a été envoyé aux établissements avant l'intervention.

Les premières parties du document présentaient les objectifs de l'étude et les modalités organisationnelles de l'intervention. La seconde partie, élaborée en s'inspirant des principes généraux de prévention, se déclinait en une cinquantaine de questions concernant les données sur la mise en œuvre du 1,3-butadiène et sur les mesures de prévention mises en œuvre au sein de l'établissement. A l'issue de chaque intervention, un compte rendu a été rédigé, validé en interne et auprès de l'industriel avant qu'un exemplaire définitif soit transmis à l'établissement visité et à la CARSAT/CRAM correspondante.

2.2.2. L'enquête en ligne

L'enquête en ligne a consisté à élaborer un questionnaire destiné à être envoyé par mail aux établissements appartenant aux secteurs industriels identifiés et qui n'ont pas fait l'objet d'une visite.

Les prestataires proposant les adresses électroniques ont été recherchés auprès d'organismes titulaires d'une licence de rediffusion de la base de données des entreprises et des établissements SIRENE de l'INSEE. La commande a été réalisée auprès de la Chambre de Commerce et d'Industrie (CCI) de Paris. Cet organisme proposait de mettre à disposition un fichier d'établissements enrichi par d'autres informations, notamment par les adresses électroniques génériques des établissements quand celles-ci existaient. Cet achat a permis de s'approprier le fichier et d'être indépendant par rapport à d'autres organismes.

Dans le cadre du traitement des données collectées par l'enquête, une déclaration auprès de la CNIL (Commission Nationale de l'Informatique et des Libertés) a été effectuée courant juin 2013.

Le questionnaire a été développé sous un format informatique afin de le rendre interactif en fonction des réponses et pour permettre de le combiner avec le fichier d'adresses mails. Ainsi chaque établissement identifié a reçu un message électronique contenant un lien unique permettant de compléter le questionnaire en ligne. Ce dernier était destiné aux directeurs d'établissements pour être complété par leurs soins ou par toute personne qu'ils auraient désignée, par exemple une personne impliquée dans la gestion du risque (personnel des services qualité-hygiène-sécurité-environnement (HSE, HSQE), préventeur du risque chimique, salarié ayant une sensibilisation au risque chimique, membre du Comité d'Hygiène, de Sécurité et des Conditions de Travail (CHS-CT)...).

L'enquête était originale dans le sens où elle combinait des éléments descriptifs (année de manipulation/utilisation du 1,3-butadiène, quantité, nombre de salariés potentiellement exposés...) à des éléments en relation avec les pratiques de prévention mises en œuvre au sein des établissements.

Le questionnaire s'articulait en 11 étapes successives et était composé de 61 questions principales (excluant les sous-questions). Chaque partie concernait un aspect particulier de l'établissement et l'accent était mis sur la partie concernant la gestion du risque. L'enquête comprenait des questions relatives au nombre de salariés de l'établissement, au secteur d'activité de l'établissement, à des données descriptives et aux mesures de gestion des risques mises en œuvre en s'appuyant sur les mesures générales de prévention. L'enquête portait sur l'activité des établissements en 2013. Les thèmes abordés dans l'enquête, avec leurs sous-objectifs associés et quelques exemples sont présentés en annexe III.

Avant la phase d'envoi, le questionnaire a été enrichi selon un processus de validation en 2 étapes. Les questions devaient être comprises par tous, être explicites et précises. De même, les thèmes abordés et le vocabulaire employé devaient être adaptés à l'industrie. Une étape de validation au sein de l'Institut a permis de reformuler certaines questions, de préciser des types de réponses... La version révisée du questionnaire a été transmise à d'autres acteurs : industriels (pétrochimique), acteurs de la prévention (GIPHISE) et membres d'organisations syndicales (UIC, CFBP, UFIP...). Cette seconde phase de validation a permis de vérifier et d'améliorer la compréhension de certaines questions, d'autres ont été réécrites pour intégrer des termes spécifiques à l'industrie.

Les organisations professionnelles et le réseau de prévention des CARSAT/CRAM, servant de relais de l'information et d'accompagnateur dans le remplissage du questionnaire, ont été informés de la réalisation de l'enquête e-mailing.

L'envoi a été planifié le 25 mars 2014 afin d'assurer une meilleure réception du message électronique (hors vacances scolaires des différentes zones géographiques). Deux relances ont été programmées afin de garantir un taux de réponses satisfaisant pour permettre l'exploitation des données recueillies. Des organisations professionnelles ont également été acteurs, dans le relais du questionnaire à leurs adhérents, afin de garantir sa réception. L'enquête a été clôturée le 22 juillet 2014.

Au cours de l'enquête, la collecte des réponses a été effectuée de différentes manières :

- Des établissements répondaient directement au questionnaire via le lien informatique (condition normale) ;
- Certains envoyaient leurs réponses par mail (majoritairement négative) ;
- D'autres prenaient contact par téléphone notamment pour obtenir de l'aide lors du remplissage du questionnaire ou pour transmettre leur réponse.

Des dispositions pratiques nécessaires ont alors été mises en œuvre pour garantir une collecte exhaustive des réponses et assurer le bon déroulement de l'enquête. Par exemple, lorsque des établissements nous contactaient par téléphone ou par mail pour dire ne pas être concernés par l'enquête, il a été nécessaire de se substituer à l'établissement, de remplir le questionnaire qui leur était destiné et de supprimer l'entreprise de la liste des destinataires afin d'éviter qu'ils ne soient relancés.

2.3. Le traitement et l'interprétation des données recueillies

Les informations provenant des visites d'établissements et celles obtenues par l'enquête ont été rassemblées pour former un seul et unique fichier à traiter.

Le traitement statistique a été réalisé par l'intermédiaire des logiciels Sphinx et Excel.

La méthodologie de l'étude peut être déclinée selon le tableau 1.

Tableau 1 : Etapes de l'étude

Etapes principales	Opérations	Objectifs associés
Collecte des informations	Recherches bibliographiques	Collecter des informations générales : ➤ Dangerosité, VLEP ➤ Utilisation/Production ➤ Secteurs d'activité ➤ Mesures réalisées ➤ Populations potentiellement exposées
	Exploitation de la littérature et des banques de données	Dresser des profils d'exposition
	Prise de contacts	Echanger avec : ➤ Producteurs/Utilisateurs ➤ Experts des domaines industriels et de la prévention ➤ Médecins du travail ➤ Organisations professionnelles
Enquête auprès des établissements	Interventions en entreprises	Intervenir dans des établissements : ➤ Choisir des entreprises (1 à 2) par secteurs d'activité sélectionnés ➤ Faire varier la tranche d'effectif des établissements
	Enquête auprès des établissements n'ayant pas fait l'objet d'une visite	Elaborer un questionnaire Rechercher des adresses mails Réaliser l'enquête en ligne
Traitement des résultats	Traitement statistique	Utiliser des logiciels de traitement : Sphinx et Excel

3. Informations générales sur le 1,3-butadiène

3.1. Identification et propriétés physico-chimiques

Les tableaux 2 et 3 présentent des informations générales relatives au 1,3-butadiène.

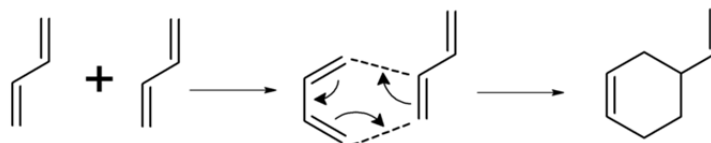
Tableau 2 : Identification de la substance [5, 12]

Numéro CAS	106-99-0
Numéro index	601-013-00-X
Numéro EINECS :	203-450-8
Nom	1,3-butadiène
Formule brute	C ₄ H ₆
Synonymes	Alpha, gamma-butadiène, Bivinyle, Diéthylène, Divinyl, Erythrène, Vinyléthylène...
Structure et formule moléculaire	H ₂ C=CH – CH=CH ₂ , C ₄ H ₆

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du 1,3-butadiène [5, 12]

Forme physique	Gaz incolore, disponible sous la forme d'un gaz liquéfié sous pression
Masse molaire	54,09 g/mol
Point de fusion	- 108,9°C
Point d'ébullition	- 4,4°C
Point d'éclair	-85°C à 76°C (selon les sources)
Température d'auto inflammation	415 à 429°C (selon les sources)
Limites d'explosivité dans l'air (en volume %)	Limite inférieure : 1,4 à 2 %
	Limite supérieure : 11,5 à 16,3 %
Densité (D ₄ ²⁰)	0,62
Densité du gaz (air=1)	1,87
Pression de vapeur	240,0 kPa à 20°C 280,0 kPa à 30 °C 490,0 kPa à 50 °C
Solubilité	Dans l'eau : 0,735 g/l à 20°C
	Soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone
Facteur de conversion	1 ppm = 2,21 mg/m ³ à 25°C

Dans l'air, le 1,3-butadiène est réactif, il se dimérise pour former du 4-vinylcyclohexène (N° CAS : 100-40-3).



Cette réaction peut également se retrouver lors de la vulcanisation des polymères à base de 1,3-butadiène. Cette substance peut donner naissance à des dérivés époxydes mutagènes et son administration à doses élevées (administration orale journalière de 200 et 400 mg/kg pendant 2 ans) chez la souris peut engendrer un cancer de l'ovaire. L'ACGIH (1996) a proposé une TLV-TWA de 0,1 ppm (0,44 mg/m³) pour le 4-vinylcyclohexène [4].

Le 1,3-butadiène se polymérise facilement en présence d'oxygène, dans l'air ou à température élevée. Il donne naissance à de l'acroléine et des peroxydes explosifs, sensibles aux chocs et à la chaleur. Ainsi, le 1,3-butadiène commercialisé contient toujours un inhibiteur de polymérisation, souvent le *p*-tert-butylcathécol (TBC) (N° CAS : 98-29-3) et la durée de stockage est limitée à 1 an.

3.2. Données toxicologiques

Les données toxicologiques proviennent de diverses sources documentaires publiées par des organismes reconnus : le rapport de l'ATSDR (2012), les documents de l'INRS (2012), les monographies du CIRC (2008, 2010)... Les références bibliographiques sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique.

3.2.1. Devenir dans l'organisme

3.2.1.1. Absorption

La principale voie de pénétration dans l'organisme du 1,3-butadiène est l'inhalation, par le tractus respiratoire. Il s'y distribue largement et est éliminé sous forme de CO₂ dans l'air expiré et sous forme conjuguée, dans les urines. La voie cutanée, considérée comme une voie d'exposition mineure mais théoriquement probable est peu documentée.

Les études de cinétique d'absorption réalisées sur des animaux de laboratoire (rats, souris et singes) avec un marqueur radioactif, le [¹⁴C]-1,3-butadiène, montrent que la quantité relative absorbée diminue quand la concentration augmente (lors d'une exposition de 6h, chez le rat : 1,5 % de 7 100 ppm et 17 % de 0,8 ppm ; chez la souris : 4 % de 1 000 ppm et 20 % de 7 ppm) [15]. L'absorption du 1,3-butadiène est beaucoup plus faible chez les primates et l'homme [16].

3.2.1.2. Distribution

Le gaz pénètre, par diffusion passive, des alvéoles dans le sang. La distribution, étudiée chez les rongeurs, montre que le 1,3-butadiène et ses métabolites se distribuent largement dans les tissus dès le début de l'exposition. Après une heure d'exposition, les plus fortes concentrations sont retrouvées dans le sang, le tractus respiratoire, les intestins, le foie, les reins, la vessie et le pancréas [17].

3.2.1.3. Métabolisme

Selon les données obtenues *in vitro* et *in vivo*, le schéma métabolique du 1,3-butadiène est identique pour toutes les espèces étudiées, y compris l'homme :

- Le 1,3-butadiène (**BD**) est initialement oxydé en 1,2-époxy-3-butène (**EB**, un monoépoxyde) par les cytochromes P450 (CYP2E1 et CYP2A6) [18] ;
- Le **EB** est ensuite oxydé en 1,2:3,4-diépoxybutane (**DEB**, un diépoxyde) sous l'action du CYP2E1 et plus faiblement sous l'action du CYP2A6 et CYP2C9 [19] ou hydrolysé par l'époxyde hydrolase (EH) en 1,2-dihydroxy-3-butène ou **butènediol**, (**B-diol**) ;
- L'oxydation du **B-diol** par le cytochrome P450 (CYP2E1) et l'hydrolyse du **DEB** par l'époxyde-hydrolase produisent du 1,2-dihydroxy-3,4-époxybutane (**EB-diol**) ;
- Le B-diol peut également être métabolisé par l'alcool déshydrogénase (ADH) et le cytochrome P450 (CYP2E1) pour former la 1-hydroxy-3-butène-2-one (hydroxyméthylvinyle cétone) **HMVK**.

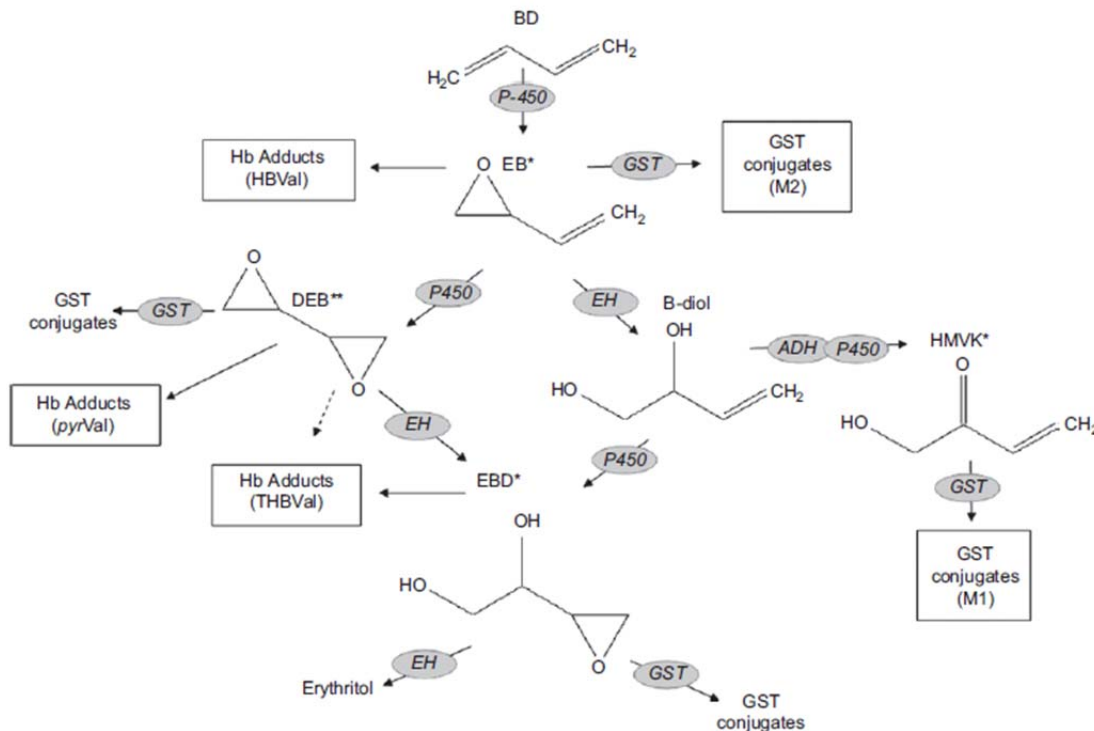


Figure 2 : Métabolisme du 1,3-butadiène selon Kirman [20]

Légende

BD : 1,3-butadiène

EB : 1,2-époxy-3-butène (monoépoxyde)

B-diol : 1,2-dihydroxy-3-butène

DEB : 1,2:3,4-diépoxybutane (diépoxyde)

EBD ou EB-diol : 1,2-dihydroxy-3,4-époxybutane

HMVK : 1-hydroxy-3-butène-2-one

Il existe cependant des différences d'absorption et de cinétique métabolique entre les espèces qui modifient les concentrations sanguines et la charge corporelle en 1,3-butadiène et en ses métabolites.

Le taux de formation de l'époxybutène (EB) est inversement proportionnel à l'activité époxyde hydrolase hépatique de chaque espèce. Chez la souris, la charge corporelle d'époxybutène est de 2 à 5 fois supérieure à celle des rats Sprague-Dawley exposés à des concentrations similaires de 1,3-butadiène et 100 fois plus importante chez le singe et l'Homme [15].

La quantité de diépoxyde (DEB) formé par l'oxydation du monoépoxyde (EB) semble varier selon les espèces. Les concentrations en DEB chez la souris sont 40 à 160 plus élevées que chez le rat et le taux de DEB est plus important chez la femelle que chez le mâle. Ce qui correspond à l'incidence plus grande des tumeurs chez les femelles [21, 22].

3.2.1.4. Elimination

Le monoépoxyde (EB), le diépoxyde (DEB) et le butènediol peuvent être détoxifiés par hydrolyse ou être conjugués avec les glutathions S-transférases (GSH). Les principaux métabolites formés, des acides mercapturiques, finissent par être éliminés dans l'urine :

- Le N-acétyl-S-(3,4-dihydroxybutyl)cystéine (DHBMA ou M1), formé à partir du conjugué au glutathion du 1,2-dihydroxy-3-butène (butènediol) ;
- Un mélange d'isomères de S-(1-hydroxy-2-butène-1-yl)-N-acétyl-cystéine et de S-(2-hydroxy-3-butène-1-yl)-N-acétyl-cystéine (MHBMA ou M2), formé à partir du conjugué au glutathion du 1,2-époxy-3-butène (EB). Ces deux isomères ont été quantifiés dans les urines des rats et des souris [23].

3.2.2. Toxicité aiguë

Les intoxications peuvent être induites par une inhalation massive de gaz ou une projection de celui-ci sur la peau [12].

Les principaux effets du 1,3-butadiène sont des irritations oculaires, des voies respiratoires et de la peau. L'inhalation de fortes concentrations (> 10 000 ppm), peut induire une toux, une ébriété et une sensation de fatigue pouvant être accompagnées de céphalées et d'un flou visuel. Le gaz est moyennement irritant pour les yeux, la gorge et les voies aériennes supérieures. Le contact avec le gaz sous pression peut engendrer des brûlures par le froid [12, 24].

3.2.3. Toxicité chronique

La toxicité du 1,3-butadiène s'exerce essentiellement par inhalation.

Aucune donnée ne reflète les effets induits suite à une exposition chronique liée au 1,3-butadiène isolé. Les expositions multiples impliquent généralement le styrène, le benzène et le 1,3-butadiène.

Une étude réalisée au début des années 1980, a rapporté des changements minimes des paramètres hématologiques chez 8 travailleurs exposés par inhalation à environ 20 ppm de 1,3-butadiène, 14 ppm de styrène et 0,03 ppm de benzène par rapport à 145 travailleurs

exposés à 2 ppm de 1,3-butadiène, 2 ppm de styrène et 0,1 ppm de benzène. Il a été observé chez les travailleurs les plus exposés, une diminution du nombre des globules rouges, des plaquettes et des polynucléaires neutrophiles ainsi que de l'hémoglobine [25]. Une étude plus récente n'a pas rapporté de lien entre le développement d'anomalies hématologiques et une exposition au 1,3-butadiène chez des ouvriers de la pétrochimie [26]. Une augmentation significative d'adduits à l'hémoglobine a été décrite chez des travailleurs chinois exposés à des concentrations de l'ordre de 2 ppm. Des anomalies hématologiques ont été également observées (concentration augmentée de lymphocytes et de plaquettes) [27]. Les études réalisées chez les travailleurs de l'industrie du caoutchouc synthétique ou utilisant du 1,3-butadiène monomère ont permis d'évaluer le potentiel cancérigène du 1,3-butadiène chez l'homme. Ces études épidémiologiques, plus connues sous les noms de cohortes de « *Divine* » et « *Delzell* » ont permis d'établir un lien entre pathologies cancéreuses et expositions au 1,3-butadiène. A partir des études actualisées, le CIRC a classé le 1,3-butadiène cancérigène de catégorie 1 en 2008. Ainsi, le rôle du 1,3-butadiène a été avéré dans l'apparition de cancers hématopoïétiques et du système lymphatique, tels que les lymphomes non-Hodgkiniens chez les salariés exposés [8].

3.2.3.1. Effets sur la reproduction et le développement

Aucune information n'est disponible quant aux effets du 1,3-butadiène sur la reproduction et le développement chez l'Homme [12].

3.2.3.2. Effets génotoxique et mutagénicité

Alors que les effets mutagènes et génotoxiques du 1,3-butadiène et de ses métabolites (1,2-époxy-3-butène (EB), 1,2-dihydroxy-3,4-époxybutane (EB-diol), 1,2:3,4-dipoxybutane (DEB)) sont démontrés *in vitro* et *in vivo* [8], les effets sur l'homme sont controversés [12, 28]. Selon les résultats d'études épidémiologiques, l'association entre les marqueurs d'effets génotoxiques (mutations HPRT (hypoxanthine-guanine phosphoribosyltransférase) sur lymphocytes sanguins, aberrations chromosomiques) sont contradictoires. Certaines études ne retrouvent pas d'association entre les marqueurs d'effet génotoxique chez des travailleurs et l'exposition au 1,3-butadiène à des concentrations inférieures à 1 ppm sur 8h/j ou 2 ppm sur 6h/j, alors que d'autres rapportent une augmentation significative des délétions du gène HPRT des lymphocytes sanguins pour des concentrations moyennes de 1,3-butadiène supérieures à 3 ppm [12].

Le pouvoir potentiel mutagène des métabolites du 1,3-butadiène peut être présenté de la manière suivante : DEB >> EB > EB-diol [29].

3.3. Classification

Le 1,3-butadiène est un agent chimique inflammable, cancérigène et mutagène. Il fait l'objet d'une classification harmonisée au niveau européen.

3.3.1 Classification selon la directive 67/548/CEE

L'arrêté du 20 avril 1994 (Journal Officiel du 8 mai 1994) relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques modifié par la directive européenne 2001/59/CEE portant 28^{ème} adaptation au progrès technique (28th ATP) de la directive 67/548/CEE, prévoit l'étiquetage et la classification présentés dans le tableau 4 :

Tableau 4 : Etiquetage et classification selon la directive 67/548/CEE

Symbole de danger	Classification
 F+ - Extrêmement inflammable  T - Toxique	R12 : Extrêmement inflammable Canc. cat. 1, R45 : Peut causer le cancer Muta. cat. 2, R46 : Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires S45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette) S53 : Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation

3.3.2. Classification selon le règlement CLP

Dans le cadre du Règlement Européen N°1272/2008, relatif à la classification, à l'étiquetage et l'emballage des substances et mélanges, dit règlement CLP [30], le 1,3-butadiène est classé cancérigène, mutagène et gaz extrêmement inflammable. L'étiquetage et la classification du 1,3-butadiène sont présentés dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Etiquetage et classification selon le règlement CLP

Mention d'avertissement	Symbole de danger	Classification CMR	Mention de danger
Danger	  	Cancérogène (cat. 1A) Mutagène (cat. 1B)	H220 : Gaz extrêmement inflammable H350 : Peut provoquer le cancer H340 : Peut induire des anomalies génétiques

Les conseils de prudence choisis en fonction de l'utilisation, répondent à l'annexe 1 du règlement CLP [30] :

- P201 : Se procurer les instructions avant utilisation ;
- P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. – Ne pas fumer ;
- P243 : Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques ;
- P273 : Éviter le rejet dans l'environnement ;
- P309/311 : EN CAS d'exposition ou de malaise : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin ;
- P377 : Fuite de gaz enflammé : Ne pas éteindre si la fuite ne peut pas être arrêtée sans risque ;
- P381 : Éliminer toutes les sources d'ignition si cela est faisable sans danger ;
- P410/403 : Protéger du rayonnement solaire. Stocker dans un endroit bien ventilé.

La classification du 1,3-butadiène a évolué dans le temps pour certains organismes et elle est actuellement relativement homogène.

Le tableau 6 présente les classifications du 1,3-butadiène de différents organismes internationaux.

Tableau 6 : Classification du 1,3-butadiène au niveau international

Organismes	Classification
Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) France	Groupe 1 : agent cancérigène pour l'homme (2008, 2013)
National Toxicology Program (NTP) Etats-Unis	Classe A : connu pour être cancérigène pour l'homme (2000, 9 th Report on Carcinogens, RoC)
American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) Etats-Unis	Catégorie A2 : cancérigène confirmé chez l'homme (2007)
Deutsche Forschungsgemeinschaft (DGF) Allemagne	Catégorie 1 : substance provoquant le cancer chez l'homme (2006)
Système international d'information sur l'exposition professionnelle aux agents cancérigènes (CAREX) Canada	Groupe A : groupe de priorité élevée – exigeant des mesures immédiates en vue de leur surveillance

3.4. Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

En France, il n'existe pas de valeur limite d'exposition professionnelle sur 8 heures (VLEP-8h) ni de valeur limite court terme (VLCT). La valeur de référence couramment utilisée pour comparer les mesures de concentrations de 1,3-butadiène est celle établie notamment par l'ACGIH en 1996, soit 2 ppm (4,4 mg/m³) [4].

Le tableau 7 donne les valeurs limites attribuées au 1,3-butadiène au niveau international.

Tableau 7 : Valeurs limites d'exposition professionnelle du 1,3-butadiène au niveau international [31]

	Valeur limite 8 heures		Valeur limite – Court terme	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
Allemagne (AGS)	2 (1) 0,2 (2)	5 (1) 0,5 (2)	16 (1) (3)	40 (1) (3)
Angleterre	10	22		
Australie	10	22	/	/
Autriche	5	11	20	44
Belgique	2	4,5	/	/
Corée du Sud	2	4,4	10	22
Danemark	10	22	20	44
Espagne	2	4,5	/	/
États-Unis - ACGIH	2	4,4	/	/
États-Unis - NIOSH	0,19 (1)			
États-Unis - OSHA	1		15	
Finlande	1	2,2	/	/
Irlande	1	2,2	/	/
Nouvelle Zélande	10	22	/	/
Pays-Bas	/	46,2		
Pologne	/	4,4	/	/
Québec – Canada	2	4,4	/	/
Singapour	2	4,4	/	/
Suède	0,5	1	5 (1)	10 (1)
Suisse	5	11		
Allemagne AGS [32]	(1) Concentration correspondant à un niveau de risque de cancer « tolérable » (4 : 1 000) (2) Concentration correspondant à un niveau de risque de cancer « acceptable » (4 : 10 000 jusqu'en 2018, puis 4 : 100 000) (3) Valeur moyenne			
Suède	(1) Valeur moyenne sur 15 minutes			
Etats-Unis - NIOSH	(1) Concentration la plus faible			

Dans le cadre de ses travaux d'expertise nécessaires à la fixation d'une VLEP pour le 1,3-butadiène, l'ANSES a analysé des évaluations de risques conduites en milieu de travail par différents organismes d'expertises : Santé Canada (2000), SCOEL (2007) et AGS (German Committee on Hazardous Substance (2008)), ainsi qu'un examen de la cohérence des données épidémiologiques de la cohorte de Delzell.

Le tableau 8 compare les résultats des 3 travaux menés par les organismes proposant des ordres de grandeur sur les risques liés à l'exposition en milieu professionnel au 1,3-butadiène.

Tableau 8 : Comparaison des résultats des évaluations des risques

	Santé Canada	AGS	SCOEL
Niveau de risque (décès supplémentaire par leucémie) associé à une exposition professionnelle de 1 ppm	3 pour 1 000	2 pour 1000	De 0 à 11 pour 1000
Niveau d'exposition correspondant à un risque de 10 ⁻⁴ de décès par leucémie	0,08 mg/m ³	0,1 mg/m ³	

Le CES VLEP retient les calculs de risques effectués par Santé Canada proposant une quantification de la relation exposition/réponse pour caractériser les risques chez l'homme. Les résultats procurent une bonne estimation du risque de décès par leucémie résultant d'une exposition au 1,3-butadiène.

Considérant une extrapolation linéaire aux faibles doses, les résultats obtenus selon un scénario d'exposition professionnelle de 8 heures par jour, 240 jours par année sur 45 ans de vie professionnelle (probabilité calculée jusqu'à 70 ans), le CES VLEP retient l'estimation de l'excès de risque additionnel de décès par leucémie de :

- 10⁻³ pour 45 ans d'exposition à une concentration de 0,8 mg.m⁻³ ;
- 10⁻⁴ pour 45 ans d'exposition à une concentration de 0,08 mg.m⁻³ ;
- 10⁻⁵ pour 45 ans d'exposition à une concentration de 0,008 mg.m⁻³.

Ces valeurs constituent les références que propose l'ANSES au gestionnaire de risque pour fixer une VLEP sur 8 heures.

Par manque de données quantitatives sur l'exposition court terme, aucune VLEP-CT n'est proposée. Cependant l'ANSES préconise de ne pas dépasser sur 15 minutes une concentration correspondant à 5 fois la VLEP-8h qui sera fixée afin de limiter les pics d'exposition qui pourraient avoir un rôle dans la genèse des leucémies. Par ailleurs, l'attribution de la mention peau n'est pas retenue, dans la mesure où la pénétration cutanée du 1,3-butadiène semble négligeable.

Au Pays-Bas, le comité DECOS (comité d'experts du conseil de la santé professionnelle des Pays-Bas) a publié en août 2013, une étude portant sur l'évaluation des risques pour la santé liés à une exposition au 1,3-butadiène [33]. A partir des données publiées sur la toxicité du 1,3-butadiène (expérimentations animales et études épidémiologiques) et à partir de la monographie du CIRC de 2008 [8], le DECOS a évalué les risques pour la santé liés à une exposition au 1,3-butadiène. Le DECOS a conclu que l'inhalation de 1,3-butadiène pouvait engendrer des leucémies, des cancers et des effets génotoxiques stochastiques

induit par l'action de ses métabolites. A partir d'une étude épidémiologique [34], évaluant le taux de mortalité d'environ 17 000 travailleurs à la production de styrène-butadiène, le comité a estimé, pour différentes concentrations de 1,3-butadiène dans l'air pondérées sur 8 heures pendant 40 ans, l'excès de risque de mortalité par cancer. Il en résulte que :

- Une concentration de 0,1 mg/m³ (0,05 ppm) correspond à un excès de 4 pour 100 000 dans la population générale ;
- Une concentration de 10 mg/m³ (5 ppm) correspond à un excès de 4 pour 1 000 dans la population générale.

Dans le cadre d'une nouvelle proposition de directive du Parlement européen et du Conseil modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, le 1,3-butadiène figure parmi les agents chimiques pour lesquels une VLEP serait proposée. A ce jour, cette valeur correspondrait à une VLEP-8h de 1 ppm, soit 2,2 mg/m³.

3.5. Les méthodes de prélèvements et d'analyses [3]

Les méthodes reconnues et validées pour mesurer les niveaux d'exposition professionnelle au 1,3-butadiène, satisfaisant l'ensemble ou la majorité des critères de la norme EN 482 : 2015, relative à l'exposition sur les lieux de travail sont présentées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Méthodes et protocoles de mesure de 1,3-butadiène

Méthode	Protocoles	Limites détection (LD)
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	NIOSH 1024 - Issue 2 - 1994	NIOSH : LD = 0,2 µg de 1,3-butadiène sur le tube, soit 8 µg/m ³ pour 25 L d'air prélevé*
	INRS – Métropol 076 – 2013	INRS : LD = 0,18 µg de 1,3-butadiène sur le tube soit 6 µg/m ³ pour 30 L d'air prélevé*
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de p-butylcathécol Désorption CS ₂ Analyse par GC/FID	OSHA 56 - 1985	LD (déterminé par dopage des tubes) = 0,60 µg de 1,3-butadiène sur le tube, soit 0,2 mg/m ³ pour un prélèvement de 3 L
Prélèvement par pompage sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	MDSH 53/2 - 2003	Non déterminé
Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube Désorption thermique Analyse par GC/FID	MDSH 63/2 - 2005 MDSH 80 - 1995	Non déterminé

* : volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h

3.6. Surveillance biologique des expositions [12, 35-37]

La surveillance biologique des expositions est complémentaire à la surveillance des atmosphères. Elle permet d'affiner l'évaluation de l'exposition au poste de travail, en donnant un reflet de la quantité de produit ayant pénétré dans l'organisme.

Elle peut être définie comme l'identification et la mesure des substances de l'environnement du poste de travail dans les liquides biologiques (le plus souvent sang et urine) ou l'air expiré des salariés exposés, pour évaluer l'exposition réelle et le risque pour la santé de chacun d'eux en comparant les résultats à des références appropriées. Les paramètres de la surveillance biologique sont appelés indicateurs biologiques d'exposition (IBE), bio-marqueurs ou bio-indicateurs d'exposition.

Pour le 1,3-butadiène, le dosage des acides mercapturiques, l'acide dihydroxy-butylmercapturique (DHBMA ou 1,2-dihydroxy-4-[N-acétylcystéinyl]-butane) et l'acide monohydroxy-3-butényl mercapturique (MHBMA ou mélange isomérique de 1-hydroxy-2-(N-acétylcystéinyl)-3-butène et 1-(N-acétylcystéinyl)-2-hydroxy-3-butène) dans les urines de fin de poste et/ou fin de semaine est proposé pour la surveillance biologique. Ces paramètres sont spécifiques et semblent bien corrélés avec l'exposition de la journée.

Il n'y a pas d'indicateur biologique ou de valeur biologique d'exposition (VLB) en France pour le 1,3-butadiène.

La commission allemande, la Deutsche Forschungsgemeinschaft, ne propose pas de valeur biologique (*Biologischer Arbeitsstoff-Toleranz-Wert* (BAT)) pour le 1,3-butadiène, mais propose des valeurs EKA (Expositionsäquivalente für Krebserzeugende Arbeitsstoffe ou équivalent exposition pour les substances cancérigènes). Ces valeurs EKA sont définies en établissant une relation entre la concentration de la substance dans l'air des lieux de travail et la concentration de cette substance ou ses métabolites au sein de l'organisme.

Tableau 10 : Correspondance entre la concentration dans l'air et dans l'organisme du 1,3-butadiène

Air 1,3-butadiène		Urine	
		3-Dihydroxybutyl mercapturic acide (DHBMA)	2-Hydroxy-3-butenyl mercapturic acide (MHBMA)
ml/m ³	mg/m ³	µg/g créatinine	µg/g créatinine
0,20	0,45	600	10
0,50	1,10	1 000	20
1,00	2,30	1 600	40
2,00	4,50	2 900	80
3,00	6,80	4 200	120

Référence : List of MAK and BAT values 2015 [36]

Par exemple, il faut lire, lors d'une exposition au 1,3-butadiène à des concentrations de l'ordre de 1,10 mg/m³, le taux de DHBMA urinaire en fin de poste (et/ou après plusieurs postes lors d'exposition chronique) est de 1 000 µg/g de créatinine et celui du MHBMA urinaire en fin de poste (et/ou après plusieurs postes lors d'exposition chronique) est de 20 µg/g de créatinine.

L'ACGIH a fixé un Biological Exposure Index (BEI) pour le 1,3-butadiène et recommande une concentration urinaire de 2,5 mg/L de DHBMA dans les urines en fin de poste, correspondant à une exposition de 2 ppm sur 8 heures. Une notation « Sq » est associée dans la mesure où certaines études ne rapportent pas d'association significative entre le 1,3-butadiène dans l'air et la concentration de DHBMA dans les urines. Une notation « B » est également associée au BEI car des concentrations de DHBMA qui pourraient affecter l'interprétation des résultats des dosages biologiques, ont été retrouvées dans des urines de sujets n'ayant pas été exposés professionnellement au 1,3-butadiène.

Le dosage du MHBMA n'a pas été retenu par l'ACGIH comme BEI, en partie, en raison de son élimination urinaire très variable en fonction du phénotype de la glutathion-S-transférase.

Le MHBMA et le DHBMA sont présents dans les urines de sujets non professionnellement exposés.

L'ACGIH a établi un BEI pour le dosage des adduits à l'hémoglobine (N-(1- et N-(2-(hydro-3-butényl)valine) à 2,5 pmol/g d'Hb après au moins 4 mois d'exposition, le moment de prélèvement étant non défini. Une notation « Sq » est associée dans la mesure où une seule étude rapporte une relation significative entre les concentrations de 1,3-butadiène dans l'air et les adduits. Ce paramètre, témoin de l'exposition des 3 mois précédents, n'est pas toujours bien corrélé avec l'intensité de l'exposition. Ces adduits sont présents dans les urines de sujets non professionnellement exposés (à des taux < 1 pmol/g d'Hb). La méthode de dosage est assez complexe et devra être suffisamment sensible.

3.7. Tableaux de maladies professionnelles [38]

Les affections induites par l'exposition professionnelle au 1,3-butadiène ne constituent pas un tableau de maladies professionnelles. Néanmoins, la loi n° 93-121 du 27 janvier 1993, portant diverses mesures d'ordre social, a institué une nouvelle procédure de reconnaissance du caractère professionnel des maladies.

« Il est désormais possible de reconnaître le caractère professionnel d'une maladie non mentionnée dans un tableau, mais directement et essentiellement imputable à l'activité professionnelle habituelle de la victime et entraînant le décès de celle-ci ou une incapacité permanente d'au moins 25 % (art. L. 461-1 alinéa 4 et R. 461-8 du code de la sécurité sociale). Dans ce cas de reconnaissance « hors tableau », la présomption d'origine tombe également. Le dossier présenté au Comité régional de reconnaissance des maladies professionnelles (CRRMP) doit permettre d'apprécier l'existence d'un lien direct et essentiel entre l'activité professionnelle habituelle et la maladie. » Le CRRMP, composé d'experts médicaux, statue sur le lien de causalité entre la maladie et le travail habituel de la victime. Cet avis s'impose à l'organisme de sécurité sociale.

Constitué par la caisse d'Assurance Maladie, le dossier comprend, notamment, un avis motivé du médecin du travail de l'entreprise de la victime et un rapport de l'employeur, permettant d'apprécier les conditions d'exposition de cette dernière au risque professionnel.

Au cours de l'étude, le groupe de travail de la Commission de Pathologies Professionnelles (CPP) du Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail (COCT) réalisait des travaux afin d'établir un tableau de maladies professionnelles portant sur le 1,3-butadiène.

Au moment de la rédaction du document, le tableau de maladies professionnelles n'était pas paru dans le Journal officiel.

3.8. Les mesures de gestion des risques applicables sur les lieux de travail

Les mesures de prévention des risques applicables au 1,3-butadiène en milieu de travail sont celles qui s'appliquent aux agents CMR, compte tenu de sa classification actuelle. Les dispositions applicables sont celles énumérées aux articles R. 4412-59 à R. 4412-93 du Code du travail (CT) et celles parues dans la circulaire DRT N°12 du 24 mai 2006 [39].

Les règles d'aération et d'assainissement des locaux sont celles établies par les articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail, par la circulaire du ministère du travail du 9 mai 1985 et par les arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 et du 24 décembre 1993 relatifs aux installations.

4. Le 1,3-butadiène dans le milieu industriel

L'un des objectifs de l'étude est la détermination des secteurs industriels où le 1,3-butadiène peut induire une exposition potentielle au cours de certaines étapes de son cycle de vie. Les recherches bibliographiques ont consisté à identifier les secteurs associés aux sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène, c'est-à-dire les secteurs impliqués par :

- La production de 1,3-butadiène, isolé ou non ;
- Son utilisation en qualité de matière première, notamment dans la production de polymères ;
- La manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène
- D'autres sources d'exposition potentielles, telles que :
 - L'utilisation/manipulation de gaz de pétrole liquéfiés (GPL)
 - Le transport/stockage du 1,3-butadiène en tant que tel ;
 - L'utilisation de 1,3-butadiène à d'autres fins que la production de polymères, par exemple en recherche et développement...

Les étapes du cycle de vie qui n'ont pas été retenues dans cette étude sont les utilisations via les consommateurs et les domaines publics et le traitement des déchets (décharge, incinération...).

4.1. Les procédés de fabrication

4.1.1. Les premiers procédés [40]

Les premiers procédés de fabrication du 1,3-butadiène ont reposé sur les produits de conversion du charbon :

- Formaldéhyde (HCHO) ;
- Acétylène ($\text{HC} \equiv \text{CH}$) ;
- Acétaldéhyde (CH_3CHO) ;
- Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

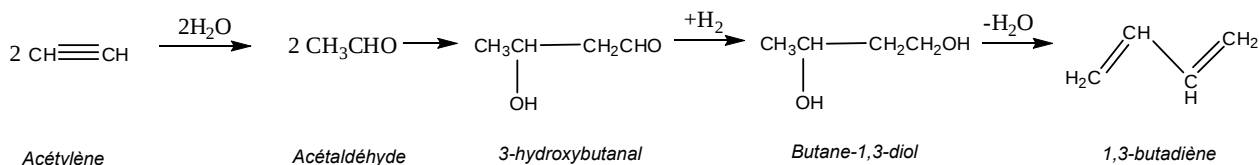
Il s'agit d'une fabrication classique du 1,3-butadiène par formation séquencée du motif C_4 à partir de 3 voies de synthèses :

- Deux voies à partir de composés en C_2 ;
- Une voie combinant de C_2 et C_1 , la plupart du temps séquencée.

Les trois voies de synthèse du 1,3-butadiène sont :

1. Le procédé en 4 étapes via l'acétaldéhyde et le butane-1,3-diol

L'acétylène est hydraté en acétaldéhyde, puis aldolisé en 3-hydroxybutanal. Ensuite ce dernier est réduit à 110°C et 300 bars sur un catalyseur au nickel en butane-1,3-diol. Ce diol est déshydraté en phase gazeuse à 270°C avec du polyphosphate de sodium comme catalyseur.

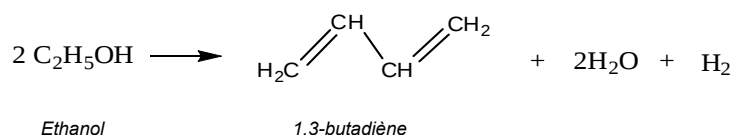


La sélectivité en 1,3-butadiène, rapportée à l'acétaldéhyde est de 70 %.

Une variante est de déshydrogéner l'éthanol en acétaldéhyde sur un catalyseur d'oxyde de zirconium et de tantale déposés sur silice à 300-350°C avec un rendement total de 70 %. Ce procédé est mis en œuvre en Inde et en Chine où deux unités ont assuré en 1990 une capacité de 85 000 tonnes.

2. Le procédé de Lebedew, développé en ex-URSS

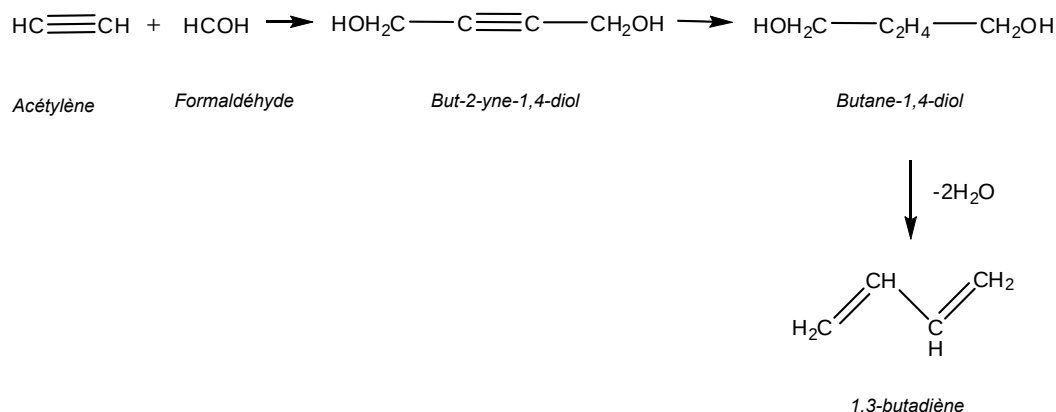
Ce procédé est valable pour les pays qui n'ont pas de pétrochimie mais qui ont accès au bio-éthanol. L'éthanol est déshydrogéné, déshydraté et dimérisé dans un seul réacteur à 370-390°C sur oxyde de magnésium déposé sur silice :



La sélectivité en 1,3-butadiène est également de 70 %.

3. Le procédé de Reppe

L'acétylène réagit avec le formaldéhyde pour donner du but-2-yne-1,4-diol puis du butane-1,4-diol. Ensuite il est possible d'effectuer une double déshydratation pour obtenir du 1,3-butadiène mais il est privilégié de procéder en 2 étapes en passant par le tétrahydrofurane. Actuellement, ce procédé n'est pas viable économiquement.



4.1.2. Les procédés commerciaux actuels

Le 1,3-butadiène est produit commercialement selon 3 procédés :

- La déshydrogénation catalytique du n-butane et du n-butène (procédé Houdry) [40, 41]

Le procédé Houdry consiste en une déshydrogénation catalytique du n-butane et en une déshydrogénation catalytique du n-butène. La déshydrogénation du n-butane s'effectue en présence de catalyseurs d'oxydes de chrome et d'aluminium, à une température comprise entre 600 et 680°C et à une pression entre 0,2 et 0,4 bars. Trois réacteurs ou plus peuvent être utilisés afin que les réactions soient conduites de manière décalée.

- La déshydrogénation oxydante du n-butène (procédé Oxo-D ou D-O-X) [42]

D'une manière générale, la déshydrogénation oxydante consiste en une injection de n-butènes, de vapeur et d'air à basse pression et à une température comprise entre 500 et 600°C sur un catalyseur en lit fixe. Le taux de conversion et la sélectivité en 1,3-butadiène sont compris entre 70 et 90 %.

- Le vapocraquage des hydrocarbures paraffiniques, en qualité de sous-produit de la fabrication d'éthylène.

Le vapocraquage des hydrocarbures est le plus employé, il représente plus de 95 % du 1,3-butadiène mondial [41].

Le **vapocraquage** est un procédé thermique qui consiste à casser des liaisons carbone-carbone ou carbone-hydrogène au sein des molécules d'hydrocarbures conduisant à la formation de molécules insaturées (oléfines) et d'hydrogène. Les réactions de craquage nécessitent un apport important d'énergie thermique et donc un niveau de température élevé. Ces réactions ont lieu dans des fours appelés « fours de pyrolyse ». La charge peut être lourde (gazoles), moyenne (naphta : mélange d'hydrocarbures issu de la distillation du pétrole) ou légère (éthane, propane, butane). La charge, mélangée à de la vapeur d'eau, passe rapidement dans des tubes d'acier (6,5 – 12 cm) situés dans un four dont la température atteint 790 – 830°C en fonction de la charge.

Les produits obtenus sont l'hydrogène, l'éthylène, le propylène, le 1,3-butadiène, le benzène, le toluène et d'autres aromatiques.

La fraction de 1,3-butadiène varie en fonction de la charge d'hydrocarbures (gazoles, naphta, éthane...) introduite dans le vapocraqueur. Cette fraction est d'autant plus faible que le point d'ébullition des hydrocarbures est bas.

En 2012, en Europe, le naphta représente 75 % des charges vapocraquées, l'éthane, le butane et le propane représentant 12,5 % des charges.

Le tableau 11 donne des exemples de composition du produit obtenu selon la charge utilisée.

Tableau 11 : Composition du produit en fonction de la charge [43]

Composition finale (%) pour diverses charges	Charges du vapocraqueur					
	éthane	propane	butane	naphta	gazole	gazole lourd
dihydrogène	8,8	2,3	1,6	1,5	0,9	0,8
méthane	6,3	27,5	22,0	17,2	11,2	8,8
éthylène	77,8	42,0	40,0	33,6	26,0	20,5
propylène	2,8	16,8	17,3	15,6	16,1	14,0
1,3-butadiène	1,9	3,0	3,5	4,5	4,5	5,3
autres C4	0,7	1,3	6,8	4,2	4,8	6,3
benzène	0,9	2,5	3,0	6,7	6,0	3,7
toluène	0,1	0,5	0,8	3,4	2,9	2,9
C8 aromatiques	-	-	0,4	1,8	2,2	1,9
C8 non aromatiques	0,7	3,6	2,9	6,8	7,3	10,8
fioul	-	0,5	1,7	4,7	18,1	25,0

En sortie du vapocraqueur, le 1,3-butadiène « brut » peut être :

- Recyclé dans le vapocraqueur. Le 1,3-butadiène est considéré comme une nouvelle charge ;
- Hydrogéné, pour produire un mélange l'isobutylène et de 1-butène ;
- Purifié, par distillations extractives et conventionnelles, dont les solvants d'extraction peuvent être un mélange aqueux de furfural/méthoxypropionitrile, une solution aqueuse de N-méthylpyrrolidone, la diméthylformamide et l'acétonitrile.

Au 1,3-butadiène « purifié » (> 99,5 %), il est ajouté du *p*-tert-butylcatéchol (TBC) pour le stabiliser. En effet, l'augmentation légère de la température, de la pression ou un choc mécanique peuvent provoquer une réaction de polymérisation (formation de « pop-corn ») qui peut devenir violente et entraîner des incendies ou des explosions.

En France, 7 vapocraqueurs dont les capacités en éthylène de 2014 ont été identifiés (tableau 12).

Tableau 12 : Liste des vapocraqueurs en France et leur capacité [44]

Exploitant	Localisation	Capacité d'éthylène kT	NAF
LyondellBasell	L'Etang de Berre (13 - Bouches-du-Rhône)	470	20.59Z
TOTAL	Carling 57 - Moselle 57	330	20.16Z
Versalis	Dunkerque (59 - Nord-Pas-de-Calais)	380	2014Z
A.P. Feyzin (57,5% Total – 42,5% Solvay)	Feyzin (69 - Rhône)	250	19.20Z
TOTAL	Gonfreville l'Orcher (76 - Seine Maritime)	525	20.14Z
Naphtachimie (50% Inéos – 50% Total)	Lavera (13 - Bouches-du-Rhône)	740	20.13B
ExxonMobil	Notre Dame de Gravenchon (76 - Seine Maritime)	425	19.20Z

Le 1,3-butadiène est également présent dans certaines coupes pétrolières issues du raffinage du pétrole. Il est notamment contenu dans les coupes C₄ produites en sorties des unités de craquage catalytique.

Les principes **du raffinage du pétrole et du craquage catalytique** sont rappelés ci-dessous [45].

Après être dégazé et dessalé, le pétrole brut subit un fractionnement par distillation atmosphérique. Basée sur le procédé qui met en jeu les différences de volatilité entre les différents constituants du pétrole brut, la distillation atmosphérique associée aux colonnes de séparation des gaz et des essences, permettent la séparation des différentes coupes pétrolières de la plus légère à la plus lourde.

La distillation à pression atmosphérique réalisée entre 70° et 380°C permet d'obtenir les différentes coupes suivantes (figure 1) :

- A 70°C une fraction légère dont on extrait par la suite du gaz (méthane, éthane, propane et butane) ;
- Entre 70°C et 220°C : deux fractions dites essences et naphta ;
- Une fraction kérosène qui sera transformée en carburéacteur et en divers solvants ;
- Une fraction gazole, destinée au carburant gazole et au fioul domestique ;
- A 370 ou 380°C, les résidus dits « atmosphériques » sont récupérés en fond de colonne

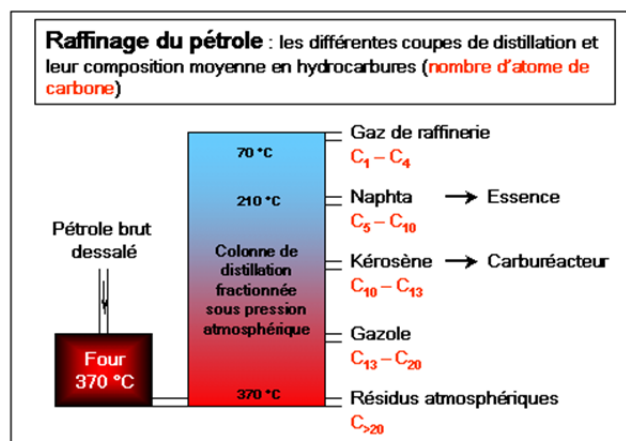


Figure 3 : La distillation atmosphérique

En fond de colonne de distillation atmosphérique, les résidus atmosphériques contiennent des hydrocarbures à longues chaînes. Cette charge est distillée sous pression réduite (ou distillation sous vide) entre 70°C et 350°C et permet d'obtenir :

- En tête de colonne : le gazole sous vide ;
- En milieu de colonne : les distillats légers et lourds (ou distillats sous vide) qui serviront de charge au craqueur catalytique (développé ci-dessous) ;
- En fond de colonne : le résidu sous vide qui servira de base à la préparation des bitumes et/ou de charge au viscoréducteur.

A l'issue de la distillation atmosphérique, les gaz combustibles (C_1 - C_2) sont envoyés au réseau fuel gaz de la raffinerie et les GPL (C_3 - C_4) peuvent être commercialisables. Les autres coupes issues de la distillation atmosphérique sont envoyées dans différents procédés de raffinage afin d'obtenir différents produits pétroliers :

- Les procédés permettant d'obtenir des essences à haut indice d'octane : reformage, isomérisation, alkylation ;
- Les procédés permettant de convertir les coupes lourdes en coupes plus légères (essences, gasoil) : craquage catalytique, hydrocraquage, viscoréduction ;
- Les procédés permettant d'éliminer le soufre des coupes pétrolières : hydrodésulfuration ;
- Lavage aux amines, traitement des gaz de queue.

Le craquage catalytique est un craquage dans lequel les grosses molécules d'alcanes se brisent lorsqu'elles sont portées à 500°C environ et à une pression comprise entre 1 et 3 bars, en présence de catalyseurs constitués d'une zéolithe et d'une matrice à base silice-alumine. Il en résulte des coupes différentes composées d'alcanes et d'alcènes de masse molaire plus faible [46] :

- Une coupe gaz (C_3 - C_4), 15-20 %, très riche en oléfines notamment en 1,3-butadiène ;
- Une coupe essence, 50 %, riche en oléfines et en aromatiques et chargée en soufre ;
- Une coupe gazole, 20-30 %, de très mauvaise qualité, utilisée généralement comme fluxant des fuels lourds ;
- Une coupe slurry (Heavy Cycle Oil, HCO), 5-15 % ;
- Du coke, 5 % dont la combustion dans le générateur dégage de la chaleur qui sert à vaporiser et craquer la charge du réacteur.

Le procédé industriel toujours utilisé actuellement, breveté en 1928 par Eugène Houdry, est le procédé « Fluid Catalytic Cracking » ou FCC. Le catalyseur, sous forme de billes de quelques micromètres (50-70 μ m) est mis en œuvre en lit fluidisé avec une technologie générative et tourne en permanence du réacteur vers le générateur.

La figure 4 présente le schéma général du raffinage.

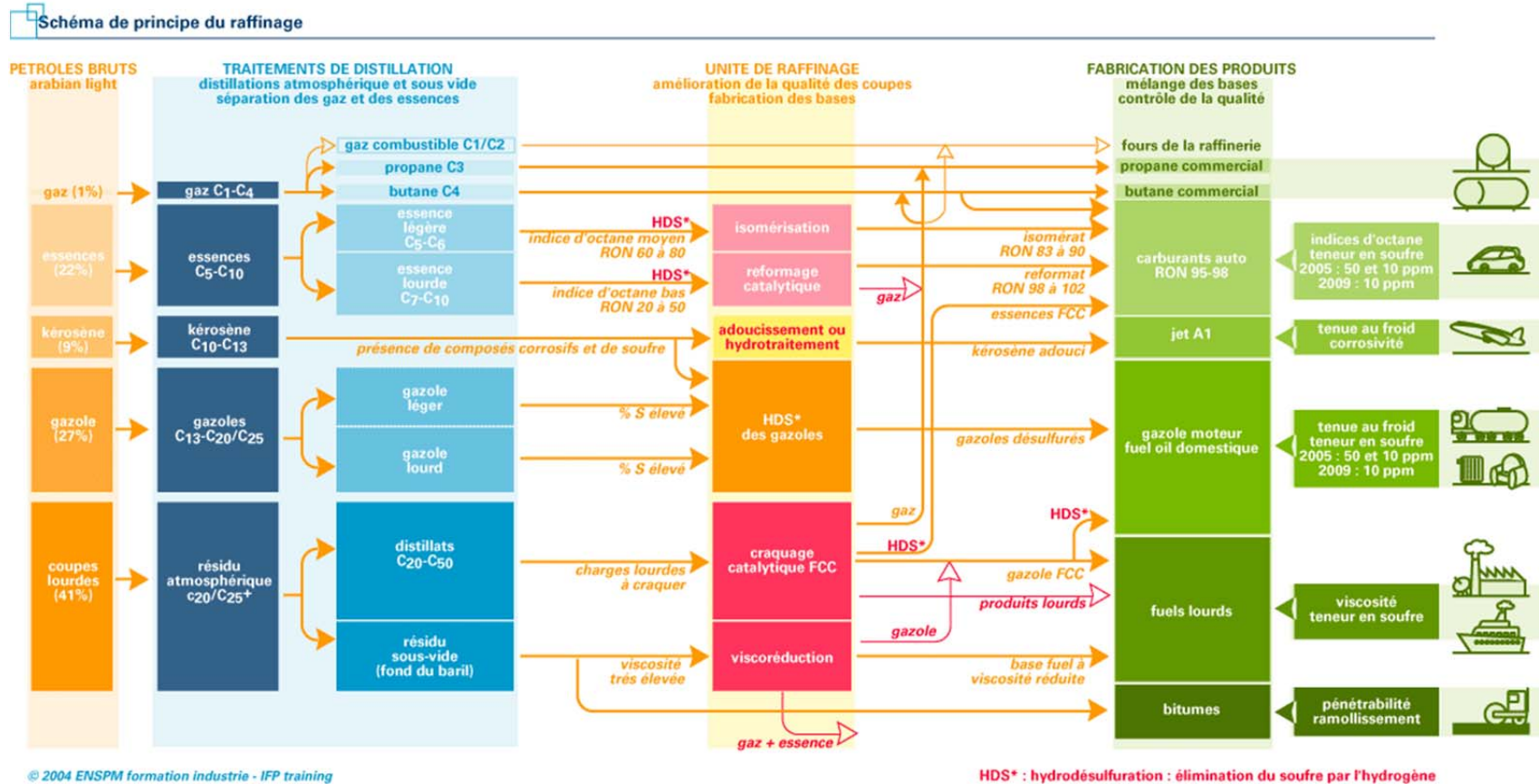


Figure 4 : Schéma de principe du raffinage [47]

4.1.3. Les chiffres du pétrole [45]

En 2014 la production de pétrole brute est de :

- 4 221 millions de tonnes dans le monde ;
- 1 730 millions de tonnes par les pays de l'Organisation des Pays Exportateurs de Pétrole (OPEP) ;
- 67 millions de tonnes produites par l'Union Européenne (UE). La Norvège et le Royaume-Uni produisent plus de 80 % du pétrole européen grâce aux gisements de la mer du Nord ;
- 766 000 tonnes produites par la France, dans l'UE (production en baisse depuis son maximum en 1988 avec 3,36 millions de tonnes).

Cette production est répartie entre le Bassin Parisien (60 %) et l'Aquitaine (40 %). La production est assurée à 72 % par Vermillon Rep (Ex-ESSO) et Lundin International (14,9 %).

En 2014, la France a importé 53,6 millions de tonnes de pétrole brut, provenant notamment d'Arabie saoudite (20,7 %), du Kazakhstan (13,3 %), du Nigéria (11,4 %), de Russie (9,8 %), de Norvège (8,0 %), d'Algérie (6,9 %)...

En France, la capacité de distillation (aussi appelée capacité de raffinage) est de 69,3 milliers de tonnes en 2014 (en 2013, la capacité était de 74,8 milliers de tonnes) [48].

A partir de 1978, où était dénombrées 23 raffineries, plusieurs ont été arrêtées. Depuis 2009, 5 ont été fermées (Flandres, Reichstett, Berre et Petit-Couronne et Etang de Berre). Aujourd'hui 9 raffineries de pétrole sont activités dont 8 se trouvent en métropole. Le tableau 13 dresse la liste des raffineries en France, leur localisation ainsi que leur capacité de raffinage.

Tableau 13 : Raffineries françaises et capacités de distillation au 1^{er} janvier 2014

Exploitant	Raffinerie de ...	Localisation	Capacité annuelle de raffinage (Mt/an)
TOTAL	Gonfreville	Gonfreville-l'Orcher (Seine Maritime (76))	12,3
	Donges	Donges (Loire Atlantique (44))	11,0
	Provence ou la Mède	Châteauneuf-les-Martigues (Bouches-du-Rhône (13))	7,5
	Feyzin	Feyzin (Rhône (69)),	5,4
	Grandpuits	Grandpuits (Seine et marne (77))	4,9
ESSO	Port-Jérôme-Gravenchon	Notre Dame de Gravenchon (Seine Maritime (76))	11,7
	Fos	Fos-sur-mer (Bouches du Rhône (13))	6,6
PETROINEOS	Lavéra	Lavéra (Bouches-du-Rhône (13))	9,9
SOCIETE ANONYME DE LA RAFFINERIE DES ANTILLES (SARA)	des Antilles	Fort de France (Martinique (972))	0,8

Source : UFIP : http://www.ufip.fr/activites/raffinage/un-outil-de-raffinage-en-constante-evolution#descr_5365 (consulté le 26/10/2015)

La raffinerie de Dunkerque ne traite plus que du résidu atmosphérique en provenance d'autres raffineries pour fabriquer des huiles et du bitume. La raffinerie de Lyondellbasell à Berre mise sous cocoon depuis 2012, est actuellement fermée.

Ces raffineries sont susceptibles de concentrer du 1,3-butadiène au sein de leur unité de craquage catalytique.

4.1.4. Les nouveaux procédés : le 1,3-butadiène biosourcé

En 2011, l'entreprise française de biologie industrielle « Global Bioenergie » a signé un accord de collaboration avec le groupe polonais Synhtos pour le développement d'un procédé de production de 1,3-butadiène destiné au marché du caoutchouc. L'entreprise qui développe des procédés de production biologiques d'oléfines légères (isobutène, propylène), a mis au point un procédé permettant la conversion de ressources renouvelables en 1,3-butadiène. Une voie biologique directe vers le 1,3-butadiène a été validée expérimentalement fin 2012. En avril 2014, Global Bioenergies annonce la délivrance par l'office américain des brevets ou l'USPTO, d'un brevet clé de son procédé de production de 1,3-butadiène biosourcé.

Par ailleurs, fin 2013, Michelin a annoncé la mise en place du projet Bio Butterfly, en partenariat avec Axens et IFP Energies nouvelles pour développer une filière de production de 1,3-butadiène biosourcé. La phase de laboratoire sera menée par Michelin et IFP Energies nouvelles qui apportera son expertise pour transformer l'alcool en 1,3-butadiène. Axens interviendra ensuite avec sa spécialisation en chimie catalytique. Michelin terminera enfin avec l'étape de polymérisation. L'objectif est de construire une usine en France.

A ce jour, le 1,3-butadiène biosourcé n'est pas produit commercialement. Cette production est prévue vers 2019.

4.2. Les chiffres de la production de 1,3-butadiène

4.2.1. Dans le monde

En 2005, la production de 1,3-butadiène dans le monde a été estimée à environ 9 millions de tonnes [8, 41].

Le tableau 14 synthétise la production de 1,3-butadiène en milliers de tonnes dans les différentes régions du monde.

Tableau 14 : Répartition de la production du 1,3-butadiène dans le monde [8]

	1981	1990	1996	2004	2006
Amérique du Nord	1 480	1 593	1 956	2 862	2 878
Amérique du Sud	/		/	377	377
Europe de l'ouest	636 ¹	1 256	1 017 ²	1 902	2 232
Europe de l'est	/	/	/	1 170	736
Afrique	/	/	/	180	340
Asie	518 ³	1 253	1 755	3 104 ⁴	4 405
1 : Aucune donnée pour l'Allemagne					
2 : Aucune donnée pour le Royaume-Uni et l'Italie					
3 : Attribuée au Japon uniquement					
4 : Aucune donnée pour la Chine					

4.2.2. En Europe de l'Ouest

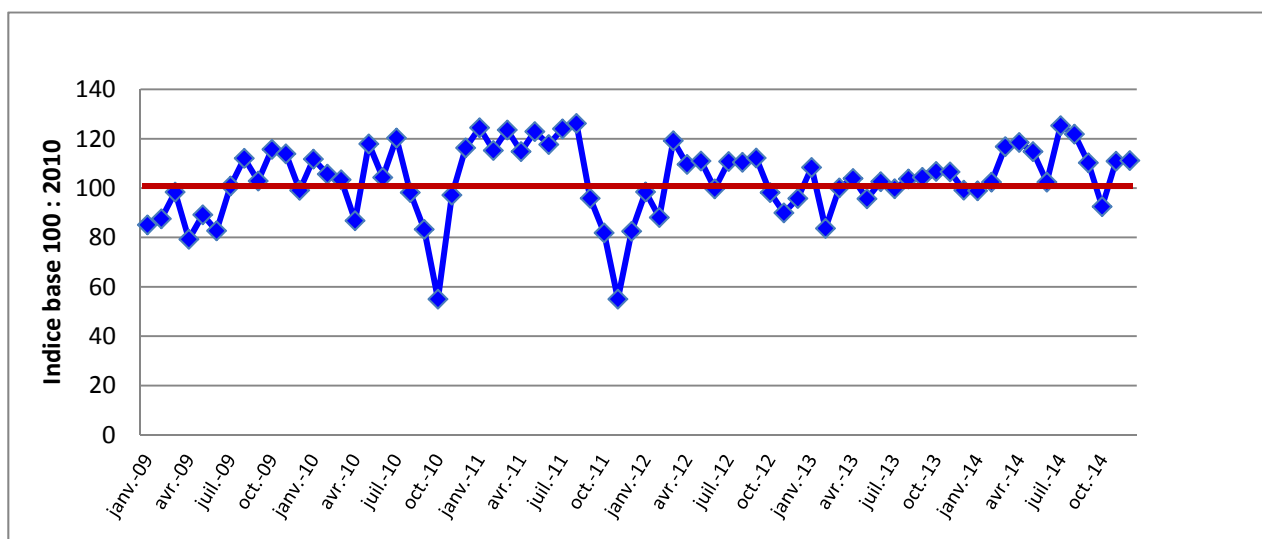
En 2014, la quantité de 1,3-butadiène produite au sein de l'Europe a été estimée à 1 991 kt [49].

4.2.3. En France

L'exploitation des bases de données de l'Institut Nationale de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE) a permis d'accéder aux données macro-économiques des activités productrices des entreprises. L'enquête de branche de la production industrielle (base 2010, NAF rév. 2) contient les indices bruts de la production industrielle pour plusieurs codes NAF [50].

L'interrogation du code NAF 20.14Z « Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base », a permis d'accéder aux indices de la « production industrielle (base 100 en 2010) – Butadiène ». L'indice de la production industrielle (IPI) est un instrument statistique qui mesure les variations des quantités produites dans l'industrie.

La figure 5 présente les variations des indices de production de 1,3-butadiène de 2009 à 2014 et la figure 6 présente l'évolution de la quantité de 1,3-butadiène produite en France.



**Figure 5 : Indice brut de la production industrielle base 100 en 2010
NAF rév. 2 en 20.14Z - Butadiène**

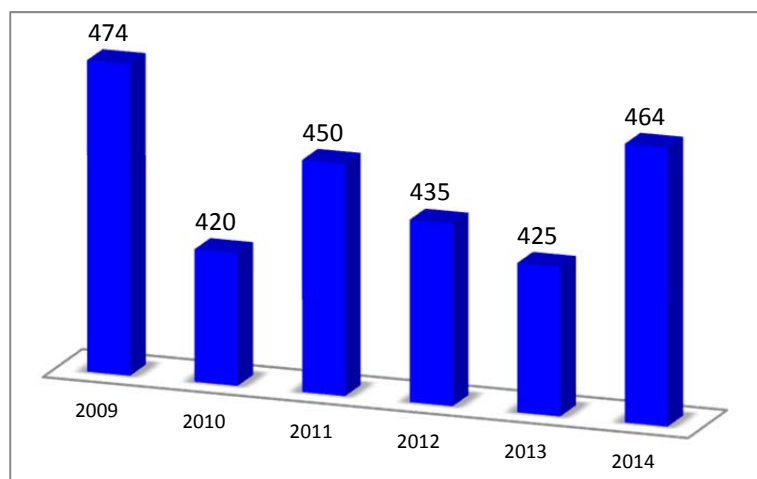


Figure 6 : Evolution de la production de 1,3-butadiène en France

Depuis ces 6 dernières années la production de 1,3-butadiène est comprise entre 400 et 500 kt.

Après des fluctuations de la production et une baisse plus prononcée en 2010 et en 2013, la production en 2014 équivaut à la production de 2009 et est estimée à 464 kt.

Le tableau 15 présente des sites de production de 1,3-butadiène en France qui sont en activité (liste non exhaustive).

Tableau 15 : Sites producteurs de 1,3-butadiène en France

Exploitants	Localité
Exxon Chemical France	Port Jérôme (76)
Total Petrochemicals	Gonfreville (76)
Naphtachimie	Lavéra (13)
Compagnie pétrochimique de Berre (g ^{de} : LyondellBasell)	L'étang de Berre (13)
TotalFinaElf	Feyzin (69)

4.2.4. Le commerce extérieur

Le site du kiosque de Bercy a été consulté dans le cadre du commerce extérieur du 1,3-butadiène.

Le code Nomenclature Combinée à 8 chiffres (NC8), utilisé depuis 1988, est employé pour les obligations déclaratives des opérateurs auprès de la douane et permet une connaissance détaillée du commerce extérieur de la France. La nomenclature comprenant environ 10 000 rubriques est modifiée chaque année et fait l'objet d'une publication au Journal Officiel de l'Union Européenne (dernière mise à jour : règlements d'exécution (UE) N° 2015/389 et N° 2015/390 de la Commission du 5 mars 2015 modifiant l'annexe I du règlement (CEE) N°2658/87 du Conseil relatif à la nomenclature tarifaire et statistique et au tarif douanier commun) [51].

Une nomenclature NC8 spécifique n'existe pas pour le 1,3-butadiène isolé. Les informations du commerce extérieur concernant le 1,3-butadiène sont associées à celles d'autres marchandises. Il n'est pas possible d'isoler les quantités importées et exportées pour le 1,3-butadiène isolé.

Il existe 2 rubriques NC8 pour lesquelles dans la désignation de la marchandise, le 1,3-butadiène est mentionné :

- NC8=27111400 : Éthylène, propylène, butylène et butadiène, liquéfiés (à l'excl. de l'éthylène d'une pureté ≥ 95 % et du propylène, du butylène et du butadiène d'une pureté ≥ 90 %) (chapitre N°27 : combustibles minéraux, huiles minérales et produits de leur distillation ; matières bitumeuses ; cires minérales, sous chapitre : Gaz de pétrole et autres hydrocarbures gazeux).
- NC8=29012400 : Buta-1,3-diène et isoprène (chapitre N° 29 : produits chimiques organiques).

Les figures 7 et 8 représentent les données du commerce extérieur des 2 nomenclatures NC8 impliquant le 1,3-butadiène de 2010 à 2014. Le tableau 1 de l'annexe IV présente le détail des importations et des exportations.

■ Exportations (en kt) ■ Importations (en kt)

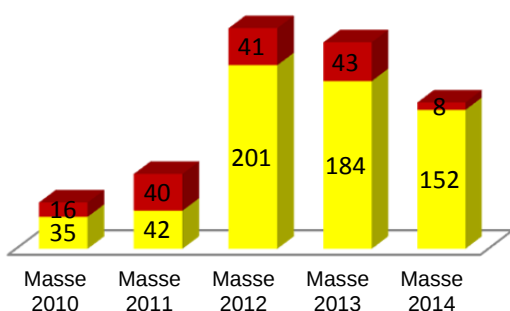


Figure 7 : Données du commerce extérieur
NC8 : 27111400 - Éthylène, propylène,
butylène et butadiène, liquéfiés

■ Exportations (en kt) ■ Importations (en kt)

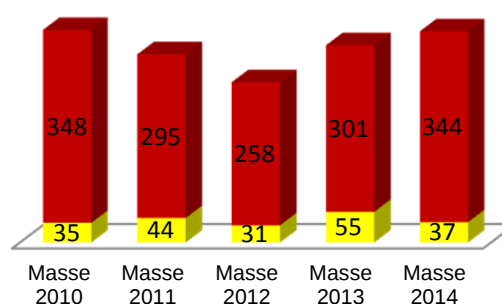


Figure 8 : Données du commerce extérieur
NC8 : Buta-1,3-diène et isoprène

Au total, en 2014, la France a :

- Importé 352 kt du mélange « éthylène, propylène, butylène et butadiène liquéfiés » et du mélange « 1,3-butadiène et isoprène » ;
- Exporté 189 kt du mélange « éthylène, propylène, butylène et butadiène liquéfiés » et du mélange « 1,3-butadiène et isoprène ».

4.3. La manipulation/présence de 1,3-butadiène dans l'industrie

Commercialisé au début des années 1930, le 1,3-butadiène est surtout utilisé pour ses propriétés de polymérisation dans la fabrication de caoutchouc synthétique dont plus de 80 % est destiné à la fabrication de polymères/copolymères synthétiques [41]. Il est également utilisé comme intermédiaire dans la production d'autres produits chimiques (figure 9).

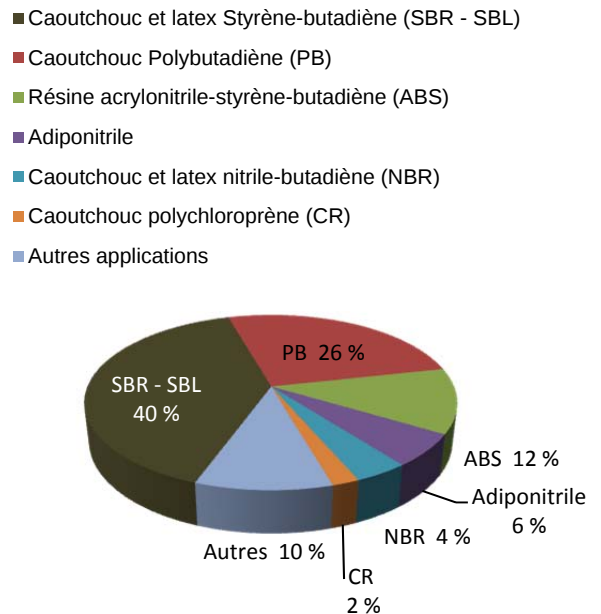


Figure 9 : Répartition des utilisations du 1,3-butadiène

4.3.1. Le 1,3-butadiène dans la production de polymères synthétiques

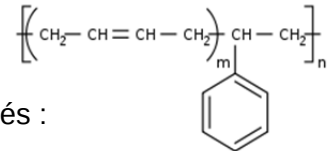
Lors de la recherche des données disponibles concernant les polymères/copolymères synthétiques fabriqués à partir du 1,3-butadiène, plusieurs sources documentaires ont été identifiées, notamment celles citées dans le paragraphe 2.1. On peut également citer d'autres sources technico-économiques qui peuvent être consultées, à titre gratuit ou non. Par exemple :

- Le site Internet « International Institute of Synthetic Rubber Producers » (IISRP), association commerciale regroupant 50 producteurs présents dans 23 pays et représentant plus de 90 % de la capacité mondiale en caoutchoucs synthétiques. L'association met à disposition sur son site Internet différentes documentations (guides techniques, analyses de marché...) dont :
 - Worldwide Rubber Statistics, 2015 Edition (\$ 2 500) [52] ;
 - Synthetic Rubber Manual, 19th Edition 2015 (\$ 450) [53];
 - Butadiene Popcorn Polymer Resource Book (sous format CD, \$500) [54].
- Le site Internet de l'IHS, entreprise fournissant des études critiques sur des données économiques, sur la conception de produits, l'environnement, la santé et la sécurité à destination des entreprises de l'aérospatiale, propose des rapports d'expertises, dont le rapport d'étude sur le 1,3-butadiène de 2015 :
 - World Analysis – Butadiene [55].

La description des procédés de fabrication des polymères/copolymères de 1,3-butadiène est réalisée en s'appuyant sur les informations provenant du rapport de l'ECB [5] et de ses références bibliographiques, notamment celles de Miller et Buchanan [56, 57].

Les utilisations du 1,3-butadiène concernent essentiellement la fabrication de polymères. Il entre dans la production de nombreux caoutchoucs synthétiques et d'élastomères. En fonction de leur structure, différents caoutchoucs sont obtenus avec pour propriétés, leur élasticité, leur résistance à l'abrasion, à l'usure au froid, à la chaleur, leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation, du vieillissement, des solvants. Le styrène et l'acrylonitrile sont les deux principaux co-monomères en polymérisation.

4.3.1.1. Le caoutchouc et le latex butadiène-styrène (S.B.R)



Le copolymère styrène-butadiène peut être fabriqué selon deux procédés :

- En solution, les monomères sont dissous dans un solvant ;
- En émulsion, les monomères sont dispersés dans l'eau.

La proportion relative de styrène-butadiène et le temps de séchage dans le procédé sont les facteurs qui permettent d'obtenir des copolymères styrène-butadiène sous forme de solide ou d'émulsion (latex). Lorsque le polymère contient plus de 45 % de 1,3-butadiène, il présente des propriétés analogues au caoutchouc. Ils sont nommés caoutchoucs styrène-butadiène. Le rapport typique butadiène-styrène pour ce type de caoutchouc est 77/23. Lorsque la teneur en styrène est > à 45 %, le produit devient plus fortement plastique, et il est généralement produit sous la forme de latex styrène-butadiène [5]. Mais il est possible de produire du caoutchouc styrène-butadiène sous forme d'émulsion.

La polymérisation par émulsion est la plus courante. Préalablement lavés, les monomères sont introduits dans un réacteur avec les réactifs. Lorsque la réaction atteint le taux de conversion souhaité, l'émulsion de polymère est extraite du réacteur et séparée des monomères en excès qui sont recyclés vers le réacteur. Le produit peut alors être homogénéisé et stocké sous forme de latex ou subir une coagulation, un lavage et un séchage afin d'obtenir un polymère solide [5].

En 1994, Ashfords propose une classification des différents types de caoutchoucs/latex de styrène-butadiène, exposée dans le rapport de l'ECB. Les paragraphes suivants sont des extraits de cette classification complétée par d'autres références.

Le copolymère styrène-butadiène peut être mélangé à des huiles minérales, des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou chlorés. Polymère tout usage, le caoutchouc styrène-butadiène possède une grande résistance à l'abrasion, au vieillissement et à l'ozone [58]. Il est utilisé dans les pneumatiques et dans la plupart d'autres produits en caoutchouc, comme [5] :

- Les isolants de câbles ;
- Les convoyeurs/courroies d'entrainements ;
- Les adhésifs ;
- La fabrication des ceintures ;
- Les tubes ;
- Les tuyaux et les articles en caoutchouc moulés ;
- Les produits de coupage pour les caoutchoucs naturels ;

Il est aussi utilisé dans l'enduction des moquettes, de base pour la gomme à mâcher et est présent dans les toners d'encre et d'imprimantes [59].

Fabriquée par polymérisation en émulsion, le latex styrène-butadiène, présente une teneur en matière solide (60-70 %) et une teneur en styrène de 20-35 % (polymérisation à froid) ou de 45 % (polymérisation à chaud) [5]. Il est utilisé pour la production de papier couché (industrie du papier) [60], dans les adhésifs pour dalles de sol, les endos de tapis [61] et de thibau, dans les sous-couches de linoléum, les feutres de toiture, les mousses de latex (moquette tuftée/doublure en tissu, articles moulés), les adhésifs, dans l'impression des textiles non tissés et de câbles pour pneus [5].

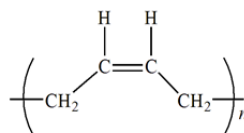
Des copolymères styrène-butadiène carboxylés (XSBR) sont fabriqués par polymérisation en émulsion de styrène, de 1,3-butadiène et d'acides carboxyliques (acide acrylique, méthacrylique...). Le latex obtenu contient une partie solide (50-55 %), une teneur en styrène d'environ 35-85 % et jusqu'à 5 % d'acide carboxylique. Il est utilisé comme agent de collage dans les adhésifs (pour textile, papier, cuir, laminage de films), comme liant (sous-couche et doublure de moquette, couchage du papier...) et en tant qu'additif dans les ciments [5].

Les copolymères contenant des concentrations élevées en styrène (80-85 %) produits par polymérisation en émulsion sont utilisés en qualité de résines imprégnation pour panneaux thermoformés, dans les semelles de chaussures et comme agents renforçant dans le latex et le caoutchouc styrène-butadiène [5].

Les copolymères blocs styrène-butadiène ramifiés (exemple la K-résine® de Philips Petroleum Compagny) produits par polymérisation en solution, avec un taux de styrène élevé (75 %), sont utilisés dans les jouets/articles ménagers moulés et dans les moulages spéciaux médicaux/industriels spécialisés [5].

Les copolymères styrène-butadiène triblocs (SBS) fabriqués par polymérisation en solution sont des élastomères thermoplastiques avec une concentration spécifique de styrène de 30 %. Ils sont employés comme liants dans les bitumes pour leur tenue en température [62], dans les adhésifs « hotmelt », dans les adhésifs sensibles à la pression, dans les garnitures de rouleaux et dans les composants de semelles de chaussures en caoutchouc.

4.3.1.2. Le polybutadiène (PB ou BR) [5]



Le polybutadiène est obtenu par la polymérisation du 1,3-butadiène. Les formes les plus commercialisées sont l'isomère cis-1,4 polybutadiène et dans une moindre mesure, l'isomère 1,2. Selon les deux procédés de polymérisation, en solution ou en émulsion, la majorité du polybutadiène est produite en solution. La proportion des isomères produits dépend des conditions de réaction et du catalyseur. Le procédé de fabrication comporte 5 étapes : purification du monomère et du solvant (hexane ou cyclohexane), polymérisation en présence de catalyseur, extraction et recyclage du solvant et séchage, compression et conditionnement du polymère [5].

Le caoutchouc polybutadiène présente une excellente élasticité et une très bonne résistance à l'abrasion. Il entre dans la composition des gommages de pneumatiques (PL, VL) souvent mélangées à du SBR et du caoutchouc naturel, de pièces automobiles (ceintures, durites, joints) et de certains composants d'appareils électroménagers et électriques [9].

Ashfords propose une autre classification des différents types de caoutchoucs/latex polybutadiène, exposée dans le rapport de l'ECB. Les paragraphes suivants sont des extraits de cette classification complétée par d'autres références.

Le latex polybutadiène est produit par polymérisation en émulsion. Le latex polybutadiène contient en différentes proportions 3 formes d'isomères (trans 1,4-, cis 1,4-, 1,2-polybutadiène). Il est utilisé dans la production d'autres polymères synthétiques (copolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène, de méthyle-méthacrylate-butadiène-styrène, polybutadiène époxydés, de polystyrène à forte résistance aux chocs...).

Le 1,2-polybutadiène, obtenu par polymérisation de Ziegler, est un polymère partiellement cristallisé. Il est utilisé dans la fabrication de bouteilles et de films d'emballage alimentaire [5].

Le polybutadiène époxydé produit à partir du latex polybutadiène et d'acide péracétique, sert de co-polymère des résines époxy dans des agents d'étanchéité et en électronique [5].

Le polybutadiène (2 % à 10 %) peut également être ajouté à du polystyrène pour former du « polystyrène choc » ou HIPS (High-Impact PolyStyrène). Cette réaction apporte une résilience au polymère que le polystyrène seul n'a pas. Il est plus résistant et est capable de supporter des impacts plus forts que le polystyrène normal [63]. Les emballages alimentaires et la vaisselle à usage unique (gobelets, couverts) sont quelques exemples parmi les applications du polystyrène choc. Le copolymère du type styrène-butadiène permet d'augmenter la résistance au choc en gardant la transparence du polystyrène. La teneur en 1,3-butadiène est plus élevée que dans un polystyrène choc et le mode de polymérisation est différent [64].

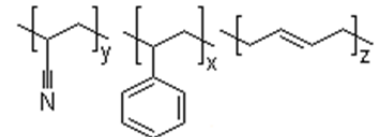
Le polybutadiène glycol (polybutadiène hydroxylé) est utilisé dans les produits d'étanchéité pour les conduites, dans les adhésifs polyuréthanes et comme liant organique de la plupart de propergols composites pour fusées et missiles (sous forme de polybutadiène hydroxytélchélique PBHT) [5].

Les propergols, composites à perchlorate d'ammonium ou PCPA, sont des matériaux constitués d'une matrice macromoléculaire en polymère combustible comme liant, chargée de perchlorate d'ammonium NH_4ClO_4 comme oxydant, et d'aluminium pulvérulent comme combustible. Le polymère est généralement à base de polybutadiène hydroxytélchélique

(PBHT), mais peut également être constitué de terpolymère polybutadiène – acide acrylique – acrylonitrile (PBAN). Le polybutadiène hydroxytélechélique $\text{HO}[-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_p-\text{OH}$ (PBHT) est aujourd'hui, le pré-polymère le plus fréquent dans les PCPA les plus performants. C'est celui qui est notamment utilisé dans les étages accélérateurs à poudre d'Ariane 5.

Le polybutadiène hydrogéné est employé comme modificateur de viscosité dans les huiles de lubrification.

4.3.1.3. Le polymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) [5]



Trois procédés de fabrication peuvent être utilisés pour fabriquer des copolymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) :

- La polymérisation en émulsion ;
- La polymérisation en suspension ;
- La polymérisation en continue en masse.

L'ABS est majoritairement produit par polymérisation en émulsion et certaines résines spéciales sont conçues par polymérisation en suspension. Le dernier procédé de fabrication de l'ABS est basé sur la polymérisation continue en masse. N'utilisant pas d'eau dans le milieu réactionnel, ce procédé réduit les quantités d'eaux usées produites et évite les étapes de déshydratation et de séchage du produit [5].

Le procédé en émulsion comporte 3 étapes :

- Obtention du polybutadiène par polymérisation du 1,3-butadiène ;
- Addition des monomères de styrène et d'acrylonitrile sur le motif de polybutadiène ;
- Formation du copolymère de styrène et d'acrylonitrile ;

Le procédé en suspension comprend la dissolution du caoutchouc polybutadiène dans des monomères de styrène et d'acrylamide puis l'ajout d'initiateurs de radicaux libres et d'agents de transfert de chaîne. Lorsque le taux de conversion de monomère est compris entre 25 et 35 %, le mélange est transféré dans un autre réacteur où il est dispersé dans l'eau. Lorsque la conversion du monomère souhaité est atteinte, le produit est lavé/déshydraté et séché.

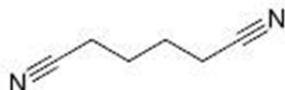
Le procédé de polymérisation continue en masse débute aussi par la dissolution du polybutadiène dans des monomères de styrène et d'acrylonitrile en présence d'initiateurs et de modificateurs. L'ABS est produit par inversion de phase. La réaction débute dans un prépolymériseur, dans lequel la réaction provoque la précipitation du caoutchouc ABS. Lorsque les 30 % de conversion du monomère sont atteints, le polymère est transféré dans un polymériseur discontinu jusqu'à obtenir une conversion de 50 à 80 % du monomère. Après la réaction, les monomères en excès sont extraits et recyclés et l'ABS est extrudé, refroidi dans l'eau et transformé en granulés [5].

La composition de l'ABS peut varier selon les propriétés exigées du produit final. Des additifs conférant des propriétés particulières peuvent être ajoutés (lubrifiants, pigments, charges renforçantes, agents antistatiques, stabilisants, ignifugeants...), par exemple, le méthylstyrène, le méthacrylate de méthyle... La composition typique de l'ABS contient 5 à 30 % de 1,3-butadiène, 15 à 25 % d'acrylonitrile et 50 à 75 % de styrène.

Les résines ABS appartiennent à la classe des terpolymères utilisés comme thermoplastiques. Ils sont légers, relativement rigides, ils ont une résistance élevée aux chocs, même à froid.

Parmi les utilisations de l'ABS, les applications dans le domaine de l'automobile sont nombreuses : tableaux de bord, calandres, poignées de portes, fixations et baguettes décoratives..., mais aussi dans les conduites industrielles, boîtiers pour machines de bureau, carters d'appareils ménagers, de matériels électroniques et lignes téléphoniques. L'ABS peut également être mélangé avec d'autres polymères, comme le polychlorure de vinyle, le polycarbonate ou le polysulfone, pour fabriquer des composants électriques anti-incendie [5].

4.3.1.4. L'adiponitrile [40]



Dans la mesure où le 1,3-butadiène possède des fonctions réactives (2 doubles liaisons), il est utilisé dans de nombreuses réactions d'addition et de formation de cycles pour préparer des intermédiaires de synthèse importants. Parmi ces réactions d'addition, il est impliqué dans la fabrication de l'adiponitrile, intermédiaire de synthèse dans la fabrication du nylon 6.6.

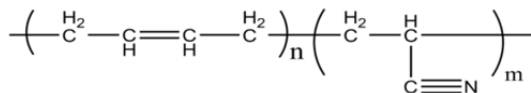
L'adiponitrile peut être fabriqué industriellement selon 4 voies. Les deux procédés impliquant le 1,3-butadiène sont :

- L'hydrocyanation indirecte du 1,3-butadiène via le 1,4-dichlorobut-2-ène :
 - o chloration du 1,3-butadiène en phase gazeuse ;
 - o substitution de Cl^- par du CN^- avec isomérisation simultanée en 1,4-dicyano-but-2-ène en phase liquide ;
 - o hydrogénation de la double liaison.
- L'hydrocyanation directe du 1,3-butadiène avec de l'acide cyanhydrique :
 - o addition de HCN en deux étapes, en présence de catalyseurs ($\text{Ni}^0 \dots$).

L'adiponitrile est ensuite hydrogéné en 1,6-diaminohexane (hexaméthylènediamine, HMDA). La HMDA est condensée avec l'acide adipique pour obtenir le nylon 6.6.

La grande majorité de l'acide adipique est utilisée dans la fabrication du nylon, mais il est aussi utilisé dans le milieu médical (formulation de comprimés...) et comme ingrédient alimentaire (gélifiant et exhausteur de goût).

4.3.1.5. Le caoutchouc nitrile-butadiène (N.B.R.)



Le caoutchouc nitrile, parfois appelé caoutchouc nitrile-butyl ou caoutchouc acrylonitrile-butadiène et commercialement connu sous le nom de BUNA-N (caoutchouc fabriqué en 1930), est un copolymère d'acrylonitrile et de 1,3-butadiène.

Le taux d'acrylonitrile dans le polymère est généralement de 32 % mais il peut varier entre 18 et 50 % pour des applications particulières. L'acrylonitrile confère aux caoutchoucs une bonne résistance aux huiles, ce qui lui permet d'être employé dans les applications pétrolières, automobiles, aéronautiques et alimentaires [5, 65]. Le NBR est utilisé dans le revêtement de cylindres, flexibles hydrauliques, applications de traitement de l'eau, tuyaux pour l'huile et le carburant, bagues isolantes, joints, rondelles, gants de protection de

nettoyage, d'auscultation, blouses jetables, produits moulés, chaussures, adhésifs, mastics, éponges, mousses expansives, tapis de sol et autres revêtements...

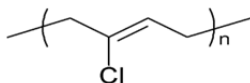
Le produit est fabriqué par polymérisation en émulsion, en batch ou en continu. Les monomères sont mélangés aux réactifs dans de l'eau. Après la réaction de polymérisation (entre 5 et 12h) et avant la conversion totale du monomère de 1,3-butadiène (75-90 %), la réaction est stoppée et des antioxydants peuvent être ajoutés avant d'extraire sous vide le 1,3-butadiène. Le produit est distillé à la vapeur pour éliminer le 1,3-butadiène en excès et l'acrylonitrile non réagit, qui sont tous deux recyclés. Le produit peut être envoyé dans une cuve de mélangeage afin d'obtenir du latex ou il peut subir une coagulation, une déshydratation puis un séchage afin d'obtenir des grumeaux solides [5].

Ashfords propose une autre classification des différents types de caoutchoucs/latex nitriles produits commercialement, exposée dans le rapport de l'ECB

Les caoutchoucs nitrile-butadiène contiennent en général entre 25 et 45 % d'acrylonitrile.

Des acides carboxyliques tels que l'acide méthacrylique peuvent être additionnés au copolymère pour former des terpolymères, des caoutchoucs nitrile carboxylés (XNBR). Les polymères acrylonitrile-butadiène à terminaison carboxyle (CTBN) dont la concentration en acrylonitrile varie de 11 à 26 %, sont utilisés comme agents de flexibilité pour les résines époxy. Les polymères acrylonitrile-butadiène à terminaison amine (ATBN), avec une teneur d'acrylonitrile de 10 à 16 %, sont utilisés comme agents de durcissement souple pour les résines époxy.

4.3.1.6. Le polychloroprène (CR)



Plus connu sous le nom de Néoprène, il est le premier élastomère synthétique créé en 1931 par la compagnie du Pont de Nemours. Le latex de Néoprène a été fabriqué en 1934 [66].

Le procédé de fabrication consiste à chlorer le 1,3-butadiène en phase vapeur. Cette réaction non sélective produit 2 isomères, le 1,4-dichloro-2-butène (1,4-DCB) et le 3,4-dichloro-1-butène (3,4-DCB). Le 1,4-DCB subit une isomérisation par distillation pour obtenir du 3,4-DCB. Les monomères 1,3-butadiène et le 1,4-DCB en excès sont recyclés. La déshydrochloration en milieu alcalin du 3,4-DCB permet d'obtenir du chloroprène. Ce dernier est polymérisé afin d'obtenir du caoutchouc et du latex polychloroprène [5, 67]

Le chloroprène peut également être fabriqué à partir d'acétylène [56].

Le caoutchouc polychloroprène possède une bonne résistance chimique aux hydrocarbures (huiles aliphatiques, essences), à l'ozone et à l'eau. Il est employé dans l'industrie du gant, de l'automobile, des transports, de la construction, des adhésifs et des produits de grande consommation (tubes, joints étanches résistants aux carburants, combinaisons de sport...).

Selon les sources bibliographiques précitées, le tableau 16 présente les concentrations susceptibles d'être rencontrées en 1,3-butadiène lors de la fabrication de polymères synthétiques.

Tableau 16 : Concentration de 1,3-butadiène dans les élastomères et caoutchoucs synthétiques

Caoutchoucs synthétiques et élastomères	Concentration de 1,3-butadiène
Caoutchouc SBR	> 45 % Composition typique : 77 % de 1,3-butadiène - 23 % de styrène
Latex SBR	80 – 55 %
Polybutadiène	100 %
ABS	Composition typique : 5-30 % de 1,3-butadiène 15-25 % d'acrylonitrile 50-75 % de styrène
Adiponitrile	Non déterminé
NBR	Composition typique : 55-75 % de 1,3-butadiène 25-45 % d'acrylonitrile
Polychloroprène (Néoprène)	Non déterminé

4.3.2 Le 1,3-butadiène dans la production d'autres produits chimiques

Mentionné à la figure 9, environ 10 % de la production de butadiène sont utilisés dans d'autres applications [41], notamment comme produit intermédiaire dans la production de plusieurs autres composés et/ou produits chimiques [5] :

- Latex styrène-butadiène-vinylpyridine (PSBR) : produits pour pneus, produits en fibres de caoutchouc... ;
- Copolymères blocs styrène-butadiène (SBS, voir le paragraphe sur le caoutchouc et le latex styrène-butadiène) et polystyrène-b-poly(éthylène-butylène)-b-polystyrène (SEBS);
- Latex butadiène-vinylpyridine (PBR) : fabrication de colle pour le nylon, la fibre de polyester, la fibre de verre, liant entre le caoutchouc et la fibre... ;
- Résine méthylméthacrylate-butadiène-styrène (MMBS) : modificateur d'impact pour améliorer la résistance au choc des matières plastiques (PVC), fabrication de bouteilles ;
- Polymère méthylméthacrylate-acrylonitrile-butadiène-styrène (MABS) : modificateur d'impact pour améliorer la résistance au choc des matières plastiques ;
- Cyclooctadiène, utilisé en tant que ligand pour les métaux de transition ;
- Cyclododecatriène (CDT), obtenu par cyclotrimérisation du 1,3-butadiène en présence de tétrachlorure titanique. Le CDT est le point de départ de la synthèse du nylon 12 [68] ;
- Anhydride 1,2,3,6-tétrahydrophthalique : obtenu par réaction du 1,3-butadiène sur l'anhydride maléique et entre dans la fabrication de résines synthétiques [69] ;
- 1,4-hexadiène : utilisé dans la fabrication de terpolymère d'éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM) [70] ;
- Acide dodécanedioïque (DDDA) : acide dicarboxylique utilisé comme intermédiaire de la chaîne de nylon (PA 6,12), utilisé dans la fabrication d'antiseptiques, d'inhibiteur de corrosion, de tensio-actifs, de plastiques... ;

- Dimère de 1,3-butadiène ;
- Cotrimère butadiène-furfural ;
- Sulfolane : obtenu en faisant réagir du dioxyde de soufre sur du 1,3-butadiène. Le sulfolane est utilisé industriellement comme solvant pour la distillation extractive ou comme milieu réactionnel pour des réactions chimiques ;
- Ethylidène norbornène (ENB) : intermédiaire dans la fabrication d'EPDM. Il est issu de la réaction entre le 1,3-butadiène et le cyclopentadiène permettant d'obtenir du vinylnorbornène (VNB) qui subit une isomérisation catalytique afin d'obtenir du ENB [71] ;
- Fongicides agricoles (captan et captafol) [72, 73]
- Insecticides, le Phygon (ou dichlone) [74] ;
- Antithrombiques : des dérivés du 1,3-butadiène sont utilisés pour fabriquer ce type d'agents [75] ;
- ...

Le tableau 17 synthétise les différentes utilisations du 1,3-butadiène [41], complété par des résultats issus d'autres références bibliographiques.

Tableau 17 : Utilisations primaires et secondaires du 1,3-butadiène

Utilisation finale du 1,3-butadiène	% de la production mondiale (2004)	Utilisations primaires	Utilisations secondaires
Caoutchouc styrène-butadiène (<i>Styrène butadiène-rubber SBR</i>)	28	Pneus, produits de pneus Isolants de câbles Adhésifs (textile, papier, cuir, laminage de film, « hotmelt ») Mastics, joints, colles Tubes, tuyaux et articles en caoutchouc moulé Toner d'encre (noir) Mousses de latex Jouets Moulages spéciaux (milieux médicaux/industriels) Additifs dans les ciments	Ceintures, câbles pour pneus Convoyeurs/courroies d'entraînement Isolants de câbles Semelles, talons de chaussures Matelas, articles de sports Base de gomme à mâcher
Caoutchouc polybutadiène (<i>Polybutadiène BR</i>)	26	Pneus, pièces automobiles Mastics, produits d'étanchéité Adhésifs Composants d'appareils électroménagers et électriques Carburant pour fusées, missiles Huiles de lubrification Modificateurs d'impacts Mélange avec des résines en ABS	Bandes de roulement et flancs du pneu, ceintures, durites, joints Produits d'étanchéité Vaisselle à usage unique (gobelets, couverts...) Bouteilles, emballages alimentaires Balles de golf Voir ABS ci-dessous
Latex styrène butadiène (<i>Styrène-butadiène latex</i>)	12	Couchage du papier Mousse de latex Tapis, enduction de moquette Mastics Impression des textiles non tissés Câbles pour pneus	Tapis, coussins, tampons, éponges Moquettes tuftées/doublures en tissu Adhésifs pour dalles de sol, endos de tapis, thibaude, sous couches de linoléum, feutres de toiture Revêtements de sols, feutres de toiture Impression des textiles non tissés ...

Utilisation finale du 1,3-butadiène	% de la production mondiale (2004)	Utilisations primaires	Utilisations secondaires
<i>Copolymère acrylonitrile butadiène styrène (Resins Acrylonitrile-butadiène-styrène ABS)</i>	12	Pièces détachées pour automobile Machines de bureau Conduits industriels Appareils électroménagers Jouets (Lego) Composants électriques anti-incendie (avec le polycarbonate, polysulfone)	Tableaux de bord, calandres, poignées de porte, baguettes décoratives Téléphones, carcasses d'ordinateurs, imprimantes, télécopieurs Lignes téléphoniques Carters aspirateurs, corps cafetière ...
Adiponitrile (<i>intermédiaire de synthèse</i>)	6	Résines de nylon Fibres de nylon	Pièces auto, parties d'appareils, matériels de construction Tapis, vêtements, tissus ...
Caoutchouc Nitrile (Nitrile rubber NBR)	4	Tuyaux pétroliers, de carburant (résistance aux huiles), joints, étanchéités Pièces automobiles Articles moulés Adhésifs Eponges Vêtements résistants aux produits pétroliers (gants, chaussures)	Bagues isolantes Agents de flexibilité ou durcissement pour les résines époxy ...
Caoutchouc polychloropène (<i>Chloroprene Rubber CR</i>)	2	Caoutchouc Néoprène® Produits industriels (automobile, transports, construction, adhésifs, grande consommation...)	Gants, adhésifs, mastics, pneus, ceintures, tuyaux, rondelles de robinet (machines à laver...), chaussures...
Autres utilisations			
Copolymères blocs styrène-butadiène (styrène-butadiène-styrène SBS) - Styrène-éthylène-butadiène-styrène SEBS)	10	Additifs pour les huiles lubrifiantes Adhésifs Pièces auto Emballages papiers/cartons Moulages médicaux/industriels spécialisés Chaussures Jouets/articles ménagers moulés Modificateurs du bitume Liants pour bitume (FINAPRENE®) Modificateurs d'impact ...	Manches d'outils, stylos Films et feuilles laminées ou extrudées, bouteilles soufflées, tuyaux
Méthyl méthacrylate-butadiène-styrène MMBS		Modificateurs d'impact Pièces auto Bouteilles Emballages alimentaires ...	
Autres polymères : Latex styrène-butadiène-vinylpyridine (PSBR), latex butadiène-vinylpyridine (PBR), méthylméthacrylate-acrylonitrile-butadiène-styrène (MABS)		Produit pour pneus Produits en fibres de caoutchouc Colle pour nylon Fibre de verre (liant entre le caoutchouc et la fibre) ...	
Intermédiaires chimiques		1,4-hexadiène Sulfolane 1,5,9-cyclodecatriène ...	Caoutchouc EPDM Solvant d'extraction Résines et fibres en nylon ...

Le tableau 18 présente quelques exemples de producteurs de polymères synthétiques fabriqués avec du 1,3-butadiène en France.

Tableau 18 : Exemples de producteurs de polymères synthétiques fabriqués avec du 1,3-butadiène

Exploitants	Localisation	Type de polymères	Exemple de produits commerciaux
Michelin Source : http://www.societechimiquedefrance.fr	Bassens (33)	SBR, PBR	/
Lanxess Emulsion Rubber Source : site Internet de Lanxess (www.lanxess.fr)	Wantzenau (67)	NBR	Krynac® Perbunan® Baymod® Nanoprene®
Lanxess Elastomères Source : site Internet de Lanxess (www.lanxess.fr)	Ports Jérôme (76)	SBR, PBR, NDBR, SSBR	Buna® CB Buna® VSL
Omnova Solutions (ex Goodyear Chemicals Europe) Source : site Internet d'Omnova (www.omnova.com)	Sandouville (76)	NBR	CHEMIGUM®
Compagnie pétrochimique de Berre (g ^{DE} : LyondellBasell) *	L'étang de Berre (13)	SBS	/
Solvay Source : site Internet de Solvay (www.solvay.fr)	La Wantzenau	Adiponitrile	/

* : https://www2.morganstanley.com/wealth/Markets/IPOCenter/Prospectus/?DocID=p_KRAPO

Le 1,3-butadiène est essentiellement utilisé pour produire des polymères synthétiques, caoutchouc et latex. Les recherches bibliographiques s'orientent inévitablement vers le domaine des caoutchoucs synthétiques.

Les informations retranscrites dans cette partie proviennent notamment des sites Internet du Syndicat National du Caoutchouc et des polymères (SNCP) [76] et la Société Chimique de France [77].

4.3.3. Le 1,3-butadiène à l'état de traces/impuretés

« Les gaz de pétrole liquéfiés (GPL) sont des mélanges d'hydrocarbures à trois ou quatre atomes de carbone (essentiellement butane (C₄) et propane (C₃)), stockés à l'état liquide sous faible pression (quelques bars) et utilisés, soit à l'état gazeux, après détente à pression atmosphérique, soit à l'état liquide via un système d'injection adapté. Ils proviennent à la fois d'opérations de purification du gaz naturel effectuées lors de son extraction (60 %) et de différentes unités de raffinage du pétrole brut (40 %) ». [78]

Les GPL sont principalement employés comme [79] :

➤ **Combustibles domestiques intérieurs et extérieurs :**

- Cuisson (plaques de cuisson, fours, cuisinières, barbecues, tables de cuisson des caravanes ou camping-car...). Les consommateurs peuvent avoir le choix d'alimenter ces équipements au butane ou au propane. La consommation moyenne de gaz pour l'usage cuisson est d'environ 25 kg de butane ou de propane dans l'année, soit 2 bouteilles standard de 13 kg ;

- Chauffage (chaudières murales, au sol, classiques ou à condensation, radiateurs ou planchers chauffants, parasols chauffants...), principalement avec du propane ;
- Production d'eau chaude sanitaire, principalement avec du propane ;
- Désherbage thermique : alternative à l'utilisation de produits chimiques, il permet d'éradiquer les mauvaises herbes. L'appareil est alimenté par une bouteille de propane ou de butane ;
- Décapage thermique : sous l'effet d'une chaleur intense, le décapage thermique permet le ramollissement des composants de peinture.

➤ **Usages professionnels :**

- Agricoles : chauffage des locaux, désinfection des sols, séchage ;
- Manutention et chariots élévateurs (essentiellement avec du propane) ;
- Chauffage de chantiers : braseros, générateurs d'air chaud ;
- Véhicules ambulants : installations concernant les véhicules ayant un moyen de production de chaleur embarquée du type fours à pizzas, friteries... ;
- Etablissements recevant du public (ERP) : usage cuisson, chauffage extérieur... ;
- Autres utilisations : alimentation des groupes électrogènes, thermoformage, chauffage de films plastiques pour l'emballage, séchage en cabine de peinture, chauffage de bandes de signalisation sur route, lavage en blanchisseries industrielles, cuisson des poteries et céramiques, fabrication du verre, pose d'étanchéité de toiture...

- **Carburants (GPL-c) :** le GPL carburant est un mélange de propane (C₃) et de butane (C₄), pouvant contenir du 1,3-butadiène en qualité d'impuretés. En Europe les caractéristiques du GPL-c doivent respecter la norme EN-589 spécifiant un indice d'octane minimal (MON, minimal de 89) et la teneur en 1,3-butadiène, qui doit être inférieure à 0,5 % en mole [80]. La filière GPL-c est assez développée dans certains pays comme les Pays-Bas, l'Italie, la Corée du Sud (5 à 10 % du parc automobile) et au Japon, notamment à Tokyo où les taxis urbains fonctionnent le plus souvent au GPL. En France, au début des années 2000, l'emploi du GPL-c bénéficiait d'une fiscalité intéressante.

En 2013, en France, la consommation de GPL est estimée à 2,1 millions de tonnes (sans la pétrochimie), la quantité de GPL-c vendu est évaluée à 102 181 tonnes [81] et le parc des véhicules GPL est dénombré à 257 000 véhicules.

Seul ou en mélange, le butane (n° CAS : 106-97-8) et/ou le propane (n° CAS : 74-98-6) distribués commercialement sous forme de combustible ou de carburant, peuvent être définis selon une autre dénomination :

- Gaz de pétrole liquéfiés (N° CAS : 68476-85-7) ;
- Ou hydrocarbures riches en C₃₋₄, distillat de pétrole ; gaz de pétrole (n° CAS : 68512-91-4) [82].

Pour ces gaz de pétrole, la classification CLP précise notamment que « *la classification comme cancérogène ou mutagène peut ne pas s'appliquer s'il peut être établi que la substance contient moins de 0,1 % poids/poids de 1,3-butadiène* », intitulé « *note K* », signifiant que ces mélanges peuvent contenir du 1,3-butadiène. Ainsi l'utilisation/manipulation de ces gaz est une source potentielle d'exposition au 1,3-butadiène.

Un focus sur des extraits de Fiches de Données de Sécurité (FDS) de trois fabricants/distributeurs est présenté en annexe V.

4.4. Les caoutchoucs

Les caoutchoucs proviennent soit :

- De l'hévéaculture, qualifiés de « naturels ». Matière première renouvelable d'origine agro-industrielle, elle est produite à plus de 90 % en Asie du sud-est ;
- De l'industrie pétrochimique, qualifiés de « synthétiques ». Fabriqués principalement à partir de dérivés du pétrole, les industries sont localisées dans les pays occidentaux et en Asie.

Les deux filières sont complémentaires dans la mesure où les caoutchoucs synthétiques ont certaines propriétés que n'ont pas « les naturels » et *vice-versa*. Par exemple, le pneumatique, associe plusieurs caoutchoucs :

- Le IIR (caoutchouc isobutène-isoprène ou caoutchouc butyl) est présent dans le revêtement intérieur assurant par son imperméabilité l'étanchéité à l'air ;
- Le NR (natural rubber) se retrouve dans la carcasse et les ceintures (collant et cohésion à cru, moindre échauffement en service) ;
- Le NR est associé aux BR et SBR (butadiène rubber / styrène-butadiène rubber) dans la bande de roulement et les flancs (adhérence, résistance à l'usure et au déchirement).

Le caoutchouc naturel

« Le caoutchouc provient du latex, émulsion contenant 60 à 80 % d'eau, qui s'écoule de l'écorce de différentes espèces végétales. Le caoutchouc est localisé dans de petites particules en suspension dans le latex, dont il représente plus de 90 % du poids sec. On compte au niveau mondial plus de 2 000 espèces laticifères. Néanmoins, la production de caoutchouc naturel est quasi-essentiellement assurée par l'hévéa (hevea brasiliensis). Il s'agit d'une espèce originaire de la forêt amazonienne, domestiquée à la fin du 19^{ème} siècle et principalement cultivée en Asie du sud-est. » (Source : SNCP).

Les caoutchoucs synthétiques

« Tous les caoutchoucs synthétiques sont issus de la pétrochimie, à l'exception des silicones, caoutchouc d'origine minérale fabriqué à partir de silice. » (Source : SNCP).

Il existe une quinzaine de familles de caoutchoucs synthétiques différentes, regroupées en trois catégories et selon la classification du Syndicat National du Caoutchouc et des polymères (SNCP) (annexe VI), les polymères/copolymères fabriqués avec du 1,3-butadiène, tels que le SBR, le NBR, HNBR (nitrile hydrogéné)..., appartiennent aux 3 catégories de caoutchoucs :

- Caoutchoucs à usages généraux (styrène-butadiène rubber, butadiène rubber, polyisoprène de synthèse) ;
- Caoutchoucs à usages spéciaux (polychloroprène, nitrile, EPDM, butyl...) ;
- Caoutchoucs à usages très spéciaux de très forte valeur unitaire (silicones, fluoroélastomères, polyacrylates...).

4.4.1. Les chiffres

La production mondiale estimée de :

- Caoutchoucs naturels est de 12 millions de tonnes en 2013 ;
- Caoutchoucs synthétiques est de 15,5 millions de tonnes en 2013.

Les principaux pays producteurs de caoutchouc naturel en 2013 sont présentés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Principaux pays producteurs de caoutchouc naturel en 2013.

Pays	%
Thaïlande	34 %
Indonésie	26 %
Vietnam	8 %
Chine	7 %
Inde	7 %
Malaisie	7 %
Cote d'Ivoire	2 %
Brésil	2 %
Myanmar	1 %
Reste du monde	6 %

Source : IRSG (International Rubber Study Group) – Base : 12,0 millions de tonnes

Les principaux pays producteurs de caoutchouc synthétique dans le monde en 2013 sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Principaux pays producteurs de caoutchouc synthétique en 2013.

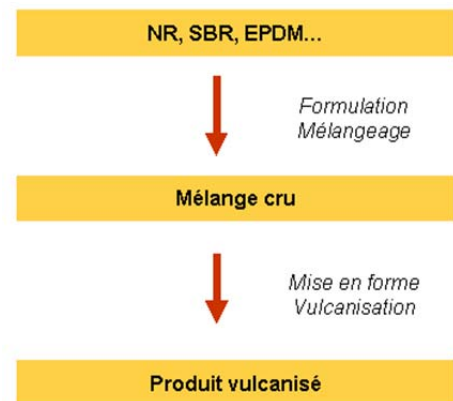
Pays	%	Principaux producteurs (société chimique de France)
Chine	26 %	Sinopec, Cenway, Bridgestone, Taiwan Synthetic Rubber Corp. (TSRC), Dynasol
UE à 28	17 %	Lanxess (Allemagne, France), ExxonMobil Chemical (France), Michelin (France), Versalis (France, Italie), Trinseo (anciennement Styron) (Allemagne), Styrolution (Allemagne), Styrolution (Belgique), Dynasol Elastomeros (Espagne)...
USA	14 %	ExxonMobil Chemical, Zeon Corporation, Michelin, Goodyear, Bridgestone
Japon	11 %	ExxonMobil Chemical, Japan Synthetic Rubber (JSR), Lanxess, Zeon Corporation, Bridgestone, Marubeni, UBE Industries
Corée	10 %	Kumho Petrochemical, Styrolution
Russie	10 %	Niznekamskneftekhim, Sibur
Taiwan	4 %	Taiwan Synthetic Rubber Corp. (TSRC), Chi Mei
Brésil	2 %	Lanxess
Mexique	1 %	Styrolution, Dynasol Elastomeros
Canada	1 %	Non renseigné
Reste du Monde	4 %	Non renseigné

Source : IRSG (International Rubber Study Group) 2013 – Base : 15,5 millions de tonnes

4.4.2. La transformation des caoutchoucs

Les caoutchoucs sont façonnés par des « transformateurs de caoutchouc », dont les procédés industriels consistent essentiellement à :

- Mettre au point en laboratoire une formulation répondant au cahier des charges de la pièce à produire. La formulation consiste à combiner une gomme brute à de nombreux ingrédients. Un transformateur peut en utiliser plus d'une centaine.
- Après validation de la formulation, produire industriellement un mélange cru solide pouvant se présenter sous forme de bandes, ou de granulés. Les mélanges crus sont composés d'élastomères bruts, de charges (noirs de carbone, silice...), de plastifiants, d'agents de protection (anti oxydant, anti UV...), d'agents de vulcanisation (soufre, peroxyde...), de métal (fabrication de pièces adhésives caoutchouc/métal), de textiles (rayonne, aramide, polyester, polyamide...) pour le renfort de certaines pièces en caoutchouc (pneumatiques, tuyaux, bandes transporteuses...) ;
- Mettre en forme le mélange cru, de façon continue ou non, soit par moulage, calandrage ou extrusion, puis de façon simultanée ou non, vulcanisé, c'est à dire porté à haute température.



Source : SNCP

« Les mélanges réalisés ont la particularité d'avoir une durée de vie relativement courte. Certaines entreprises sous-traitent néanmoins leurs mélanges à des spécialistes dont l'activité est centrée uniquement sur la fourniture de mélanges à façon. » (Source : SNCP).

« Le terme de caoutchouc est souvent utilisé de façon indifférenciée pour désigner à la fois la gomme brute (c'est à dire le produit de base), le mélange (résultat de l'incorporation dans la gomme brute de nombreux ingrédients) et le produit fini, c'est-à-dire mis en forme et vulcanisé. » (Source : SNCP).

4.4.3. Les applications

Les applications du caoutchouc sont nombreuses aussi bien dans le monde industriel que dans le domaine public. Le secteur du transport représente 80 % de la valeur de la production des industries de la transformation du caoutchouc.

La répartition de la valeur de la production d'articles en caoutchouc par secteur client est donnée dans le tableau 21.

Tableau 21 : Répartition de la production d'articles en caoutchouc par secteur

Répartition de la production			
	Transports 1 ^{ère} monte	Transports Remplacement	Autres secteurs
Pneumatiques	20 %	80 %	/
Caoutchouc industriel (pièces techniques)	45 %	5 %	50 %
Total	30 %	50 %	20 %

Source : SNCP

Caoutchouc industriel = pièces techniques en caoutchouc

4.4.4. La consommation de caoutchouc dans le monde

En 2013, la consommation mondiale de caoutchouc s'est élevée à :

- 27,5 millions de tonnes et se décline en :
 - o Caoutchouc naturel : 12,0 millions de tonnes (44 %) ;
 - o Caoutchouc synthétique : 15,5 millions de tonnes (56 %).

Dans le classement mondial des pays transformateurs de caoutchouc, l'Union Européenne occupe en 2013, la seconde place avec une part de marché de 13 %, derrière la Chine, (36 %) mais devant les USA (10 %), le Japon (7 %) ou encore l'Inde (5 %). La France se positionne par ailleurs au 2^{ème} rang européen des pays transformateurs de caoutchouc derrière l'Allemagne.

Les principaux pays transformateurs de caoutchouc naturel et synthétique en 2013 sont présentés dans le tableau 22.

Tableau 22 : Pays principaux transformateurs de caoutchoucs naturel et synthétique

Principaux pays transformateurs de caoutchouc en 2013		
Pays	Millions de Tonnes	%
Chine	9,6	36 %
UE à 28	3,4	13 %
USA	2,6	10 %
Japon	1,7	6 %
Inde	1,4	5 %
Reste du Monde	8,8	30 %

Source: SNCP d'après IRSG (International Rubber Study Group)

4.4.5. La consommation de caoutchouc en France

En 2014, 360 000 tonnes d'élastomères ont été transformées par l'industrie française :

- Caoutchouc naturel : 110 000 tonnes (31 %) ;
- Caoutchouc synthétique : 250 000 tonnes (69 %).

L'industrie spécialisée dans la transformation du caoutchouc consomme environ 85 % de ces volumes (soit environ 306 000 tonnes), le restant est transformé par des industries se rattachant aux secteurs du câble, des colles, des équipements automobiles, de la chaussure, de la literie...

L'industrie de la transformation du caoutchouc est structurée autour de deux pôles principaux :

- Le pneumatique (neuf et rechapé) ;
- Le « caoutchouc industriel », regroupant des demi-produits (mélanges, feuilles, plaques, bandes...) et des produits finis (tuyaux, joints, courroies, profilés d'étanchéité, gants, bottes, tétines, préservatifs, rubans adhésifs...).

La production de l'industrie de transformation du caoutchouc en 2013 (tableau 23) a été de 780 000 t dont :

- 450 000 t dans des pneumatiques (soit 58 millions de pneus : 60 % pour les véhicules de tourisme, 23 % pour les poids lourds, 16 % pour les véhicules agricoles et de génie civil et 1 % pour les autres) ;
- 330 000 t dans des caoutchoucs industriels.

Tableau 23 : Production de l'industrie de transformation du caoutchouc en France en 2013

La production de l'industrie de transformation du caoutchouc en France en 2013	
Branche	En milliers de tonnes
Pneumatiques	450
Caoutchouc industriel (*)	330
Total	780

Source : SNCP d'après INSEE

Le tableau 24 présente les produits issus de la branche du caoutchouc industriel et leur proportion.

Tableau 24 : Produits issus de la branche du caoutchouc industriel

Structure de la production de la branche caoutchouc industriel en France	
Produits	%
Mélanges	17 %
Pièces adhésées caoutchouc métal	14 %
Joints	10 %
Profilés, baguettes	8 %
Tubes et tuyaux	5 %
Pièces moulées pour véhicules automobiles	4 %
Bandes transporteuses	4 %
Autres produits	38 %

Source : SNCP d'après INSEE en volume

En France, les 4 principaux producteurs français de pneumatiques sont : Michelin (14 usines), Goodyear-Dunlop (4 établissements), Bridgestone (1 établissement) et Continental (1 établissement) (source consultée : European Tyre & Rubber Manufacturers Association (ETRMA)).

Les opérateurs français du caoutchouc industriel en 2013 sont présentés dans le tableau 25.

Tableau 25 : Opérateurs du caoutchouc industriel en 2013

Rang	Opérateurs du caoutchouc industriel	CA total de l'entreprise réalisé en France
		Niveau entreprise (million d'euros)
1	Hutchinson SNC	1 400
2	Cooper Standard France	260
3	Trelleborg Industrie	130
4	Freudenberg	120
5	West Pharmaceutical	120
6	Aptar/Stelmi	100
7	Scapa France	60
8	Trelleborg Modyn	50
9	Anvis France Decize	50
10	Carbody	50

Source : SNCP – LFF- ERJ : Données 2013

Le Centre Français du Caoutchouc et des Polymères (CFCP), dont le SNCP fait partie, publie chaque année un annuaire des entreprises de la filière caoutchouc, mis à disposition du public sur le site Internet de la SNCP [76]. Ce document centralise les données socioéconomiques de la filière du caoutchouc et présente les entreprises du caoutchouc en France et leur activité (par techniques de transformation, matières premières utilisées, produits fabriqués et commercialisés...).

4.4.6. Les importations et exportations

Le site du kiosque de Bercy est consulté dans le cadre du commerce extérieur des polymères synthétiques fabriqués à partir du 1,3-butadiène. Les rubriques NC8 qui ont été identifiées mentionnant, *a minima*, un polymère synthétique fabriqué avec du 1,3-butadiène et qui ont été regroupées par famille sont :

- Famille BR :
 - NC8 = 40022000 : Caoutchouc butadiène [BR], sous formes primaires ou en plaques, feuilles ou bandes ;
- Famille du SBR :
 - NC8 = 40021100 : Latex de caoutchouc styrène-butadiène [SBR] ou de caoutchouc styrène-butadiène carboxylé [XSBR] ;
 - NC8 = 40021910 : Caoutchouc styrène-butadiène fabriqué par polymérisation en émulsion [E-SBR], en balles ;
 - NC8 = 40021920 : Copolymères blocs styrène-butadiène-styrène fabriqués par polymérisation en solution [SBS, élastomères thermoplastiques], en granulés, miettes ou en poudres ;

- NC8 = 40021930 : Caoutchouc styrène-butadiène fabriqué par polymérisation en solution [S-SBR], en balles ;
- NC8 = 40021990 : Caoutchouc styrène-butadiène [SBR] et caoutchouc styrène-butadiène carboxylé [XSBR], sous formes primaires ou en plaques, feuilles ou bandes (à l'exclusion du E-SBR and S-SBR en balles, du SBS élastomères thermoplastiques en granulés, miettes ou en poudres et du latex) ;
- Famille du CR :
 - NC8 = 40024100 : Latex de caoutchouc chloroprène "chlorobutadiène" [CR] ;
 - NC8 = 40024900 : Caoutchouc chloroprène "chlorobutadiène" [CR], sous formes primaires ou en plaques, feuilles ou bandes (à l'exclusion du latex) ;
- Famille du NBR :
 - NC8 = 39069040 : Copolymère d'acrylonitrile et d'acrylate de méthyle, modifié au moyen de polybutadiène-acrylonitrile [NBR], sous formes primaires
 - NC8 = 40025100 : Latex de caoutchouc acrylonitrile-butadiène [NBR] ;
 - NC8 = 40025900 : Caoutchouc acrylonitrile-butadiène [NBR], sous formes primaires ou en plaques, feuilles ou bandes (à l'excl. du latex).
- Autres :
 - NC8 = 39081000 : Polyamide-6, -11, -12, -6,6, -6,9, -6,10 ou -6,12, sous formes primaires ;
 - NC8 = 39033000 : Copolymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène [ABS], sous formes primaires.

Le tableau 2 de l'annexe VII présente les chiffres du commerce extérieur pour les différentes rubriques identifiées ci-dessus.

Au total en 2014, tenant compte de ces 13 rubriques, les importations et les exportations de produits/mélanges fabriqués avec du butadiène sont estimées à :

- 346 418 kt pour les importations ;
- 357 440 kt pour les exportations.

4.5. Le stockage/transport du 1,3-butadiène

4.5.1. Le stockage [83]

Le 1,3-butadiène est un gaz, mis à disposition sous la forme liquéfiée sous pression. Le stocker peut servir à compenser les fluctuations d'approvisionnement dues aux aléas de la production, du transport, du raffinage, des variations de la consommation....

Le stockage du 1,3-butadiène peut se rencontrer à plusieurs niveaux. Par exemple :

- Dans les industries (entreprises de raffinage, de la pétrochimie ou de la chimie) avec l'utilisation d'appareils à pression où le 1,3-butadiène est liquéfié sous pression :
 - Les capacités cylindriques horizontales, appelées « cigares », dont les volumes stockés sont de l'ordre de 3 000 m³ ;
 - Les sphères, dont les volumes sont de l'ordre de 500 à 10 000 m³ ;
- Dans la vente aux professionnels où le 1,3-butadiène est stocké sous forme de bouteilles de gaz de petites capacités (250 g par les fournisseurs de laboratoires ou de 450 g à 9 kg par des producteurs de gaz), par exemple le fournisseur Sigma-Aldrich, Air Liquide...

Les sphères et les cigares

Afin d'assurer la prévention et la sécurité des travailleurs, tout employeur est tenu d'afficher un certain nombre d'informations pour les salariés. Des affichages obligatoires (numéro d'appel des secours d'urgence, horaires de travail collectif, interdiction de fumer...) et spécifiques à l'activité de l'entreprise doivent être disposés à différents endroits dans l'établissement et dans ses locaux.

Les prescriptions minimales concernant la signalisation de sécurité et de santé au travail, telles que la localisation et l'identification des récipients et tuyauteries, des matériels et équipements de lutte contre l'incendie, de certaines voies de circulation, des signaux lumineux et acoustiques... sont établies :

- Par la directive N°2014/27/UE du 26/02/14 modifiant les directives du Conseil 92/58/CEE, 92/85/CEE, 94/33/CE, 98/24/CE et la directive 2004/37/CE du Parlement européen et du Conseil afin de les aligner sur le règlement (CE) n° 1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges ;
- Par l'arrêté du 2 août 2013 modifiant l'arrêté du 4 novembre 1993 relatif à la signalisation de sécurité et de santé au travail.

Afin d'informer et de protéger les salariés des risques encourus par la manipulation des produits chimiques, tels que le 1,3-butadiène, chaque substance dangereuse (pure, diluée ou ménagée) contenue dans des récipients (grand, petit, permanent ou temporaire) doit pouvoir être immédiatement identifiée.

Ainsi selon l'annexe III de la directive 2014/27/UE, les récipients utilisés au travail et les récipients utilisés pour le stockage du 1,3-butadiène, ainsi que les tuyauteries apparentes le contenant ou le transportant, doivent être munis d'un étiquetage présentant les pictogrammes de danger pertinents conformément au règlement CE n°1272/2008 (règlement CLP).

Selon l'arrêté du 2 août 2013, au 1^{er} juin 2017 les tuyauteries apparentes contenant ou transportant du 1,3-butadiène seront munies du pictogramme ou symbole sur couleur de fond défini par le règlement (CE) n° 1272/2008. Ce pictogramme ou symbole peut être

remplacé par les panneaux d'avertissement prévus à l'annexe II, point 3, du même arrêté, en utilisant le même pictogramme ou symbole, complété par des informations telles que le nom ou la composition de la substance et les mentions de danger selon le règlement CLP.

Cette signalisation doit être placée dans les conditions suivantes :

- Sur au moins un côté visible, près des endroits comportant les plus grands dangers, tels que vannes et points de raccordement, et de manière suffisamment répétitive ;
- Sous forme rigide, autocollante ou peinte.

Les bouteilles

Lorsque le 1,3-butadiène est liquéfié et mis en bouteilles, l'identification des contenants se fait à l'aide de plusieurs éléments, tels que le poinçonnage de la bouteille, les étiquettes de matière dangereuse et la couleur de l'ogive spécifique au danger ou au type de gaz.

L'étiquette indique précisément le gaz et les consignes de sécurité lors du transport et les conseils de manipulation du gaz en toute sécurité. La couleur de l'ogive de la bouteille sous pression est définie selon la norme EN 1089-3 [84], relative aux bouteilles à gaz transportables et à l'identification de la bouteille à gaz (GPL exclu) par un code couleur. Ce codage par couleur a pour principal objectif d'identifier le risque associé au contenu de la bouteille et le risque résultant des propriétés du gaz ou du mélange de gaz.

Gaz extrêmement inflammable, le 1,3-butadiène est conditionné dans des bouteilles dont l'ogive doit être rouge, caractérisant l'identification d'un gaz inflammable. Certains fournisseurs de gaz, peignent l'intégralité de la bouteille en rouge.

4.5.2. Le transport

« Les matières dangereuses sont des substances qui, soit par leurs propriétés chimiques ou celles de leurs composants, soit par la nature des réactions physiques qu'elles sont susceptibles de mettre en œuvre, présentent un risque pour l'homme ou son environnement. » [85].

Selon les 13 classes des matières dangereuses définies par le Comité d'experts de l'ONU (Organisation des Nations Unies) [86], le 1,3-butadiène appartient à la classe 2, nommée classe « Gaz » (annexe VIII).

Le transport des matières dangereuses (TMD) peut s'effectuer par voie terrestre (modes routier, ferroviaire ou fluvial), par voie maritime, par voie aérienne ou par canalisation.

Les modes de transports qui peuvent être utilisés pour transporter le 1,3-butadiène peuvent être par :

- **Voie routière**, par l'intermédiaire de citernes, véhicule-batteries ou Conteneurs à Gaz à Éléments Multiples (CGEM) pour gaz comprimé ;
- **Voie ferrée**, par l'intermédiaire de citernes, wagon-batteries ou Conteneurs à Gaz à Éléments Multiples (CGEM) pour gaz liquéfié ;
- **Voie maritime** par l'intermédiaire de gaziers, notamment des gaziers réfrigérés où la température est de -40°C sous une pression de 1 kg/cm^2 . Dans la mesure où le 1,3-butadiène peut se polymériser en présence de rouille et former des peroxydes, les gaz utilisés pour l'inertage doivent avoir une teneur en oxygène très faible ;
- **Voie fluviale** : par bateaux-citernes destinés au transport de gaz sous pression ou à l'état réfrigéré ;
- **Canalisation** (pipe) : des pipes de 1,3-butadiène peuvent être construits entre un producteur et un utilisateur.

Le transport du 1,3-butadiène est régi par des accords internationaux mais aussi par des spécificités nationales qui en fixent les règles. En France, l'arrêté du 29 mai 2009 modifié relatif aux transports de marchandises dangereuses par voies terrestres (dit « arrêté TMD ») [81-86] réglemente lesdits transports sur le territoire national. Il transpose la directive européenne du 21 novembre 2014 relative au transport intérieur des MD. L'arrêté TMD définit les règles applicables aux transports intérieurs et nationaux de MD :

- Par route (ADR) : accord relatif au transport international des marchandises dangereuses par route appelé aussi ADR (*Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route*). Actuellement la dernière version de l'ADR est entrée en vigueur depuis le 1^{er} janvier 2015 [87] ;
- Par chemin de fer (RID) : appendice C de la convention relative aux transports internationaux ferroviaires (COTIF) intitulé « Règlement concernant le transport International ferroviaire des marchandises Dangereuses » dit RID (*Regulations concerning the International carriage of Dangerous goods by rail*), en vigueur depuis le 1^{er} janvier 2015 [88] ;
- Par voie de navigation intérieure ou fluviale (ADN) : accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par voie de Navigation intérieure (ADN) rédigé au sein de la CEE-ONU. Cet accord a pris l'ascendant sur l'ADNR (« R » pour le Rhin) et l'ADND (D » pour le Danube) afin d'être l'unique réglementation du transport fluvial applicable en Europe [89].

Concernant les transports maritimes, la France applique les dispositions de l'Organisation Maritime Internationale (OMI) ainsi que le **Règlement** pour le transport et la manutention des marchandises dangereuses dans les **Ports Maritimes** dit RPM. Ce règlement est l'annexe de l'arrêté du 18 juillet 2000 modifié, réglementant le transport et la manutention des MD dans les ports maritimes [90]. Il est issu du sous-comité des liquides et des gaz (BLG) de l'OMI, pour les gaz, tels que le 1,3-butadiène, les gaziers appliquent le code IGC en anglais, « International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk », ou « Recueil international de règles relatives à la construction et à l'équipement des navires transportant des gaz liquéfiés en vrac ».

La réglementation par canalisation, est quant à elle régie en plusieurs niveaux : [91] :

- **Les régimes juridiques de transport par canalisation** : les conditions générales dans lesquelles une société est autorisée à construire et exploiter des ouvrages de transport sont déterminées par des lois et des décrets qui sont différents selon le type de fluides et selon la nature des risques à maîtriser ;
- **Le règlement de sécurité multi fluides de transport par canalisation** : l'arrêté «multi-fluides » du 5 mars 2014 définit les conditions techniques que doivent respecter les transporteurs de gaz naturel, d'hydrocarbures liquides ou liquéfiés, de produits chimiques, pour construire et exploiter leurs ouvrages avec un niveau de sécurité acceptable, dans le respect de l'environnement ;
- **La réglementation sur les travaux de tiers** : le décret 2011-1241 du 5 octobre 2011 détermine les précautions que doivent prendre les entreprises et riverains avant de réaliser des travaux au voisinage d'ouvrages de transport, afin de préserver l'intégrité de ces ouvrages et la sécurité des biens et des personnes.

Le Ministère de l'Ecologie du Développement Durable et de l'Energie met à disposition sur son site Internet, la cartographie interactive des canalisations de transport en France de gaz, d'hydrocarbures et de produits chimiques (mis à jour en septembre 2009, <http://cartelie.application.developpement-durable.gouv.fr/cartelie/voir.do?carte=CanalisationsTMD&service=CEREMA>).

La figure 10 représente en rouge, le transport par canalisations des hydrocarbures en France.

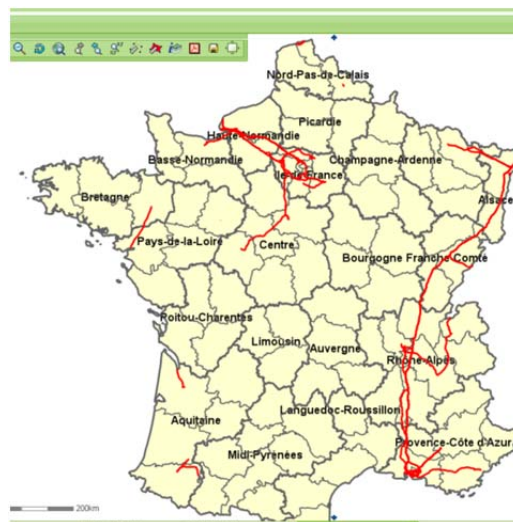


Figure 10 : Transport des hydrocarbures par pipe en France

A titre d'exemple, le tableau 25 présente quelques informations relatives à la classification et l'étiquetage du 1,3-butadiène selon l'Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route (ADR).

Tableau 26 : Informations réglementaires selon l'ADR

N° ONU	1010
Désignation officielle de transport proposée	BUTADIENE-1,2, STABILISE BUTADIENE-1,3, STABILISE MELANGES DE BUTADIENE-1,3 ET D'HYDROCARBURES, STABILISES
Nom et description actuels	Butadiènes, stabilisés (butadiène-1,2) Butadiènes, stabilisés (butadiène-1,3) Butadiènes, stabilisés (mélanges de butadiène-1,3 et d'hydrocarbures)
Classe	2 (gaz, gaz liquéfié)
Code de classification	2F (inflammable)
Numéro d'identification du danger	239 (gaz inflammable, pouvant produire spontanément une réaction violente)
Etiquette	 

4.6. Les sources d'émission du 1,3-butadiène non prises en compte dans l'étude

D'autres sources d'émissions de 1,3-butadiène ont été retrouvées dans la littérature. Cependant, les secteurs d'activité associés n'ont pas été retenus dans cette étude.

➤ **Les sources naturelles**

Le 1,3-butadiène est libéré lors de la combustion de la biomasse, notamment au cours des incendies de forêts. Les sources d'exposition au 1,3-butadiène occasionnées par ces phénomènes sporadiques, influent davantage sur les concentrations dans l'environnement et altèrent la population générale.

➤ **Les sources anthropiques**

Les moteurs à combustion interne peuvent dégager du 1,3-butadiène du fait d'une combustion incomplète. La substance se retrouve alors présente dans l'environnement et dans l'air ambiant. La quantité de 1,3-butadiène produite dépend de la composition du carburant, du type de moteur, du dispositif antipollution utilisé (c'est-à-dire la présence et l'efficacité du convertisseur catalytique), de la température de fonctionnement ainsi que de l'âge et de l'état de réparation du véhicule [92]. La concentration de 1,3-butadiène estimée est de 0,5 % en poids du total des hydrocarbures émis [5].

Dans le cadre de cette source d'émission, le 1,3-butadiène est l'un des polluants retenu dans le cadre de travaux portant sur l'évaluation des risques sanitaires réalisés dans le cadre d'études d'impact des infrastructures routières [93].

➤ **Le tabagisme**

Le 1,3-butadiène est retrouvé dans la fumée de cigarette (environ 400 µg/cigarette [5] ou 515 µg/cigarette [13]). Le polluant se retrouve ainsi dans l'environnement, l'air ambiant et l'air intérieur.

Les niveaux d'exposition de ces sources d'exposition potentielle au 1,3-butadiène sont présentés en annexe IX.

Pour dresser une liste de secteurs industriels concernés par la manipulation/présence de 1,3-butadiène, ces recherches ont été complétées par l'exploitation des données sur les niveaux d'exposition provenant de la littérature et par l'interrogation des bases de données pouvant contenir des mesures de concentration 1,3-butadiène.

5. Les données d'exposition

5.1. Les données issues de la littérature

Les principales sources bibliographiques consultées permettant d'apporter des informations sur les niveaux d'exposition sont :

- La fiche du National Toxicology Program (2012) [9] ;
- Le rapport de l'ECB (2002) [5] ;
- Le rapport de l'ATSDR (2009) [13] ;
- Les monographies du CIRC 97 (2008) [8] et 100F (2012) [28] ;
- La fiche toxicologique de l'INRS (FT 241 ; 2012) [12].

La base de données Web of Knowledge a été également interrogée sur la période 2001-2011.

Lors de l'exploitation des références bibliographiques, il a été constaté qu'avec le temps les objectifs des études ont évolués. Ils ont consisté notamment, à étudier la toxicité animale (dans les années 1960), à obtenir des mesures de concentrations dans différentes entreprises (de 1940 jusqu'à aujourd'hui) et à réaliser des études épidémiologiques (dans les années 1980). Au cours de ces 10 dernières années, les objectifs ont comporté entres-autres, à réaliser des méta analyses regroupant un grand nombre de salariés sur des périodes plus ou moins longues, à mettre en évidence un type de cancer, à valider un outil permettant d'estimer la concentration en 1,3-butadiène ou à étudier ses métabolites afin d'établir une corrélation entre le niveau d'exposition et l'impact sur l'organisme (adduits à l'hémoglobine, échanges chromatides sœurs, acides mercapturiques...). Les études de ce type ont rapporté peu de mesures individuelles de concentrations de 1,3-butadiène. Les mesures de concentrations ont été exprimées sous forme d'étendues, ont été attribuées à plusieurs postes ou plusieurs métiers et étaient quelques fois représentatives de l'ensemble des salariés de l'entreprise. Les articles de ces études ont également été intégrés dans cette exploitation.

Les expositions au 1,3-butadiène les plus importantes se retrouvent en milieu professionnel, et peuvent être rencontrées au cours des activités suivantes :

- Production de 1,3-butadiène, isolé ou non (raffinage du pétrole, unité d'extraction du 1,3-butadiène) ;
- Production de polymères avec du 1,3-butadiène ;
- Manufacture de produits en plastique ou en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène ;
- Production et manipulation de carburants pour l'automobile.

CAREX (CARcinogene EXposure), base de données internationale rassemblant des informations sur l'exposition professionnelle aux cancérrogènes, donne accès à des données sur l'exposition et à des estimations du nombre de travailleurs potentiellement exposés à ces substances. Entre 1990 et 1993, CAREX estime que 31 600 travailleurs ont été exposés au 1,3-butadiène à travers l'EU et qu'en France, ce nombre s'élevait à environ 10 000 [94].

Entre 1981 et 1983, le NIOSH a mené une étude, la National Occupational Exposure Survey (NOES), dont l'objectif était de collecter les données d'exposition potentielle aux agents chimiques, biologiques et physiques aux Etats-Unis. Cette étude rapporte qu'environ 52 000 salariés étaient potentiellement exposés au 1,3-butadiène.

Les mesures de concentrations de 1,3-butadiène effectuées dans différentes entreprises de l'Union Européenne entre 1984 et 1996 indiquaient que la majorité des mesures individuelles sur 8h étaient inférieures à 5 ppm (11 mg/m³).

Dans les établissements producteurs de 1,3-butadiène monomère, où environ 2 800 mesures ont été réalisées, 90 % des mesures d'exposition étaient inférieures à 1 ppm. Dans les usines productrices de polymères, représentant 1 300 mesures provenant d'usines de production de polymère à base de 1,3-butadiène, 70 % étaient inférieures à 1 ppm [5].

Les expositions excédant 10 ppm (VLEP-8h) étaient rares. Des expositions de courte durée pouvaient atteindre entre 30 et 70 ppm et quelques fois quelques centaines de ppm, mais ces pics étaient atteints dans certaines situations de travail de courte durée (opérations d'échantillonnage, de chargement/déchargement...).

Production de monomère

Aucune mesure de concentration de 1,3-butadiène dans les usines de production de monomère n'est disponible avant 1970. Cependant de 1970 jusqu'au début des années 2000, les niveaux d'exposition rapportés étaient compris entre 20 mg/m³ et 2 mg/m³ [8].

Des concentrations de 1,3-butadiène ont été mesurées au sein d'installations pétrochimiques (Shell Oil au Texas, Etats-Unis). Entre 1979 et 1996, la concentration moyenne d'exposition sur 8h était de 4,55 ppm (10,23 mg/m³) et entre 1997 et 2003, elle atteignait 0,25 ppm (0,56 mg/m³). Entre 1979 et 1996, les concentrations court-terme pouvaient atteindre 439 ppm (987 mg/m³) et entre 1976 et 2003, elles s'élevaient à 150 ppm (337 mg/m³) [13, 26]. Cette diminution peut s'expliquer par l'abaissement de la valeur limite à ne pas dépasser proposée par l'OSHA (PEL, Permis de Exposition Limite), passant de 1 000 ppm à 1 ppm en 1996 [26].

Une étude [95] rapporte les résultats de mesures réalisées entre 1994 et 1996 dans 3 usines pétrochimiques de pays différents :

- Pour les établissements du Portugal et de la Finlande, 70 % des résultats étaient inférieurs à 0,2 ppm pour des prélèvements en comparaison à la VLEP-8h ;
- Concernant l'établissement de la République Tchèque, 50 % des mesures réalisées étaient comprises entre 0,2 et 2 ppm et 10 % des mesures dépassaient les 10 ppm, pour des prélèvements en comparaison à la VLEP-8h. Des concentrations élevées ont également été mesurées (> 500 ppm).

Afin d'évaluer les expositions au 1,3-butadiène après l'abaissement de la valeur limite fixée à 1 ppm en 1996, une étude [96] rapporte des mesures qui ont été réalisées par diffusion passive en utilisant des badges (3M, 3500) sur les salariés d'une usine pétrochimique en Finlande. 10 salariés ont participé à l'étude, représentant 117 analyses :

- 3 % ($n = 4$) des mesures étaient supérieures à la 1 ppm ;
- 69 % ($n = 81$) étaient comprises entre la limite de quantification (LQ=0,013 ppm) et 1 ppm ;
- 28 % ($n = 32$) étaient inférieures à la LQ.

La valeur moyenne des 117 analyses était de 0,169 ppm (0,37 mg/m³) et la moyenne des mesures supérieures à 1 ppm était de 1,75 ppm (3,87 mg/m³).

Des mesures de 1,3-butadiène ont été réalisées sur des salariés d'une usine produisant du 1,3-butadiène monomère, du 1,3-butadiène polymérisé et des polymères à base de styrène et de 1,3-butadiène en Italie. Il est noté que les procédés de fabrication étaient clos, limitant les émissions. 2 groupes ont été constitués : 30 travailleurs exposés et 10 travailleurs non-fumeurs et non-exposés. Des prélèvements actifs ont été effectués sur 8h de travail et les analyses ont été réalisées selon la méthode NIOSH 1024, dont la limite de détection était de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Les concentrations moyennes du personnel exposé étaient de $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et le 1,3-butadiène n'a pas été détecté sur les salariés non-exposés [97].

En Italie, dans une usine pétrochimique produisant du 1,3-butadiène monomère et polymérisé, 42 salariés exposés et 43 sujets contrôle ont été étudiés. Les concentrations ont été mesurées avec des tubes Carbosieve SIII (Health Safety and Health 1992) analysés par désorption thermique, chromatographie en phase gazeuse (CPG) et détection ionisation flamme avec une limite de détection de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Les niveaux d'exposition étaient faibles, équivalents à des concentrations d'air urbain, selon la publication. Pour les salariés exposés, la concentration moyenne était de $11,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, les mesures étaient comprises entre $< 0,10$ et $220,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et la médiane était de $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Les niveaux faibles s'expliquaient par la production en circuit fermé, de très bonnes pratiques d'hygiène et une stratégie de prévention efficace [98].

Les études les plus récentes ont étudié notamment les modifications génétiques induites par l'exposition au 1,3-butadiène et rapportent des niveaux de concentration de 1,3-butadiène. Par exemple, des niveaux de concentrations en 1,3-butadiène ont été réalisés dans les années 2010 dans une usine pétrochimique en Chine fabriquant du 1,3-butadiène. Des prélèvements actifs ont été réalisés sur 9 salariés exposés et sur 4 salariés non exposés. Les niveaux d'exposition des salariés exposés étaient de 0,34 ppm ($0,75 \text{ mg}/\text{m}^3$) [99].

Fabrication de polymères

Au sein d'entreprises productrices de polymères de styrène-butadiène, les niveaux d'exposition médians au 1,3-butadiène étaient compris entre 8 et $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ au cours des dernières décennies, alors que les mesures d'exposition réalisées dans des usines modernes au nord des États-Unis et en Europe occidentale étaient généralement inférieures à $2 \text{ mg}/\text{m}^3$ [28].

Des mesures de 1,3-butadiène ont été collectées entre 1984 et 1987 au sein de 5 entreprises fabriquant des polymères à base de 1,3-butadiène aux États-Unis. Au total, 437 mesures d'exposition, comprises entre 0,005 et 43,2 ppm (maximum atteint par un salarié de la maintenance) ainsi que 14 prélèvements court-terme, compris entre 0,09 et 210 ppm, ont été réalisées sur des salariés de différentes professions. Les métiers qui présentaient des niveaux les plus élevés (> 10 ppm) étaient les salariés de l'unité de déchargement, du parc de stockage, de la purification, de la polymérisation, les laborantins et les techniciens de maintenance [100].

Des niveaux d'exposition au 1,3-butadiène ont été collectés entre 1977 et 1991 dans des fabriques de polymères synthétiques au Canada [101], représentant près de 5 000 mesures. Les salariés impliqués, notamment dans la fabrication de SBR, étaient les plus exposés. Sur la période 1977-1991, les moyennes de toutes les mesures de 1,3-butadiène par métier étaient de 0,08 ppm ($0,18 \text{ mg}/\text{m}^3$), pour les salariés de la production (pétrochimie et polymérisation) et 46,7 ppm ($103,2 \text{ mg}/\text{m}^3$) pour les salariés affectés aux cuves de stockage de SBR. Tous métiers confondus, les concentrations déclinaient avec le temps, passant de 24,8 ppm ($54,80 \text{ mg}/\text{m}^3$) en 1977 à 0,34 ppm ($0,75 \text{ mg}/\text{m}^3$) en 1991. Les plus hautes

concentrations étaient associées à des opérations de maintenance et des opérations techniques dont les concentrations en moyenne atteignaient plus de 100 mg/m³.

Une étude Finlandaise rapporte des mesures de 1,3-butadiène réalisées en 1997 au sein de 3 usines de production de latex styrène-butadiène. 885 mesures individuelles ont été effectuées sur 28 salariés. Plus de 70 % ($n=624$) des mesures de concentration de 1,3-butadiène étaient inférieures à la limite de quantification (LQ = 0,006 mg/m³), 27 % étaient comprises entre la LQ et 2,2 mg/m³ (1 ppm) et moins de 3 % étaient supérieures à 2,2 mg/m³ (1 ppm). Les concentrations moyennes de 1,3-butadiène au sein des 3 usines étaient respectivement de 0,15, 0,28 et 0,67 mg/m³ (0,068, 0,125 et 0,302 ppm) [102].

Dans deux entreprises fabricant du SBR au Sud-est du Texas, des mesures de 1,3-butadiène ont été réalisées dans le but d'étudier le rôle du polymorphisme de l'hydrolase époxyde microsomale. Le 1,3-butadiène a été prélevé passivement par badges (3M ; 3520) dont la limite de détection était de 2,5 ppb (5,5 µg/m³) sur 49 salariés. Les moyennes des concentrations variaient entre 0,184 et 2,24 ppm (0,41 et 4,95 mg/m³) [103].

Une étude évaluant les marqueurs cancérogènes du 1,3-butadiène rapporte les mesures de concentration de 1,3-butadiène réalisées dans une usine fabriquant du polybutadiène en Chine (Yanshan) dans les années 2000. Le niveau d'exposition médian au 1,3-butadiène des 39 mesures individuelles était de 2 ppm (4,4 mg/m³). Les mesures de courte durée ont révélés des niveaux médians de 1,3-butadiène très élevés :

- Opérateurs DMF : 54 ppm (119 mg/m³) [0 – 6 829 mg/m³] ;
- Opérateurs de polymérisation : 6,5 ppm (14,4 mg/m³) [0 – 2 382 mg/m³] ;
- Opérateur de récupération du BD et maintenance : 7,0 ppm (15,5 mg/m³) ; [0 - > 26 520 mg/m³] [104].

Une étude Tchèque [105] rapporte des mesures de 1,3-butadiène qui ont été réalisées en 2003, sur 23 femmes et 30 hommes salariés exposés et 26 femmes et 25 hommes salariés non-exposés. 10 prélèvements individuels sur 8 heures ont été effectués sur chacun d'entre-deux sur une période de 4 mois. Les niveaux d'exposition étaient respectivement :

- Pour les femmes salariées exposées et non exposées de 0,4 mg/m³ et de 0,008 mg/m³. La concentration la plus élevée atteignait 9,8 mg/m³ ;
- Pour les hommes salariés exposés et non-exposés de 0,8 mg/m³ et de 0,007 mg/m³. La plus forte concentration s'élevait à 12,6 mg/m³.

Selon les conclusions de l'étude, la différence de concentration pourrait s'expliquer par le fait que les tâches accomplies par les hommes et par les femmes étaient différentes.

Une étude exploitant un bio-marqueur du 1,3-butadiène (N7-THBG, adduit à l'ADN) rapporte des mesures individuelles de concentration de 1,3-butadiène de 10 salariés exposés et de 10 salariés non exposés dans une entreprise fabriquant des polymères aux Etats-Unis. La concentration moyenne des salariés exposés était de 1,51 ppm (3,34 mg/m³) et pour les salariés non exposés de 0,009 ppm (0,02 mg/m³) [106].

Une autre étude réalisée en Italie dans une usine fabricant et polymérisant du 1,3-butadiène essayant de corrélérer des indicateurs biologiques (acides mercapturiques, aberrations chromosomiques, échanges de chromatides sœurs) à des faibles niveaux de 1,3-butadiène, rapporte les concentrations mesurées sur les salariés. Au total 42 salariés exposés et 43 salariés non exposés ont été évalués. Les moyennes des concentrations mesurées sur

les salariés exposés et non exposés étaient faibles, respectivement de $11,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [$< 0,1 - 220,6$] et de $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [$< 0,1 - 3,8 \text{ mg}/\text{m}^3$].

Les niveaux faibles de 1,3-butadiène peuvent s'expliquer par la présence de système clos, les bonnes pratiques mises en place en hygiène industrielle et la stratégie de prévention déployée sur le site [98].

Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène

En 1975, dans une usine fabriquant des pneus et des tubes en caoutchouc les concentrations de 1,3-butadiène mesurées étaient de 2,1 ppm ($4,6 \text{ mg}/\text{m}^3$) pour les opérateurs affectés à la coupe et à la mélangeuse [107].

Entre les années 1978 et 1979, aux Etats-Unis, dans des entreprises assurant des opérations de moulage d'ABS, les niveaux d'exposition au 1,3-butadiène des salariés sur 8h étaient compris entre $< 0,11$ et $4,20 \text{ ppm}$ ($< 0,05$ et $0,19 \text{ mg}/\text{m}^3$) [108].

En 1984, dans des entrepôts de polybutadiène (PB), la concentration en 1,3-butadiène ambiante était de 0,003 ppm ($0,007 \text{ mg}/\text{m}^3$). Les niveaux d'exposition rapportés des salariés étaient compris entre 0,007 et 0,05 ppm ($0,016$ et $0,11 \text{ mg}/\text{m}^3$) [109].

Du 1,3-butadiène non réagi a été détecté à l'état de trace dans l'atmosphère des lieux de travail sur 15 des 37 échantillons en vrac de polymères et de produits chimiques à base de 1,3-butadiène, soit $0,04$ à $0,2 \text{ mg}/\text{kg}$; soit $0,000004 \%$ à $0,00002 \%$. Deux polymères seulement contenaient des concentrations de 1,3-butadiène quantifiables, l'anhydride tétrahydrophthalique ($53 \text{ mg}/\text{kg}$, $0,0053 \%$) et un latex vinylpyridine ($16,5 \text{ mg}/\text{kg}$, $0,00165 \%$) [110].

Des mesures de 1,3-butadiène ont été collectées entre 1984 et 1987 au sein de 2 entreprises fabricant des pneus et des tuyaux en SBR, polybutadiène et en caoutchouc d'acrylonitrile-butadiène. Toutes les mesures effectuées sur le personnel fabricant les pneus et les tuyaux, soit au total 124, étaient inférieures à la limite de quantification, soit $< 0,3 \mu\text{g}/\text{échantillon}$ [100].

Le tableau 27 récapitule les informations des différentes sources exploitées : le secteur d'activité, la période des mesures, l'origine des données, les niveaux moyens d'exposition, les situations exposantes quand elles sont mentionnées et la source de la référence.

Tableau 27 : Synthèse des données issues de la littérature

Secteurs industriels/d'activité	Période	Origine	Niveau moyen sur 8h	Situation exposante	Source
Production de monomère	De 1970 à 2000	ND	Diminution de 20 à 2 mg/m ³	NR	CIRC 2012
	DE 1984 à 1996*	Union Européenne (UE)	90 % < 1 ppm (2,21 mg/m ³)	Echantillonnage Déchargement	ECB 2002
	De 1979 à 1996	USA	10,23 mg/m ³ , pic à 987 mg/m ³	NR	ATSDR 2009, Tsai 2005
	1998	R.tchèque	0,64 mg/m ³ [LD – 19,9 mg/m ³]	NR	CIRC 2008
	2002	Finlande	0,38 mg/m ³	NR	Tiina Anttinen 2004, ATSDR 2009,
	De 1997 à 2003	USA	0,56 mg/m ³ pic à 337 mg/m ³	NR	ATSDR 2009 ; Tsai 2005
	2010	Chine	0,75 mg/m ³	NR	Menglong, 2012
Fabrication de polymères	De 1980 à 2000	ND	Intervalle de 8 à 20 mg/m ³	Phases/métiers exposantes : opérateur de déchargement, parc de stockage, purification, aires de réaction de polymérisation, techniciens de laboratoire et de maintenance	CIRC 2012
		USA – UE occidentale	< 2 mg/m ³		CIRC 2012
	De 1984 à 1993	Union Européenne	70% < 1 ppm (2,21 mg/m ³)		ECB 2002 et ECETOC 1997
	1998	République Tchèque	Moyenne=1,80 mg/m ³ de 0,002 à 39 mg/m ³		CIRC 2008
	ND	Chine	4 mg/m ³		CIRC 2008 ; Hayes 2001
	De 1977 à 1991	Canada	De 54,8 (1977) à 0,75 mg/m ³ (1991)	NR	CIRC 2008 + ATSDR Sathiakumar, 2007
	1997	Finlande	0,15 mg/m ³ 0,28 mg/m ³ 0,67 mg/m ³		Anttinen-Klemtti 2004
	Publiée en 2001	USA sud du Texas	De 0,41 à 4,95 mg/m ³	NR	Abdel-Rahman, 2001
	Publiée en 2001	Chine	Médiane = 4,4 mg/m ³ 119 mg/m ³ 14,4 mg/m ³ 15,5 mg/m ³	Purification Polymérisation Récupération BD - Maintenance	Hayes 2001
	2003	Tchèque	0,4 mg/m ³ (femme) 0,8 mg/m ³ (hommes)	NR	Albertini, 2003
	Publiée en 2013	USA	3,34 mg/m ³	NR	Sangaraju, 2013
Production de monomère et polymère de butadiène	Publiée en 2004	Italie	Moyenne=11, 5 µg/m ³ [0,10 – 220,6 µg/m ³]	NR	Fustinoni 2004
Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc	1975 (USA)	USA	4,6 mg/m ³ (2,1 ppm)	Opérateur à la coupe et à la mélangeuse	Ropert 1976 in CIRC 2008
	1978-1979 (USA)	USA	De <0,05 à 1,9 mg/m ³	Moulage d'ABS	Burroughs, 1979 in CIRC 2008

Secteurs industriels/d'activité	Période	Origine	Niveau moyen sur 8h	Situation exposante	Source
	1984	NR	De 0,016 à 0,11 mg/m ³	Entrepôts de polybutadiène	Rubber Manufacturer's Association, 1984 in CIRC 2008
	1984-1987	USA	< LD (0,3µg/échantillon)	Fabrique pneu, usine tuyau SBR	Fajen 1990 in CIRC 2008, ECB 2002
Autres secteurs (non inclus dans l'étude mais présentés en annexes IX)					
Parkings souterrains	94-95	Canada	4 à 49 µg/m ³	/	Santé Canada 1999
Tunnels	Année 1990	Australie	28 µg/m ³	/	Santé Canada 1999 – Duffy 1996
Tunnels	1992	Suède	17 et 25µg/m ³	/	Santé Canada 1999 – Barrefors 1996
Ilots de ravitaillement stations libre-service	Année 1990	Californie	De 0,2 à 28 µg/m ³	/	Santé Canada 1999 – Wilson 1991
Travaux d'épandage d'asphaltes	2001-2002	NR	< Limite de détection	Epandage manuel	Heikkilä 2002
Policiers en milieu urbain		Bangkok	4,11 µg/m ³		

NR : Non renseigné

L'exploitation des informations provenant de la littérature permet de tirer plusieurs conclusions :

- Les données issues des différentes références permettent de dresser un profil général des niveaux d'exposition au sein des différents secteurs industriels ;
- Les niveaux de concentrations varient en fonction du secteur/domaine d'utilisation ;
- Une évolution décroissante des niveaux d'exposition au 1,3-butadiène est rapportée ;
- Il existe une différence des niveaux d'exposition entre les pays. Par exemple, en Chine ou dans les pays de l'Est, les niveaux d'exposition sont supérieurs à ceux des pays occidentaux et des Etats-Unis ;
- Des domaines d'utilisation du 1,3-butadiène ont fait l'objet de davantage de mesures de concentrations que d'autres. Par ordre décroissant de mesures, les domaines rapportant des résultats de mesures sont :
 - o La fabrication de polymères ;
 - o La production de monomères ;
 - o La fabrication de produits finis en plastique et en caoutchouc à partir de polymères de 1,3-butadiène ;
- Il n'a pas été retrouvé de mesures de concentration de 1,3-butadiène dans des secteurs industriels où le 1,3-butadiène est à l'état de trace, notamment lorsqu'il est contenu dans les GPL ou dans le secteur des transport et du stockage.

5.2. Les données issues des bases de données

Les mesures de concentration de différents polluants réalisées peuvent être centralisées dans des bases de données. Ces bases constituent une connaissance sur les postes de travail étudiés et peuvent être exploitées dans différents buts (études épidémiologiques, traçabilité...). Les bases de données ne sont pas nouvelles. Il en existe depuis les années 1950, par exemple sur les relevés de l'exposition aux radiations ionisantes des travailleurs au Canada. Les Etats-Unis ou l'Allemagne ont déjà depuis longtemps des enregistrements sur les mesures de poussières (charbon, silice...) ou de substances toxiques. Ces dernières années, la multiplication de ces bases de données témoigne de progrès en informatique et en techniques de prélèvement ou de dosage de substances. On peut citer, en exemple, les bases de données suivantes :

- National Dose Registry (NDR) au Canada, concernant les rayonnements ;
- Mine Inspection Data Analysis System (MIDAS) aux USA, portant sur les données relevées dans les mines ;
- MEGA (BIA/IFA) en Allemagne, concernant divers produits chimiques dans diverses industries ;
- Integrated Management Information system (IMIS) de l'OSHA aux Etats-Unis, concernant plus de 800 produits dans l'industrie ;
- Exsponeringsregister (EXPO) en Norvège ;
- National Exposure Database (NEDB) de l'HSE au Royaume-Uni, portant sur différents agents chimiques mesurés dans diverses industries ;
- COLCHIC en France, portant sur plus de 800 agents chimiques mesurés dans diverses industries ;
- Pesticide Handlers Exposure Database (PHED) au Canada et aux Etats-Unis, relative aux concentrations de pesticides.

La figure 11 représente les bases de données selon Teschke.

Table 5 Examples of administrative exposure databases

Database name	Country/agency	Descriptions in scientific literature	Industries/agents	Start year/types of data
NDR National Dose Registry MIDAS Mine Inspection Data Analysis System	Canada Radiation Protection Bureau, Health Canada United States Mine Safety and Health Administration (MSHA) (some exposures measured by mine operators)	Ashmore <i>et al</i> , 1998 ⁹⁸ Watts and Parker, 1995 ⁹⁹	80 occupations in 14 industry sectors ionizing radiation Mining, milling coal dust, quartz dust, -130 other substances, and noise	From 1950 Types of data: subject ID, job, industry, date, sex, age From 1970 Types of data: agent, exposure level, SIC code, date, occupation, mine location and identification, mine production level, mine type, mining method, ventilation code, number of employees
MEGA	Germany Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA) (exposures measured by regional accident insurance institutes and private companies)	Vinzens <i>et al</i> , 1995 ¹⁰¹ ; Stamm, 2001 ¹⁰⁰	Many industries 420 chemical agents	From 1972 Types of data: agent, exposure level, firm, industry, workplace, process, raw materials and products, work environment, measurement and analytic methods
IMIS Integrated Management Information System	United States federal Occupational Safety and Health Administration (OSHA), and some state plan enforcement agencies	Stewart and Rice, 1990 ¹⁰² ; Nelson <i>et al</i> , 1995 ¹⁰³	All industries, except mining and agriculture >500 chemical and physical agents	From 1979 Types of data: agent, exposure level, inspection date, employer name and address, number of employees, SIC code, reason for inspection; job title, purpose of sampling
EXPO Exponeringsregister	Norway National Institute of Occupational Health	Fjeldstad and Woldbaek, 1991 ¹⁰⁴ ; Vinzens <i>et al</i> , 1995 ¹⁰¹	Many industries	From 1985 Types of data: agent, concentration in blood, urine, air, employee name, industry, job, substance, ISIC code
NEDB National Exposure Database	United Kingdom Health and Safety Executive (some exposures measured by industry)	Burns and Beaumont, 1989 ¹⁰⁵ ; Vinzens <i>et al</i> , 1995 ¹⁰¹	All industries chemical agents	From 1986 Types of data: agent, exposure level, date, company and location, number of male and female employees, SIC code, job, process, monitoring method and duration, reason for visit, ventilation and personal protective equipment use, representativeness
COLCHIC Système de Collecte des Données Recueillies par les Laboratoires de Chimie de l'INRS et de CRAM	France Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) and Caisse Régionale d'Assurance Maladie (CRAM)	Vinzens <i>et al</i> , 1995 ¹⁰¹ ; Vincent and Jeandel, 2001 ¹⁰⁶	All industries except mining, energy, rail, agriculture, and government -600 chemical substances	From 1987 Types of data: agent, exposure level, sampling method and analysis, factory, industry, work operation, no. workers exposed, ventilation, use of protective equipment, temperature, representativeness
PHED Pesticide Handlers Exposure Database	Canada and United States Health Canada, US Environmental Protection Agency (EPA), National Agricultural Chemical Association (exposures measured by pesticide manufacturers)	Leighton and Nielsen, 1995 ¹⁰⁷	Pesticide application pesticides, but active ingredient name not released, data reported by pesticide type and formulation type	From 1992 Types of data: dermal and inhalation exposure levels (by mass of unspecified "active ingredient") for pesticide loaders, applicators, mixers, and flaggers; site description, application method and rate, cob type, employee's experience, sampling duration

Figure n° 11 : Exemples de bases de données [111]

Pour compléter l'analyse des références bibliographiques dressant des profils d'exposition, les banques de données nationales et internationales centralisant les mesures de concentrations de 1,3-butadiène ou des informations relatives à ces mesures ont été exploitées. Il s'agit de :

1. COLCHIC (INRS – France) ;
2. Chemical Exposure Health Data (OSHA – Etats-Unis);
3. IMIS (OSHA – Etats-Unis) ;
4. Les données de laboratoire de l'IRSST ;
5. MEGA (Messdaten zur Exposition gegenüber Gefahrstoffen am Arbeitsplatz - Allemagne) ;
6. CAREX (Canada) ;
7. La base de données SIREP de l'INAIL (Italie).

5.2.1. Les données issues de la base COLCHIC

La base de données COLCHIC gérée par l'INRS, a été créée en 1986 à la demande de la Commission Accidents du Travail et des Maladies Professionnelles (CAT-MP). Elle centralise les résultats de mesures effectuées par les laboratoires de chimie des CARSAT/CRAM et de l'INRS faisant suite aux :

- Prélèvements et analyses de l'air des lieux de travail suivant les méthodes proposées par MétroPol ;
- Analyses d'échantillons de produits industriels collectés au cours d'interventions par les intervenants dans les entreprises.

L'extraction des mesures de concentration de 1,3-butadiène centralisée Colchic a été réalisée en avril 2012.

Les mesures sont répertoriées entre 1996 et 2005 au sein de 4 secteurs industriels et de 5 établissements. Au total, 72 mesures ont été exploitées (32 prélèvements individuels et 40 d'ambiance).

Le tableau 28 présente la répartition des mesures réalisées dans les 4 secteurs d'activité, selon la Nomenclature des Activités Françaises (NAF rev. 2, 2008) et par ordre décroissant du nombre de mesures.

Tableau 28 : Mesures de 1,3-butadiène provenant de la base Colchic

Code NAF	Période des mesures	Tâches identifiées	Nombre de mesures	Moyenne (mg/m ³)	Min (mg/m ³)	Max (mg/m ³)
Mesures individuelles						
25.29Z : Fabrication d'autres réservoirs, citernes et conteneurs métalliques	1996 à 1999	Contrôle, nettoyage, réparation ; autres tâches non codifiées par ailleurs	21	0,92	< 0,01	5,90
19.20Z : Raffinage du pétrole	2005	Embouteillage, enfûtage, bobinage, dosage, magasinage, chargement ; autres tâches non codifiées par ailleurs	4*	0,08	< 0,01	0,16
20.14Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	2003 à 2005	- o Chargement en vrac (camions, citernes, wagons, bateaux, etc.) (3 mesures) - o Conduite et surveillance de réacteurs (4 mesures) - o Réalisation d'essais, d'analyses physiques, chimiques, biologiques en laboratoire (hors laboratoires d'analyses médicales et hospitaliers) (2 mesures)	7*	4,81	0,10	23,60
		Total	32	1,93	< 0,01	23,60
Mesures d'ambiance						
25.29Z : Fabrication d'autres réservoirs, citernes et conteneurs métalliques	1996 à 1999	Contrôle, nettoyage, réparation ; autres tâches non codifiées par ailleurs	24	0,63	< 0,01	9,00
19.20Z : Raffinage du pétrole	2005	Embouteillage, enfûtage, bobinage, dosage, magasinage, chargement ; autres tâches non codifiées par ailleurs	4*	0,06	< 0,01	0,12
20.14Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	2001	Conduite et surveillance de réacteurs	2*	0,10	0,10	0,10
70.10Z : Activités des sièges sociaux	1997	Application de gel-coat	10	< 0,01	< 0,01	< 0,01
		Total	40	0,20	< 0,01	9,00
* : non représentatives compte tenu du faible nombre de mesures						

Les résultats indiquent qu'à l'issue des 32 mesures de concentrations de 1,3-butadiène, la moyenne d'exposition pour les prélèvements individuels est de 1,93 mg/m³ et que les mesures sont comprises entre < 0,01 et 23,60 mg/m³.

Les mesures de 1,3-butadiène sont réalisées au sein des secteurs de raffinage du pétrole, la fabrication de produits chimiques, la fabrication de produits métalliques (réservoirs, citernes...) et d'activités des sièges sociaux.

5.2.2. Les données issues des bases de données des Etats-Unis (Chemical Exposure Health Data et IMIS) de l'OSHA

Depuis 1979, l'OSHA centralise dans la base Integrated Management Information System (IMIS) les résultats de mesures de concentrations d'agents chimiques réalisées par les inspecteurs fédéraux et d'état, responsables de vérifier le respect des valeurs limites d'exposition (PEL) dans les industries.

En 2010, une partie des données centralisées dans la base IMIS a été analysée par le laboratoire central de Salt Lake City et mise à disposition du public, par l'intermédiaire de la base Chemical Exposure Health Data (ou Salt Lake City data (SLC data)). Les bases IMIS et SLC data recouvrent ainsi une partie de leurs données.

Les données contenues dans IMIS ne sont pas mises à disposition du public. L'interrogation de la base s'effectue en adressant une demande argumentée auprès d'un correspondant de la base. A contrario, la SLC data est accessible par le public par le lien Internet suivant : <http://www.osha.gov/opensgov/healthsamples.html>.

Les deux bases de données ont été ainsi exploitées pour compléter les informations collectées.

5.2.2.1. Les données provenant de la base Chemical Exposure Health Data (SLC data)

L'extraction des mesures de concentration du 1,3-butadiène a été réalisée sur la période 1984 à 2009 (période maximale proposée à la date d'extraction (mars 2012)).

Au total, 486 mesures de concentration de 1,3-butadiène sont dénombrées (452 mesures individuelles, 23 d'ambiance et 11 autres mesures) au sein de 33 secteurs d'activités. Parmi ces mesures, 467 concentrations de 1,3-butadiène sont égales à 0 (blancs et résultats égaux à 0 confondus).

Les résultats de mesures de concentration différente de 0 sont exploités. Pour les prélèvements individuels, tenant compte des prélèvements séquentiels nécessaires pour couvrir tout le temps de travail, 4 mesures quantifiées pondérées sur 8 heures sont dénombrées. Ces résultats sont obtenus dans 3 secteurs d'activité économique américains identifiés sous le code SIC à 4 chiffres (Standard Industrial Classification, USA, 1987). Il est proposé d'établir une correspondance entre le code SIC et le code NAF (rév. 2, 2008).

Le tableau 29 récapitule les informations concernant les mesures quantifiées pondérées sur 8 heures pour les 3 secteurs identifiés en établissant une correspondance entre les 2 codes SIC et NAF.

Tableau 29 : Mesures de 1,3-butadiène quantifiées de la base Chemical Exposure Health Data

Code SIC et libellé	Code NAF et libellé	Période des mesures	Nombre de mesures	Concentration pondérée sur 8h (mg/m ³)
Mesures individuelles				
3069 : Fabrication de produits en caoutchouc, non classés par ailleurs	22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	1988	2*	5,03 4,33
2819 : Produits chimiques inorganiques industriels, non classés par ailleurs	20.13B : Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base n.c.a.	1996	1*	0,18
3585 : Climatisation et équipement d'air chaud et équipement de réfrigération commercial et industriel	43.22B : Travaux d'installation d'équipement thermiques et de climatisation	1988	1*	5,45
Total			4	3,75
<i>* : non représentatives compte tenu du faible nombre de mesures</i>				

La concentration moyenne de 1,3-butadiène est de 3,75 mg/m³.

Les mesures sont réalisées au sein des secteurs de fabrication de produits chimiques, de produits en caoutchouc et en plastique et de travaux de construction.

En annexe X, le tableau 3 récapitule le nombre de mesures de concentrations qui sont égales à 0, qualifiées de « non détectées », répertoriés par secteurs d'activité codifiés avec le SIC, en établissant une correspondance avec le code NAF.

A l'issue de l'exploitation de la base Chemical Exposure Health Data, les remarques suivantes sont faites :

- Les mesures de concentration de 1,3-butadiène sont réalisées au sein de 33 secteurs d'activité. Seulement 3 secteurs disposent des mesures de 1,3-butadiène différentes de 0 ;
- En 1996, la Permissible Exposure Limite (PEL ou limite d'exposition admissible) proposée par l'OSHA pour le 1,3-butadiène a été réduite de 1 000 ppm (2 210mg/m³) à 1 ppm (2,21 mg/m³). Il est supposé que les mesures pratiquées avant 1996 aient été réalisées avec des méthodes de prélèvement et d'analyse en adéquation avec la PEL de 1 000 ppm. Après 1996, les techniques d'analyse ont probablement évolué afin de pouvoir comparer les mesures de concentration avec la nouvelle PEL de 1 ppm. Les limites de détection et/ou de quantification étaient probablement différentes, avant et après 1996 et beaucoup plus contraignantes après 1996. Ainsi avant 1996, il est supposé que pour certaines situations où la concentration de 1,3-butadiène était « non détectée » ou « non quantifiée », la finesse des techniques

d'analyse ne permettait pas de détecter ou de quantifier le 1,3-butadiène. Des concentrations de 1,3-butadiène ont pu être occultées avant 1996. C'est pourquoi, l'analyse des secteurs investigués, possédant des mesures de concentrations de 1,3-butadiène égales à 0, peut apporter des informations sur les secteurs potentiellement impliqués par la manipulation/présence de 1,3-butadiène.

5.2.2.2. Les données issues de la base IMIS

L'interrogation de la base IMIS a été réalisée en avril 2012 sur la période 1986 à 2011.

Au total, 158 mesures de concentrations de 1,3-butadiène sont répertoriées dans 40 secteurs d'activité :

- 137 mesures individuelles ;
- 17 d'ambiance ;
- 4 autres mesures (biologiques et de produits).

Les durées de prélèvement ne sont pas enregistrées dans la base.

Parmi les 158 mesures, 122 sont égales à 0 et 36 mesures sont exploitables, réparties dans 18 secteurs d'activités économiques américains identifiés sous le code SIC à 4 chiffres (Standard Industrial Classification, USA, 1987) :

- 29 mesures individuelles réalisées à des fins de comparaison à la VLEP-8h ;
- 7 mesures d'ambiance.

Le tableau 30 recense les informations concernant les mesures quantifiées pour ces 18 secteurs en proposant une correspondance entre les 2 codes, SIC et NAF.

Tableau 30 : Mesures de 1,3-butadiène quantifiées de la base IMIS

Secteur SIC et libellé	Code NAF et libellé	Période des mesures	Nombre de mesures	Moyenne (mg/m ³)	Min (mg/m ³)	Max (mg/m ³)
Mesures individuelles (8 heures)						
2822 : Caoutchouc synthétique (élastomères vulcanisables)	20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	1988 1997	5*	6,67	0,18	27,86
3069 : Fabrication de produits en caoutchouc	22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	1986 1988	3*	3,17	0,02	5,08
3841 : Instruments chirurgicaux, médicaux et dentaires	32.50A : Fabrication de matériel médico-chirurgical et dentaire	2002	3*	< 0,01	< 0,01	< 0,01
2673 : Plastiques, papier et sacs de papier couché	17.12Z : Fabrication de papier et de carton	2003	6*	0,13	0,13	0,13
3559 : Machines spéciales de l'industrie	28 : Fabrication de machines et équipements n.c.a.	2008	5*	0,02	0,02	0,02
3312 : Aciérie, hauts fourneaux (incluant fours à coke) et laminoirs	24 : Métallurgie	1996	2*	0,09	0,09	0,09
7532 : Ateliers de réparation des tissus d'ameublement (haut, corps) et ateliers de peinture (domaine de l'automobile)	29.32Z : Fabrication d'autres équipements automobiles	1996	1*	2,41		

Secteur SIC et libellé	Code NAF et libellé	Période des mesures	Nombre de mesures	Moyenne (mg/m ³)	Min (mg/m ³)	Max (mg/m ³)
2869 : Industries de chimie organique	20.14Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	1997	1*	0,4		
2821 : Matériaux plastiques, résines synthétiques et élastomères non vulcanisables	20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	2004	1*	<0,01		
3089 : produits plastique, nca	22.29B : Fabrication de produits de consommation courante en matières plastiques	2006	1*	12		
3585 : Climatisation et équipement d'air chaud et équipement de réfrigération commercial et industriel	43.22B : Travaux d'installation d'équipements thermiques et de climatisation	1988	1*	5,53		
4222 : Stockage et entreposage réfrigéré	52.10A : Entreposage et stockage frigorifique	1989	1*	19,69		
3441 : Structure métallique fabriquée	25.11Z : Fabrication de structures métalliques et de parties de structures	1998	1*	12,04		
	Total		25	2,75	< 0,01	27,86
Mesures individuelles (court-terme)						
3559 : Machines spéciales de l'industrie	28 : Fabrication de machines et équipements n.c.a.	2008	3*	0,02	< 0,01	0,02
2911 : raffinage de pétrole	19.20Z : raffinage du pétrole	2011	1*	3,32		
	Total		4	1,67	< 0,01	3,32
Mesures d'ambiance						
2673 : Plastiques, papier et sacs de papier couché	17.12Z : Fabrication de papier et de carton	2003	4*	0,13	0,13	0,13
9229 : Ordre public et la sécurité	84.24Z : Activités d'ordre public et de sécurité	2002	1*	5,66		
9311 : Finances publiques, fiscalité et politique monétaire	64 : Activités des services financiers, hors assurance et caisses de retraite	1997	1*	<0,01		
3999 : industries manufacturières	32.99Z : Autres activités manufacturières n.c.a	2007	1*	5,53		
	Total		7	2,83	0,13	5,66
* : non représentatives compte tenu du faible nombre de mesures						

En tenant compte des prélèvements individuels effectués à des fins de comparaison de la VLEP-8h, 25 mesures de 1,3-butadiène sont dénombrées dont la moyenne est de 2,75 mg/m³ et les mesures sont comprises entre < 0,01 et 27,86 mg/m³.

Les mesures de 1,3-butadiène sont réalisées majoritairement au sein des secteurs du raffinage du pétrole, de la fabrication de produits en plastique et en caoutchouc, de la fabrication d'équipement automobiles, de machines, de matériel médical, de papier et de carton, de l'entreposage et des transports.

Dans la mesure où la base SLC data est une déclinaison de la base IMIS, certaines mesures sont communes aux deux bases :

- 3 mesures différentes de 0 sont identifiées dans les 2 bases. Il s'agit des mesures réalisées dans le secteur d'activité SIC :
 - o 3069 : « Fabrication de caoutchouc », dont les concentrations étaient de 4,33 et 5,03 mg/m³ ;
 - o 3585 : « Climatisation et équipement d'air chaud et équipement de réfrigération commercial et industriel », dont les concentrations étaient de 5,53 mg/m³ ;
- 4 sont enregistrées comme étant inférieures à 0,01 mg/m³, définies comme « non détectées » dans IMIS. Ces mêmes mesures sont consignées égales à 0 dans la base SCL data.

Les autres mesures de 1,3-butadiène issues de la base IMIS sont complémentaires à celles inscrites dans SLC data.

En annexe XI, le tableau 4 récapitule le nombre de mesures de concentrations égales à 0 et qui sont mesurées dans les différents secteurs d'activité identifiés en proposant une correspondance entre les codes SIC et NAF.

L'exploitation des données issues des 2 bases permet de mettre en évidence une complémentarité entre les données consignées dans IMIS et SLC data.

5.2.3. Les données issues de la base MEGA

La base de données MEGA (Messdaten zur Exposition gegenüber Gefahrstoffen am Arbeitsplatz – Mesures d'exposition des substances dangereuses au poste de travail) contient des données métrologiques sur l'exposition en milieu de travail en Allemagne. Elle est gérée par l'Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA, institut pour la sécurité et la santé au travail de l'assurance sociale allemande pour accidents du travail)

La base compile des données concernant les mesures atmosphériques d'agents chimiques et biologiques présents en milieu de travail et les analyses de matériaux. Les informations sur les produits chimiques dangereux sont centralisées dans la base depuis 1972 et les données sur les agents biologiques depuis 1998.

Les données fournissent des informations sur le lieu de travail, les méthodes de travail et de production, les substances utilisées, les expositions, les moyens de protection, les conditions d'échantillonnage et les analyses chimiques.

La base de données n'est pas mise à disposition du public. Un document de synthèse récapitulant les données concernant le 1,3-butadiène a été transmis par un correspondant de la base MEGA.

Cette fiche synthétise les données sur les mesures de 1,3-butadiène collectées sur la période de 2000 à 2010.

Au total 257 mesures de 1,3-butadiène sont dénombrées (valeurs moyennes sur une journée de travail, valeurs court terme) réparties majoritairement dans 4 secteurs industriels : l'industrie du plastique, la construction de machines, l'optique et l'ingénierie électrique et de précision et l'industrie du cuir et du textile (tableau 31) :

Tableau 31 : Secteurs industriels dans lesquels la majorité des mesures de 1,3-butadiène ont été réalisées

Secteurs industriels
Industries du plastique
Construction de machines
Optique, ingénierie électrique et de précision
Industrie du cuir et du textile

Les situations de travail qui ont fait l'objet de mesures sont notamment des tâches réalisées au niveau des extrudeuses, au cours d'opérations de moulage, lors d'opérations de soudage du plastique et au cours d'opérations de laboratoire.

Selon les techniques de prélèvements et d'analyses réalisées, la limite de détection est de 1,10 mg/m³.

Les résultats de mesures sont distribués selon un niveau de risque :

- Risque fort : aucune mesure (aucune mesure n'était supérieure à 5,00 mg/m³) ;
- Risque moyen : 0,4 % des mesures étaient comprises en 0,50 et 5,00 mg/m³ ;
- Risque faible : aucune mesure (aucune mesure n'était inférieure à 0,50 mg/m³).

99,6 % des concentrations mesurées ne peuvent pas être répertoriées selon les niveaux de risque dans la mesure où les concentrations mesurées sont inférieures à la limite de détection (1,10 mg/m³) et que cette limite de détection est supérieure au niveau de risque faible.

$$0,5 \text{ mg/m}^3 < \text{Résultats de mesures} < 1,1 \text{ mg/m}^3$$

A l'issue de cette exploitation, très peu de mesures de 1,3-butadiène peuvent être exploitées. D'après les résultats, une seule mesure est comprise en 0,50 et 5,00 mg/m³. Les secteurs investigués sont les seuls éléments apportant de l'information sur les secteurs potentiellement impliqués dans la manipulation/présence de 1,3-butadiène. Il s'agit des secteurs de l'industrie du plastique, de la construction de machines, de l'optique, de l'ingénierie électrique et de précision et de l'industrie du cuir et du textile.

5.2.4. Les données des laboratoires de l'IRSST

Le réseau de prévention québécois compte plusieurs centaines de personnes, principalement des spécialistes en hygiène, qui, dans le cadre de leur emploi, prélèvent des échantillons permettant d'évaluer la qualité de l'air dans les milieux de travail. Ces prélèvements sont analysés dans les laboratoires de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité au Travail (IRSST).

Les mesures de concentration ne sont pas accessibles au public. Une demande argumentée a dû être faite auprès d'un interlocuteur afin d'obtenir les données d'exposition professionnelle mesurées au Québec par les équipes du Réseau public québécois en santé au travail.

L'extraction des résultats d'analyses produites par les laboratoires de l'IRSST pour les hygiénistes et les techniciens en hygiène du réseau de prévention québécois a été réalisée sur la période 2000 à 2012. Au total 75 résultats de mesures sont dénombrés, réparties sur 8 classes industrielles identifiées selon la Classification d'Activité Economiques du Québec (CAEQ, 1984).

Tous les résultats se situent en dessous des limites de quantification, soit inférieurs à $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le tableau 32 présente les secteurs dans lesquels les mesures de 1,3-butadiène ont été effectuées en établissant une correspondance entre les codes CAEQ et NAF.

Tableau 32 : Secteurs ayant fait l'objet de mesures par le réseau de prévention québécois

Code CAEQ et libellé	Code NAF et libellé	Nombre de mesures d'analyses	Résultats de mesure
4214 : Travaux d'excavation et de nivellement	43.12A : Travaux de terrassement courants et travaux préparatoires	24	< 4 µg/m ³
4591 : Entretien des routes, rues et ponts	42.11Z : Construction de routes et autoroute 42.13A : Construction d'ouvrages d'art	20	
9212 : Restaurants sans permis d'alcool	56 : Restauration	12	
1599 : Autres industries de produits en caoutchouc	22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	5*	
1641 : Industrie des produits en matières plastique stratifiée sous pression ou renforcée	20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	4*	
8622 : Centre de réadaptation pour handicapés physiques	87.30B : Hébergement social pour handicapés physiques	4*	
2719 : Autres industrie du papier	17.1 : Fabrication de pâte à papier de papier et de carton	3*	
3799 : Autres industries des produits chimiques	20.59Z : Fabrication d'autres produits chimiques n.c.a.	3*	
* : non représentatives compte tenu du faible nombre de mesures			

Les 75 mesures de 1,3-butadiène répertoriées dans 8 secteurs sont toutes inférieures à $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ces résultats sont obtenus dans les secteurs des travaux de terrassement, construction de routes et d'ouvrages d'art, la restauration, la fabrication de produits en plastique et en caoutchouc, l'hébergement social et la fabrication de papier et de carton.

Les secteurs de l'hébergement et de la restauration sont des secteurs atypiques dans lesquels le 1,3-butadiène est susceptible d'être impliqué. Les informations concernant les motifs des interventions des équipes d'hygiénistes dans ces domaines ne sont pas connues.

5.2.5. Les données provenant de la base SIREP

Le système SIREP (Système d'enregistrement des expositions professionnelles aux agents cancérigènes) a été institué en 1996 par l'ISPESL (Institut supérieure pour la prévention et la sécurité au travail) qui était organe technico-scientifique du Service Sanitaire National Italien. L'Institut a été supprimé en 2010 suite à l'application du Décret n. 78 du 31/05/2010. En conséquence, les compétences de l'ISPESL, dont la gestion de SIREP, sont passées à l'INAIL.

L'INAIL (Institut national d'assurance pour les accidents du travail et les maladies professionnelles) est un institut public à but non lucratif soumis au contrôle du Ministère du Travail et des Politiques Sociales italien. Créée en 1933, l'INAIL représente aujourd'hui le seul pôle au niveau national italien en ce qui concerne la prévention, la sécurité et la recherche en matière de risques professionnels.

La base de données n'étant pas accessible au public, une demande argumentée a été faite auprès d'un correspondant de la base. Ce dernier a transmis un résumé des mesures de concentration de 1,3-butadiène réalisées sur la période 1996-2013.

Au total 20 064 mesures ont été réalisées sur 5 283 salariés potentiellement exposés professionnellement au 1,3-butadiène.

19 974 mesures se répartissent dans 9 secteurs industriels identifiés selon le code de la Nomenclature statistique des Activités économiques dans la Communauté européenne (NACE rév. 1.1, 2002). Le tableau 33 synthétise la répartition des mesures par secteurs industriel et pour un nombre de mesures supérieurs à 50.

Tableau 33 : Répartition des mesures dans les secteurs industriels

Secteur NACE (rév. 1.1 ; 2002) et libellé	Nombre de mesures	Moyenne (mg/m ³)	Min (mg/m ³)	Max (mg/m ³)
24 : Fabrication de produits chimiques et produits chimiques	16 780	0,10	< 0,01	4,16
90 : Eaux usées et disposition de déchets, assainissement et activités semblables	1 026	0,18	< 0,01	4,42
11 : Extraction de pétrole brut et de gaz naturel ; activités de services fortuites lors de l'extraction pétrolière et de gaz, excluant examen	534	0,03	< 0,01	0,27
45 : Construction	265	0,18	0,01	0,46
74 : Autres activités économiques	214	0,51	< 0,01	4,42
40 : L'électricité, le gaz (l'essence), avance et la provision d'eau chaude	135	0,17	< 0,01	1,43
23 : Fabrication de coke, produits raffinés de pétrole et combustible nucléaire	131	0,16	0,02	5,08
29 : Fabrication de machines et équipement n.c.a.	54	0,19	0,15	0,22
31 : Fabrication de machines électriques et appareil n.c.a.	75	0,15	0,08	0,15
Total	19 214	0,19	< 0,01	5,08

La nomenclature d'activités française (NAF) est la déclinaison française de la nomenclature d'activités européenne (NACE). La dernière révision de la NACE (NACE rév. 2) est mise en œuvre depuis 2007 et compte 615 classes avec un code sur 4 positions numériques. La NAF (rév. 2, 2008) compte 732 sous-classes et son code comporte 5 positions : le code NACE à 4 chiffres complété par une position spécifique nationale, sous forme de lettre. Les différentes nomenclature peuvent être décrites de la manière suivante :

NACE (rév. 1.1, 2002) → NACE (rév. 2, 2007) → NAF (rév. 2, 2008)

Il n'a pas été possible de proposer une correspondance entre les secteurs identifiés par un code NACE rév.1.1 provenant de la base SIREP et le code NAF rév. 2.

La correspondance intermédiaire entre ces 2 nomenclatures, la NACE (rév.2, 2007) est beaucoup plus détaillée que la NACE rév. 1.1. Ainsi, pour une division codée NACE rév. 1.1, sont associées plusieurs classes de la NACE rév. 2, donc plusieurs classes NAF rév. 2.

Par exemple, la division 24 de la NACE rév. 1.1 : « Fabrication de produits chimiques et produits chimiques » (information transmise par le correspondant de la base SIREP) est déclinée en 23 classes NACE rév. 2 et en 25 codes NAF rév. 2 différents (tableau 34).

Tableau 34 : Correspondance entre code NACE (rév. 1.1 ; 2002), NACE (rév.2, 2007) et NAF (rév. 2 ; 2008).

Division NACE (rév. 1.1 ; 2002)	Classes NACE (rév. 2 ; 2007)	Classes NAF (rév. 2 ; 2008)
24 : Fabrication de produits chimiques et produits chimiques	19.1	1910 Z
	20.11 – 20.12 – 20.13	2011Z – 2012Z – 2013A
	20.14 – 20.15 – 20.16	2013B – 2014Z – 2015Z
	20.17 – 20.2 – 20.3	2016Z – 2017Z – 2020Z
	20.41 – 20.42 – 20.51	2030Z – 2041Z – 2042Z
	20.52 – 20.53 – 20.59	2051Z – 2052Z – 2053Z
	20.6	2059Z – 2060Z -
	21.1 – 21.2	2110Z – 2120Z
	26.11 – 26.8	2611Z – 2680Z
	32.5	3250A – 3250B
	38.21	3821Z

En testant cette proposition, plus d'une centaine de secteurs NAF rév. 2 sont dénombrés pour la dizaine de secteurs identifiés NACE rév. 1.1 dans lesquels des mesures de 1,3-butadiène sont réalisées. Une exploitation des niveaux d'exposition par secteurs d'activité par code NAF n'est pas possible.

Dans ce contexte, bien que la division de « la fabrication de produits chimiques et produits chimiques » (NACE rév 1.1) dénombre un grand nombre de mesures dont la moyenne est estimée à 0,10 mg/m³ [$< 0,01$ et 4,16 mg/m³], ces résultats ainsi que l'ensemble des données sont difficilement interprétables dans la mesure où les niveaux de concentrations concernent plusieurs secteurs d'activité qui ne peuvent pas être distingués.

5.2.6. Les données provenant de la base CAREX

CAREX Canada est un projet de surveillance nationale qui a pour but d'estimer le nombre de canadiens exposés aux substances associées au cancer dans les milieux de travail et dans les collectivités. Ces estimations fournissent un support important pour cibler les stratégies de réduction des expositions et les programmes de prévention du cancer. CAREX Canada a classé le 1,3-butadiène comme produit chimique d'usage industriel de priorité absolue et immédiate, voire prioritaire (groupe A).

Les informations sur l'exposition professionnelle et environnementale mises à disposition par CAREX sont accessibles au public par le lien Internet suivant : www.carexcanada.ca.

En milieu professionnel, l'estimation du nombre de canadiens exposés au 1,3-butadiène repose notamment sur la base de données Canadian Workplace Exposure Database (CWED) qui contient environ 300 mesures de 1,3-butadiène. Celles-ci ont été collectées de

1984 à 1996 dans les atmosphères de travail de l'Ontario. Les résultats des mesures ne sont pas mis à disposition du public.

Les résultats de l'estimation indiquent que :

- Environ 4 000 salariés sont potentiellement exposés aux 1,3-butadiène ;
- 83 % sont des salariés masculins ;
- Les régions qui comptent le plus de salariés exposés sont l'Ontario (1 700), le Québec (900), l'Alberta (700) et la Colombie-Britannique (300).

Le tableau 35 présente le nombre de salariés potentiellement exposés par secteur d'activité en proposant une équivalence code NAF.

Tableau 35 : Nombre de salariés potentiellement exposés par secteurs industriels dans CAREX

Secteurs industriels de CAREX Canada	Code NAF et libellé	Nombre de salariés
Fabrication de produit en caoutchouc	22.1 : Fabrication de produits en caoutchouc	500
Fabrication chimique de base	20.14Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	500
Fabrication de produits plastique	22.2 : Fabrication de produits en plastique	400
Extraction de gaz et pétrole	06.20Z : Extraction de gaz naturel 19.20Z : Raffinage du pétrole	400
Fabrication de résines, caoutchoucs synthétiques et artificiels et fibres et filaments synthétiques	20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	400
Fabrication de produits de pétrole et de charbon	19.20Z : Raffinage du pétrole 20.14Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	300
Fabrication de parties de véhicule automobile	29.3 : Fabrication d'équipements automobiles	100
Construction de routes, autoroutes et ponts	42.11Z : Construction de routes et autoroutes 42.13A : Construction d'ouvrages d'art	200
Grossistes et distributeur de matériel recyclable	46.69B : Commerce de gros (commerce interentreprises) de fournitures et équipements industriels divers	200
Autres	Autres	900

Les secteurs industriels investigués présentant le plus de salariés exposés sont les secteurs de la fabrication de produits en plastique et en caoutchouc, la fabrication chimique de base et le raffinage du pétrole, comptabilisant environ 2 500 salariés.

5.2.7. Les informations provenant du site substitution-cmr

Le site « substitution-cmr », géré par l'ANSES, a pour objectif de faire connaître les actions réalisées, les travaux et les avancées de la recherche dans le domaine de la substitution. Les informations sont mises à disposition du public, notamment les professionnels et acteurs de la prévention qui souhaitent engager une démarche de substitution des substances CMR. Le site propose, pour une liste de substance CMR, des données pour lesquelles une recherche bibliographique a été réalisée. Cette recherche permet de recueillir des informations de base sur son identification (propriétés physico-chimiques, étiquetage, classification), des indicateurs d'exposition professionnels la concernant et les secteurs d'activité dans lesquels la substance est susceptible d'être utilisée. Une enquête de terrain et un partenariat avec les CARSAT permettent de recueillir des données sur l'utilisation concrète de la substance, sa mise en œuvre et sa substitution éventuelle. Le site met à disposition une liste des utilisations des substances par secteurs d'activité. Cette liste, non

exhaustive, provient des déclarations des industriels et/ou des informations collectées dans la bibliographie.

Consulté en juin 2012, le site met à disposition des données relatives aux 1,3-butadiène. Au total, 12 secteurs d'utilisation sont recensés avec pour certains, plusieurs domaines d'utilisation. Le tableau 36 résume les secteurs d'activité identifiés ainsi que les propriétés et les domaines d'utilisation.

Tableau 36 : Secteurs d'activités impliqués par l'utilisation du 1,3-butadiène issu du site substitution-cmr

Code NAF	Propriétés	Domaine d'utilisation
20.17Z : Fabrication de caoutchouc synthétique	Monomère	Utilisé pour des polymérisations Fabrication de caoutchouc polybutadiène Polymérisation en émulsion avec du styrène et de l'acrylonitrile Intermédiaire de synthèse du caoutchouc styrène-butadiène
20.14Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	Monomère	Bouteille de gaz étalon Alimentation d'un réacteur de polymérisation Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de produits chimiques organiques de base
20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	Composant nécessaire au processus de fabrication	Séparation des C4 après craquage Fabrication de résines thermoplastiques (ABS, MBS)
72.19Z : Recherche-développement en autres sciences physiques et naturelles	Composant nécessaire pour la pyrolyse laser Etude et mise au point de catalyseurs	NR Préparations de charges. Tests en laboratoire et unités pilotes
19.20Z : Raffinage du pétrole	Produit préjudiciable	Produit préjudiciable dans la production de butane dans l'unité de craquage
70.10Z : Activités des sièges sociaux	A l'état de traces dans le butane	NR
20.59Z : Fabrication d'autres produits chimiques n.c.a.	Monomère	Réaction de styrène, 1,3-butadiène et méthacrylate de méthyle pour fabriquer le terpolymère
84.12Z : Administration publique (tutelle) de la santé, de la formation, de la culture et des services sociaux, autre que sécurité sociale	NR	NR
21.20Z : Fabrication de préparations pharmaceutiques	NR	NR
20.13B : Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base n.c.a.	Matière première	Butadiène précurseur de l'adiponitrile
29.10Z : Construction de véhicules automobiles	Présent à l'état de traces dans le GPL	NR
30.30Z : Construction aéronautique et spatiale	Présent à l'état de traces	NR
NR : Non renseigné		

Les secteurs identifiés comme potentiellement impliqués dans la manipulation/présence de 1,3-butadiène sont la fabrication de produits chimiques, de matières plastiques et de caoutchouc, le raffinage du pétrole, l'industrie pharmaceutique, la recherche et le développement scientifique, l'activité des sièges sociaux et l'administration publique.

Pour chaque secteur, les propriétés et les domaines d'activité sont renseignés. Ainsi, le 1,3-butadiène est retrouvé en qualité de matière première, sous forme monomère, en qualité de sous-produit (impureté) et à l'état de traces dans d'autres composés. Il est également impliqué dans des réactions de polymérisation, sert en qualité d'intermédiaire de synthèse, à la préparation de charges et de gaz étalon.

5.2.8. Les données provenant des recherches complémentaires

Pour avoir une connaissance des niveaux d'exposition lorsque le 1,3-butadiène est à l'état de traces/impuretés notamment dans les GPL et pour identifier les secteurs industriels associés, une démarche complémentaire a consisté à exploiter des informations sur le butane dans 2 sources de données : la base de données Colchic et le site substitution-cmr.

5.2.8.1. Les données concernant le butane issues de la base de données COLCHIC

L'extraction des mesures de concentration de butane dans Colchic a été réalisée en juin 2012 et couvre la période 1986 à 2012.

Au total, 185 mesures de concentrations de 1,3-butadiène sont dénombrées. Après traitement des données, 77 mesures réparties dans 10 secteurs d'activité, sont exploitées.

Le tableau 37 présente la répartition des mesures réalisées dans les 10 secteurs d'activité, selon la NAF et par ordre décroissant du nombre de mesures.

Tableau 37 : Mesures de butane provenant de la base Colchic

Code NAF	Période des mesures	Tâches identifiées	Nombre de mesures	Moyenne (mg/m ³)	Min (mg/m ³)	Max (mg/m ³)
Mesures individuelles						
19.20Z : Raffinage du pétrole	2003 2005	- o Chargement en vrac (camions, citernes, wagons, bateaux, etc.) - o Embouteillage, enfûtage, bobinage, dosage, magasinage, chargement : autres tâches non codifiées par ailleurs	11	289,55	0,50	1 007,00
46.71Z : Commerce de gros (commerce interentreprises) de combustibles et de produits annexes	1998	Travail dans des locaux à pollution non spécifique : bureaux, salle de réunion, etc.	11	1 464,73	217	3 236,00
18.12Z : Autre imprimerie (labeur)	2011	Conduite et surveillance de machine d'impression offset	8*	1,40	0,39	2,15
20.42Z : Fabrication de parfums et de produits pour la toilette	1988 1987	- o Embouteillage manuel - o Contrôle, nettoyage, réparation : autres tâches non codifiées par ailleurs	4*	52,50	10,00	171,00
25.73B : Fabrication d'autres outillages	2006	Application par pulvérisation à l'aide d'une bombe aérosol	1*	103,00		
Total			35	418,64	0,50	3 236,00
Mesures d'ambiance						
47.71Z : Commerce de détail d'habillement en magasin spécialisé	1998	Travail dans des locaux à pollution non spécifique : bureaux, salle de réunion, etc.	21	0,12	< 0,01	0,78
20.42Z : Fabrication de parfums et de produits pour la toilette	1988 1987	- o Embouteillage manuel - o Contrôle, nettoyage, réparation : autres tâches non codifiées par	5*	129,20	4,00	435,00

Code NAF	Période des mesures	Tâches identifiées	Nombre de mesures	Moyenne (mg/m ³)	Min (mg/m ³)	Max (mg/m ³)
		ailleurs				
86.22C : Autres activités des médecins spécialistes	1992	Réalisation d'analyses diverses, biologiques, bactériologiques	5*	4,40	4,00	5,00
19.20Z : Raffinage du pétrole	2003 2005	- o Chargement en vrac (camions, citernes, wagons, bateaux, etc.) - o Embouteillage, enfûtage, bobinage, dosage, magasinage, chargement : autres tâches non codifiées par ailleurs	4*	19,66	1,42	36,1
66.19A : Supports juridiques de gestion de patrimoine mobilier	1999	Nettoyage des installations	4*	15,58	2,15	40,60
96.02A : Coiffure	2011	Salons de coiffure (en général)	2*	7,00	5,00	9,00
25.29Z : Fabrication d'autres réservoirs, citernes et conteneurs métalliques	1996	Contrôle, nettoyage, réparation	1*	593,00		
72.19Z : Recherche-développement en autres sciences physiques et naturelles	1992	Réalisation d'analyses diverses, biologiques, bactériologiques	1*	12,00		
Total			42	26,85	< 0,01	435,00
* : non représentatives compte tenu du faible nombre de mesures						

La moyenne des mesures individuelles en 1,3-butadiène est de 418,64 mg/m³ et les mesures sont comprises entre 0,50 et 3 236, 00 mg/m³.

Les mesures de butane sont réalisées au sein des secteurs de raffinage du pétrole, de commerce de combustibles, de bétail, de l'imprimerie, de la fabrication de parfum, d'activités pour la santé humaine, d'activités des services financiers et de la coiffure.

En comparant les données issues des extractions des mesures de butane et de 1,3-butadiène, il est constaté que des mesures de butane et de 1,3-butadiène sont réalisées au sein de secteurs communs, sources d'exposition potentielles commune à ces deux substances. Il s'agit des secteurs :

- Du raffinage du pétrole où le 1,3-butadiène a été mesuré en même temps que le butane ;
- De la fabrication d'autres réservoirs, citernes et conteneurs métalliques. La mesure de butane est indépendante de la mesure de 1,3-butadiène. Seul le secteur est commun au polluant.

Les secteurs industriels présentant des niveaux de concentrations élevés en butane peuvent être des secteurs potentiellement impliqués par la présence de 1,3-butadiène, dans la mesure où il est à l'état de trace dans le butane. Ainsi, les secteurs pouvant être concernés par la présence de 1,3-butadiène en qualité d'impuretés, sont le raffinage de pétrole, le commerce de combustibles, la fabrication de savons, de produits d'entretien et de parfum.

5.2.8.2. Les informations provenant du site substitution-cmr

Le site substitution-cmr a également été consulté en juin 2012 afin d'obtenir des informations complémentaires concernant les sources d'expositions au 1,3-butadiène via le butane.

Au total 3 secteurs d'activité ont été recensés. Le tableau 38 récence les secteurs d'activité identifiés ainsi que les propriétés et les domaines d'utilisation.

Tableau 38 : Secteurs d'activités impliqués par l'utilisation du butane issus du site substitution-cmr

Code NAF	Propriétés	Domaine d'utilisation
29.32Z : Fabrication d'autres équipements automobiles	Nettoyant	Nettoyage de composé électriques par bombes aérosol
20.53Z : Fabrication d'huiles essentielles	Solvant	Solvant d'extraction
29.10Z : Construction de véhicules automobiles	Gaz	Gaz propulseur

Les secteurs impliqués dans l'utilisation de butane sont l'industrie automobile et la fabrication de produits chimiques.

Commentaires à l'issue de l'exploitation des références bibliographiques et des banques de données

L'exploitation des différentes sources d'information a permis d'obtenir plusieurs types de données relatives au 1,3-butadiène/butane :

- Les résultats de mesures de concentration ;
- Les dates des campagnes de prélèvement ;
- Le nombre de mesures ;
- Les secteurs industriels dans lesquels les mesures ont été opérées ;
- Les situations de travail et/ou les tâches exposantes évaluées ;
- Les utilisations, la mise en œuvre et la qualité de mise en œuvre du 1,3-butadiène/butane ;
- L'interprétation des résultats, selon une hiérarchisation de niveaux de risques ;
- La(es) limite(s) de quantification, quand elles sont mentionnées.

A l'instar des références bibliographiques, les bases de données ont permis de collecter des résultats de mesures de concentration de 1,3-butadiène. Ces résultats de mesures ont été associés à des secteurs industriels, identifiés selon une classification d'activités économiques propre à chaque pays. La proposition d'une équivalence NAF à ces différentes classifications a permis d'identifier les secteurs industriels nominativement.

Les informations provenant des différentes sources sont complémentaires :

- Plusieurs secteurs industriels sont communs aux différentes sources d'informations (bases et site internet) et d'autres ne sont mentionnés qu'une seule fois ;
- Au sein d'un même secteur, différents résultats de mesures sont observés ;
- Les tâches évaluées sont communes ou différentes, élargissant le panel d'évaluation ;
- Des mesures de 1,3-butadiène ont été réalisées en même temps que des mesures de butane au sein d'un même secteur.

Les secteurs considérés comme, à juste titre, impliqués par la manipulation/présence de 1,3-butadiène, notamment la production de monomère et l'utilisation de 1,3-butadiène dans la production de polymères, abordés aux paragraphes 4.3., sont confirmés par l'exploitation des bases. Ils se distinguent des secteurs de la manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène et ceux étant d'autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène. D'autres, considérés comme atypiques, tels que la restauration, l'hébergement social..., peuvent être considérés comme des secteurs potentiellement concernés mais il est nécessaire d'évaluer leur pertinence dans la sélection des secteurs à retenir pour la poursuite de l'étude.

Les secteurs dans lesquels des mesures de 1,3-butadiène ont été réalisées, mais dont la concentration était égale à 0 ou inférieure à la limite de quantification (LQ) sont aussi des secteurs potentiellement impliqués par la présence de 1,3-butadiène. Il faut tenir compte des techniques qui ont été utilisées au moment des prélèvements et des analyses. Celles-ci ont probablement évoluées avec le temps. Il n'est pas exclu que des mesures réalisées avec les techniques actuelles puissent aboutir à des résultats différents de 0 ou inférieurs à la limite de quantification. Il a été nécessaire de rester vigilant dans le choix des secteurs à retenir ou à exclure.

Ainsi, étudier les secteurs dans lesquels un nombre de mesures important a été effectué et pour lesquelles la concentration est égale à 0 ou non, permet d'élargir la liste des secteurs potentiellement impliqués par la présence de 1,3-butadiène.

Les résultats de mesures permettent d'apprécier un niveau d'exposition au sein des secteurs industriels. En associant les sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène aux secteurs d'activités identifiés *a priori* il est envisagé de dresser un profil d'exposition par sources d'exposition. Le tableau 39 propose d'associer les sources d'exposition aux secteurs d'activité identifiés dans les bases et aux résultats de mesures.

Le tableau 39 synthétise les principales données des sources exploitées (bases de données et sites internet) : secteurs d'activité, concentrations et situations exposantes (quand elles sont mentionnées) et sources des données. Par ailleurs, le tableau est complété par les mesures dont la concentration est égale à 0 dans les secteurs qui sont concernés. Ces dernières informations sont issues de tableaux figurant en annexes X et XI.

Tableau 39 : Synthèse des informations issues des bases de données

Sources d'exposition potentielles	Période	Code NAF associés	Concentration	Situations exposantes	Base de données
Production de 1,3-butadiène (isolé ou non)	NR	19.20Z Raffinage du pétrole	NR	NR	substitution-cmr
	1984-1996		NR	NR	CAREX
	2005		m = 0,08 mg/m ³ [<0,01 – 0,16] mg/m ³ 1 mesure = 0	Remplissage bouteille de butane	COLCHIC IMIS
	2011		3,31 mg/m ³ (VLCT) 0 (1 mesure)	Technicien labo	IMIS
	NR	20.14Z Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	NR	Bouteille gaz étalon Fabrication de polymère Intermédiaire de synthèse	substitution-cmr
	De 1984 à 1996		NR	NR	CAREX
	1997		0,04 mg/m ³	Opérateur "charge réacteur"	IMIS

Sources d'exposition potentielles	Période	Code NAF associés	Concentration	Situations exposantes	Base de données
Production de 1,3-butadiène (isolé ou non)	2009		0 (24 mesures) 0 (5 mesures)	NR	SLC data IMIS
	2004		m= 4,80 mg/m ³ [0,1 – 23,60] mg/m ³	Chargement-déchargement coupe C4 d'un bateau	COLCHIC
	2005		< 0,20 mg/m ³ (4 mesures)	Opérateur de fabrication	COLCHIC
Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la fabrication de polymères)	NR	20.13B Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base n.c.a.	NR	Précurseur d'adiponitrile	substitution-cmr
	1996		0,18 mg/m ³ 0 (1 mesure)	/	SLC data
	NR	20.16Z Fabrication de matières plastiques de base	NR	Séparation des C4. Fabrication de résines thermoplastiques	substitution-cmr
	De 1984 à 1996		NR	NR	CAREX
	1988 et 1997		m= 6,67 mg/m ³ [0,18 - 27,87 mg/m ³]	Parc de stockage	IMIS
	De 1993 à 2007		0 (38 mesures) 0 (17 mesures)	NR	SLC data IMIS
	2004		< 0,01 mg/m ³ (1 mesure)	Production	IMIS
	De 2000 à 2012		< 4,4 µg/échantillon (4 mesures)	NR	Laboratoires de l'IRSST
	NR	20.17Z : Fabrication de caoutchouc synthétique	NR	Fabrication de polymères	substitution-cmr
Manufacture de produits en plastique et caoutchouc fabriqués avec 1,3-butadiène	De 1984 à 1996	22.2 : Fabrication de produits en plastique	NR	NR	CAREX
	2006	22.29B : Fabrication de produits de consommation courante en matières plastiques	12 mg/m ³ (1 mesure)	Opérateur machine	IMIS
	1988	22.19Z Fabrication d'autres articles en caoutchouc	4,33 mg/m ³ 5,03 mg/m ³	NR	SLC data
	1986 et 1988		m = 3,17 mg/m ³ [0,02 - 5,08 mg/m ³]	Opérateur press	IMIS
	De 1987 à 2004		0 (135 mesures) 0 (27 mesures)	NR	SLC data IMIS
	De 2000 à 2012		< 4,4 µg/échantillon (5 mesures)	NR	Laboratoires de l'IRSST
	De 1984 à 1996	22.1 : Fabrication de produits en caoutchouc	NR 0 (17 mesures) 0 (11 mesures)	NR	CAREX SLC data IMIS
	2007	32.99Z Autres activités manufacturières n.c.a.	0 (2 mesures) 5,53 mg/m ³	Pic d'expo lors d'application d'une résine époxy	IMIS

Sources d'exposition potentielles	Période	Code NAF associés	Concentration	Situations exposantes	Base de données
Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène : Utilisation/manipulation de GPL ; Transport/stockage du 1,3-butadiène en tant que tel ; Autres manipulation (R&D...)	NR	17.1 : Fabrication de pâte à papier de papier et de carton	< 4 µg/m ³ (3 mesures)	NR	Laboratoires de l'IRSST
	2003	17.12Z Fabrication de papier et de carton	0,13 mg/m ³ 0 (6 mesures)	NR	IMIS
	NR	21.20Z : Fabrication de préparations pharmaceutiques	NR	NR	substitution-cmr
	1996	24 : Métallurgie	0,09 (2 mesures)	NR	IMIS
	1998 2001	25.11Z Fabrication de structures métalliques et de parties de structures	12,04 mg/m ³ (1 mesure) 0 (13 mesures) 0 (1 mesure)	Peintre NR NR	SLC data IMIS
	1996-1999	25.29Z Fabrication d'autres réservoirs, citernes et conteneurs métalliques	m = 0,92 mg/m ³ [<0,01 – 5,90] mg/m ³	Vidangage de cartouche de butane	COLCHIC
	2008	28 : Fabrication de machines et équipements n.c.a.	0,02 (2 mesures)	NR	IMIS
	NR	29.10Z : Construction de véhicules automobiles	Traces	NR	substitution-cmr
	De 1984 à 1996	29.3 : Fabrication d'équipements automobiles	NR	NR	CAREX
	1993 1996	29.32Z Fabrication d'autres équipements automobiles	6,63 mg/m ³ (1 mesure) 2,41 mg/m ³ (1 mesure) 0 (20 mesures)	NR Peintre	SLC data IMIS
	NR	20.59Z : Fabrication d'autres produits chimiques n.c.a.	< 4µg/m ³ (3 mesures)	NR	Laboratoires de l'IRSST
	NR		NR	Fabrication de polymère	substitution-cmr
	NR	30.30Z : Construction aéronautique et spatiale	Traces 0 (1 mesure)	NR NR	substitution-cmr SLC data
	2002	32.50A : Fabrication de matériel médico-chirurgical et dentaire	< 0,01 (3 mesures) 0 (4 mesures)	NR	IMIS SLC data
	1984-1996	42.11Z : Construction de routes et autoroute	NR < 4 µg/m ³ (20 mesures) 0 (6mesures)	NR NR NR	CAREX Laboratoires de l'IRSST IMIS
	1988	43.22B Travaux d'installation d'équipements thermiques et de climatisation	5,45 mg/m ³	/	SLC data IMIS
	De 1984 à 1996	46.69B : Commerce de gros (commerce interentreprises) de fournitures et équipements industriels divers	NR	NR	CAREX
	1989	52.10A Entreposage et stockage frigorifique	19,69 mg/m ³ (1 mesure)	Docker	IMIS
	1996		0 (1 mesure)	NR	SLC data IMIS
Autres sources d'exposition potentielles au	NR	56 : Restauration	< 4 µg/m ³ (12 mesures)	NR	Laboratoires de l'IRSST

Sources d'exposition potentielles	Période	Code NAF associés	Concentration	Situations exposantes	Base de données
1,3-butadiène : Utilisation/manipulation de GPL ; Transport/stockage du 1,3-butadiène en tant que tel ; Autres manipulations (R&D...)	NR	70.10Z : Activités des sièges sociaux	Traces	NR	substitution-cmr
	NR	72.19Z : Recherche-développement en autres sciences physiques et naturelles	NR	Préparation de charges. Tests en laboratoire et unités pilotes	substitution-cmr
	NR	84.12Z : Administration publique (tutelle) de la santé, de la formation, de la culture et des services sociaux, autre que sécurité sociale	NR	NR	substitution-cmr
	NR	87.30B : Hébergement social pour handicapés physiques	< 4 µg/m ³ (4 mesures)	NR	Laboratoires de l'IRSST

Selon les sources d'exposition potentielles, les concentrations sont différentes et il existe une évolution décroissante des concentrations de 1,3-butadiène dans le temps. Certaines sources d'exposition ont fait l'objet d'un plus grand nombre de mesures que d'autres. Par ordre décroissant du nombre de mesures, les secteurs sont :

- La manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène ;
- Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la fabrication de polymères) ;
- La production de 1,3-butadiène ;
- Les autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène :
 - o Utilisation/manipulation de GPL ;
 - o Transport/stockage du 1,3-butadiène en tant que tel ;
 - o Autres manipulations (R&D...).

Ainsi, l'exploitation des bases de données nationales et internationales permettent d'apporter plusieurs éléments dans la sélection de secteurs d'activité qui seront par la suite interrogés afin de connaître leur implication potentielle à la manipulation/présence de 1,3-butadiène. Elle permet également d'estimer un niveau d'exposition par secteurs industriels.

Fusion des données issues de la littérature et des bases de données

Pour permettre d'être représentatif des expositions actuelles au 1,3-butadiène au sein de secteurs industriels et de dresser un profil d'exposition pour chacune des sources d'exposition, les profils d'exposition issus de la littérature et les mesures de concentration de 1,3-butadiène recueillies par l'intermédiaire des bases de données après l'année 2000 ont été regroupés. A défaut de données, les mesures ou les profils d'exposition effectués avant l'année 2000 sont retenus.

A partir des informations recueillies, les sources d'exposition potentielle au 1,3-butadiène sont associées aux secteurs d'activité et hiérarchisés par niveaux d'exposition.

Les secteurs industriels identifiés dans les bases de données ont été retenus selon 3 critères :

- Les mesures de concentration quantifiées ;
- Les secteurs identifiés dans la littérature ;
- Les secteurs industriels ayant fait l'objet de mesures de 1,3-butadiène mais dont les concentrations sont égales à 0. Il est proposé de sélectionner les secteurs pour lesquels il y a suspicion de présence de 1,3-butadiène, donc faisant l'objet de mesures et dont le nombre de mesures est supérieur à 10.

Le tableau 40 présente les sources d'exposition associées aux secteurs industriels retenus.

Tableau 40 : Sources d'exposition et niveau de concentration

Sources d'exposition potentielles	Période	Niveau de concentration moyen de 1,3-butadiène	Situations/tâches exposantes	Sources de données
Production de 1,3-butadiène (isolé ou non) Secteurs proposés : 19.20Z 20.14Z	> 2000	Diminution de 20 à 2 mg/m ³ 0,38 mg/m ³ m=0,56 mg/m ³ (pic = 337 mg/m ³) m= 0,08 mg/m ³ [$< 0,01 - 0,16$] mg/m ³ m=4,80 mg/m ³ [0,10 – 23,60] mg/m ³ 3,31 mg/m ³ (VLCT) c = 0 (plus de 30 mesures)	/ Remplissage de bouteille de butane Technicien de labo Chargement/déchargement de coupe C ₄ d'un bateau	CIRC 2012 Tiina Antinen 2004, ATSDR 2012 ATSDR 2012, Tsai 2005 Colchic Imis SLC data
Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la fabrication de polymères) Secteurs proposés : 20.13B 20.16Z 20.17Z	> 2000	< 2 mg/m ³ De 0,41 à 4,95 mg/m ³ Médiane = 4,4 mg/m ³ m = 11,5 µg/m ³ [0,10 – 220,60 µg/m ³] 12 mg/m ³ (1 mesure) < 4 µg/échantillon (4 mesures) C = 0 (45 mesures)	Opérateur de déchargement, parc de stockage, aires de réaction de polymérisation... Opérateur machine	CIRC 2012 Abdel-Rahman Hayes 2001 Fustinoni 2004 Imis SLC data Réseau de prévention québécois
Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène Secteurs proposés : 3299Z 22	1984-1987 > 2000	$< 0,3$ µg/échantillon 5,53 mg/m ³ c = 0 (plus de 140 mesures) < 4 µg/échantillons (5 mesures)	Fabrique de pneu, usine de tuyau de SBR Pic d'exposition lors de l'application d'une résine époxy (peu représentative) /	CIRC 2008, ECB 2002, Fajen 1990 Imis SLC data Réseau de prévention québécois
Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène Secteurs proposés : 17.12Z 21.20Z 25.11Z 25.29Z 29.32Z 52.10A	2003 1998 1996-1999 1996 1993 1989	0,13 mg/m ³ C = 0 (20 mesures) NR 12,04 mg/m ³ (1 mesure) m = 0,92 mg/m ³ [$< 0,01 - 5,90$] mg/m ³ 6,63 mg/m ³ 2,41 mg/m ³ 19,69 mg/m ³	Peintre Vidange de cartouche de butane Dockers	IMIS substitution-cmr SLC data Colchic IMIS

Il est constaté que les niveaux de concentrations sont différents d'une source d'exposition potentielle à l'autre. Par ordre décroissant de niveaux de concentrations de 1,3-butadiène, ces sources sont :

- La production de 1,3-butadiène ;
- Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la fabrication de polymères) ;
- La manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène ;
- Les autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène :
 - o Utilisation/manipulation de GPL ;
 - o Transport/stockage de 1,3-butadiène en tant que tel ;
 - o Autres manipulations (R&D...)

6. Les secteurs retenus pour l'étude

L'exploitation des filières et des usages du 1,3-butadiène ainsi que l'analyse des profils d'exposition issus des références bibliographiques et des bases de données permettent :

- D'identifier deux catégories d'exposition : expositions primaires et expositions secondaires, associées aux sources d'exposition potentielles ;
- D'identifier les secteurs industriels ;
- D'associer *a priori* les secteurs sélectionnés aux sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène ;
- De hiérarchiser *a priori* les sources d'exposition potentielles par niveau d'exposition estimé *a priori*.

Au total 39 secteurs industriels ont été retenus. Ils ont été classés *a priori* par catégories d'exposition, par sources d'exposition potentielle et par niveau d'exposition.

Le tableau 41 présente la hiérarchisation des sources d'exposition potentielles associées aux secteurs d'activités identifiés *a priori* et par niveau d'exposition estimé *a priori*.

Tableau 41 : Secteurs d'activités retenus

Catégories d'exposition	Sources d'exposition potentielles	Secteurs d'activités identifiés <i>a priori</i>	Niveau d'exposition estimé <i>a priori</i>
Expositions primaires	Production de 1,3-butadiène, qu'il soit isolé ou non	1920Z : Raffinage du pétrole 2011Z : Fabrication de gaz industriels 2014Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	+++
	Utilisation de 1,3-butadiène (notamment pour la production de polymères)	2013B : Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base n.c.a. 2016Z : Fabrication de matières plastiques de base 2017Z : Fabrication de caoutchouc synthétique	++
Expositions secondaires	Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène	1393Z : Fabrication de tapis et de moquettes 1520Z : Fabrication de chaussures 2030Z : Fabrication de peinture, vernis, encres et mastics 2051Z : Fabrication de produits explosifs 2052Z : Fabrication de colles Tout le secteur 22 : Fabrication de produits en caoutchouc et en plastique 2790Z : Fabrication d'autres matériels électriques 3030Z : Construction aéronautique et spatiale 3299Z : Autres activités manufacturières	+
	Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène : ➤ Utilisation/manipulation de gaz de pétrole liquéfiés (GPL) ; ➤ Transport/stockage du 1,3-butadiène en tant que tel ; ➤ Autres manipulations (R&D...)	1712Z : Fabrication de papier et de carton 1723Z : Fabrication d'articles de papeterie 2020Z : Fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques 2041Z : Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien 2042Z : Fabrication de parfums et de produits pour la toilette 2059Z : Fabrication d'autres produits chimiques n.c.a. 2120Z : Fabrication de préparations pharmaceutiques 2511Z : Fabrication de structures métalliques et de parties de structures 2529Z : Fabrication d'autres réservoirs, citernes et conteneurs métalliques 2910Z : Construction de véhicules automobiles 2932Z : Fabrication d'autres équipements automobiles 4520A : Entretien et réparation de véhicules automobiles légers 4520B : Entretien et réparation d'autres véhicules automobiles 4671Z : Commerce de gros (commerce interentreprises) de combustibles et de produits annexes 4941A : Transports routiers de fret interurbains 5210A : Entreposage et stockage frigorifique 5221Z : Services auxiliaires de transport terrestre 7219Z : Recherche-développement en autres sciences physiques et naturelles	+/-

7. Le plan de sondage de l'enquête en ligne

La commande du fichier d'établissements réalisée auprès de la CCI de Paris, concerne les secteurs identifiés (tableau 41) ayant 1 salarié et plus en France. Pour 2 secteurs (4520A et 4941A), l'achat a été fait pour des établissements ayant 10 salariés ou plus.

23 215 adresses postales et 9 243 adresses mail génériques ont été communiquées. Le répertoire a été travaillé de manière à obtenir une liste d'établissements identifiés par un numéro de SIRET ayant une adresse mail. Le fichier a été enrichi par environ 250 adresses mail personnalisées mises à disposition sur Internet.

Finalement, 10 408 établissements ont été répertoriés pour recevoir le questionnaire par mail.

Le plan de sondage, induit de fait par l'existence d'une adresse électronique pour un établissement, est présenté dans le tableau 42.

Tableau 42 : Nombre d'établissements répertoriés pour recevoir l'enquête en ligne par secteurs d'activité et par tranche d'effectif salarié

NAF	0 salarié	µE	TPE	PME	ETI	GE	Total général
1393Z	/	5	3	12	/	/	20
1520Z	/	13	12	64	4	/	93
1712Z	/	19	18	60	16	3	116
1723Z	/	19	22	54	3	/	98
1920Z	/	8	3	24	3	5	43
2011Z	/	10	7	33	/	1	51
2013B	/	14	8	27	5	5	59
2014Z	/	27	14	81	10	5	137
2016Z	/	19	8	61	5	4	97
2017Z	/	2	/	5	1	/	8
2020Z	/	7	4	21	5	/	37
2030Z	/	65	48	101	5	1	220
2041Z	/	41	24	53	3	1	122
2042Z	/	40	37	115	17	8	217
2051Z	/	2	2	6	2	1	13
2052Z	/	5	7	18	1	1	32
2059Z	/	43	29	73	6	2	153
2120Z	/	35	24	201	43	26	329
2211Z	/	13	4	10	/	5	32
2219Z	1	121	57	125	5	7	316
2221Z	/	72	51	134	9	2	268
2222Z	/	109	93	275	14	3	494
2223Z	/	115	99	236	15	3	468
2229A	1	318	210	401	16	1	947
2229B	/	246	131	126	4	/	507
2511Z	/	253	272	534	9	3	1071
2529Z	/	11	14	43	/	/	68
2790Z	/	90	56	89	4	2	241
2910Z	/	8	9	34	8	15	74
2932Z	/	54	32	109	22	7	224
3030Z	/	14	6	69	13	19	121
3299Z	/	72	39	66	3	1	181
4520A	/	16	126	107	2	/	251
4520B	/	20	36	47	/	/	103
4671Z	/	91	55	77	1	/	224
4941A	1	21	611	1596	42	4	2275
5210A	/	32	23	46	4	/	105
5221Z	/	12	9	110	8	1	140
7219Z	/	98	61	229	30	35	453
Total général	3	2 160	2 264	5 472	338	171	10 408
%	0 %	21 %	22 %	52 %	3 %	2 %	100 %

Effectif défini selon l'INSEE :

µE : micro entreprises : de 1 à 9 salariés

TPE : très petites entreprises : de 10 à 19 salariés

PME : petites et moyennes entreprises : de 20 à 249 salariés

ETI : entreprises de tailles intermédiaires : de 250 à 500 salariés

GE : grandes entreprises : > 500 salariés

8. Analyse des résultats

8.1 Principaux résultats provenant des interventions

Il était envisagé de visiter des établissements appartenant aux secteurs industriels identifiés en faisant varier la tranche d'effectif salarié. Sur une trentaine d'établissements repérés, 9 interventions ont été réalisées. Des difficultés ont été rencontrées pour l'organisation des visites : informations erronées relatives à l'établissement, refus de participer, inaccessibilité/indisponibilité des interlocuteurs, notamment pour les micros (< 10 salariés) et les très petites entreprises (de 10 à 19 salariés).

Les établissements visités étaient surtout des grandes entreprises ($n=4$), des entreprises de tailles intermédiaires ($n=3$) et des petites et moyennes entreprises ($n=2$).

La répartition des 9 établissements visités par tranche d'effectif est présentée dans le tableau 43.

Tableau 43 : Répartition des établissements par tranche d'effectif salarié

Tranche d'effectif salarié	% d'établissement
μE : micro entreprises : de 1 à 9 salariés	/
TPE : très petites entreprises : de 10 à 19 salariés	/
PME : petites et moyennes entreprises : de 20 à 249 salariés	22 % ($n = 2$)
ETI : entreprises de tailles intermédiaires : de 250 à 500 salariés	33 % ($n = 3$)
GE : grandes entreprises : > 500 salariés	45 % ($n = 4$)

Les interventions ont été réalisées au niveau national notamment au sein des régions Alsace, Lorraine, Haute Normandie, Centre, Aquitaine, Rhône-Alpes et Provence Alpes Cotes d'Azur. Le nombre d'établissements visités par région est représenté sur la carte géographique, figure 12.

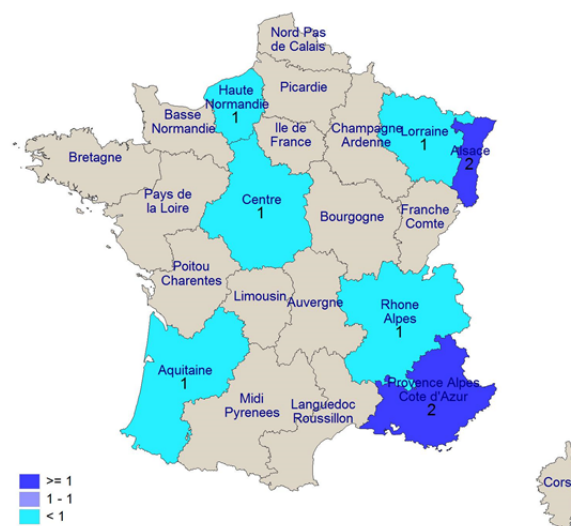


Figure 12 : Répartition géographique des établissements visités

Concernant les secteurs d'activité, 3 établissements appartenaient au même secteur, le 2017Z : la fabrication de caoutchouc synthétique. Les autres se rapportaient à des secteurs tous distincts :

- 1920Z : Raffinage du pétrole ;
- 2014Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base ;
- 2017Z : Fabrication de caoutchouc synthétique ;
- 2059Z : Fabrication d'autres produits chimiques n.c.a. ;
- 2219Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc ;
- 2529Z : Fabrication d'autres réservoirs, citernes et conteneurs métalliques.

Le tableau 44 présente la répartition des secteurs d'activités des entreprises selon la codification de la Nomenclature d'Activités Française des établissements (code NAF, révision 2, 2008).

Tableau 44 : Répartition des secteurs d'activités des établissements

Secteurs d'activité	% d'établissement
1920Z : Raffinage du pétrole	11 % (<i>n</i> = 1)
2014Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	11 % (<i>n</i> = 1)
2016Z : Fabrication de matières plastiques de base	11 % (<i>n</i> = 1)
2017Z : Fabrication de caoutchouc synthétique	34 % (<i>n</i> = 3)
2059Z : Fabrication d'autres produits chimiques n.c.a.	11 % (<i>n</i> = 1)
2219Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	11 % (<i>n</i> = 1)
2529Z : Fabrication d'autres réservoirs, citernes et conteneurs métalliques	11 % (<i>n</i> = 1)

Les établissements pouvaient être impliqués par une ou plusieurs sources d'exposition au 1,3-butadiène, par exemple, un établissement assurait la production de 1,3-butadiène monomère et l'utilisait afin de fabriquer des balles de caoutchouc synthétique. Dans ce cas, l'établissement était concerné par 2 sources d'exposition potentielle. En tenant compte des différentes implications possibles, il est dénombré :

- 2 établissements produisant du 1,3- butadiène, isolé ou non ;
- 5 établissements utilisant du 1,3-butadiène, notamment dans la production de polymères ;
- 2 établissements fabricant des produits en caoutchouc et en plastiques fabriqués avec du 1,3-butadiène ;
- 3 établissements impliqués par d'autres sources d'exposition potentielle au 1,3-butadiène.

Le tableau 45 présente la répartition des établissements selon les sources d'exposition au 1,3-butadiène

Tableau 45 : Répartition des établissements par sources d'exposition potentielles

Sources d'exposition potentielles	% d'établissement
Production de 1,3-butadiène, isolé ou non	15 % (n = 2)
Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la fabrication de polymères)	39 % (n = 5)
Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec 1,3-butadiène	15 % (n = 2)
Autres sources d'exposition potentielle au 1,3-butadiène :	31 % (n = 4)
➤ <i>Utilisation/manipulation de gaz de pétrole liquéfié (GPL)</i>	15 % (n = 2)
➤ <i>Transport/stockage du 1,3-butadiène en tant que tel</i>	8 % (n = 1)
➤ <i>Autres manipulations (R&D...)</i>	8 % (n = 1)

Les quantités de matière et le nombre total de salariés potentiellement exposés sont des informations qui ont été collectées. Au total, les 9 établissements visités représentent 848,4 kt de matière utilisée/manipulée et/ou transportée et 2 015 salariés ont été déclarés comme étant potentiellement exposés au 1,3-butadiène ou travaillant à proximité d'installations le mettant en œuvre.

8.2 Les résultats provenant des interventions et de l'enquête

Les informations provenant des visites d'établissements et celles obtenues par l'enquête ont été rassemblées pour former un seul et unique fichier à traiter. En additionnant les établissements qui ont fait l'objet d'une intervention et ceux qui ont été contactés par mail, 10 417 établissements ont été interrogés.

Le tableau 46 présente le plan de sondage final de l'enquête.

Tableau 46 : Répartition du nombre d'établissements interrogés par secteur d'activité et par tranche d'effectif

NAF	0 salarié	µE	TPE	PME	ETI	GE	Total général
1393Z	/	5	3	12		/	20
1520Z	/	13	12	64	4	/	93
1712Z	/	19	18	60	16	3	116
1723Z	/	19	22	54	3	/	98
1920Z	/	8	3	24	4	5	44
2011Z	/	10	7	33		1	51
2013B	/	14	8	27	5	5	59
2014Z	/	27	14	81	10	6	138
2016Z	/	19	8	61	5	5	98
2017Z	/	2		6	3	/	11
2020Z	/	7	4	21	5	/	37
2030Z	/	65	48	101	5	1	220
2041Z	/	41	24	53	3	1	122
2042Z	/	40	37	115	17	8	217
2051Z	/	2	2	6	2	1	13
2052Z	/	5	7	18	1	1	32
2059Z	/	43	29	73	6	3	154
2120Z	/	35	24	201	43	26	329
2211Z	/	13	4	10		5	32
2219Z	1	121	57	125	5	8	317
2221Z	/	72	51	134	9	2	268
2222Z	/	109	93	275	14	3	494
2223Z	/	115	99	236	15	3	468
2229A	1	318	210	401	16	1	947
2229B	/	246	131	126	4		507
2511Z	/	253	272	534	9	3	1071
2529Z	/	11	14	44			69
2790Z	/	90	56	89	4	2	241
2910Z	/	8	9	34	8	15	74
2932Z	/	54	32	109	22	7	224
3030Z	/	14	6	69	13	19	121
3299Z	/	72	39	66	3	1	181
4520A	/	16	126	107	2	/	251
4520B	/	20	36	47	/	/	103
4671Z	/	91	55	77	1	/	224
4941A	1	21	611	1596	42	4	2275
5210A	/	32	23	46	4		105
5221Z	/	12	9	110	8	1	140
7219Z	/	98	61	229	30	35	453
Total général	3	2 160	2 264	5 474	341	175	10 417
%	0 %	21 %	22 %	52 %	3 %	2 %	100 %

Effectif défini selon l'INSEE :

µE : micro entreprises : de 1 à 9 salariés

TPE : très petites entreprises : de 10 à 19 salariés

PME : petites et moyennes entreprises : de 20 à 249 salariés

ETI : entreprises de tailles intermédiaires : de 250 à 500 salariés

GE : grandes entreprises : > 500 salariés

En termes de répartition d'établissements répertoriés pour recevoir le questionnaire par tranche d'effectif salarié :

- 21 % sont des micro-entreprises ;
- 74 % de très petites, petites et moyennes entreprises ;
- 5 % de tailles intermédiaires et de grandes entreprises.

Le tableau 47 présente par sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène et par secteur d'activité, le nombre d'établissements interrogés par tranche d'effectif.

Tableau 47 : Nombre d'établissements total interrogés par sources d'exposition potentielle et par tranche d'effectif

Source d'exposition	NAF	0 salarié	µE	TPE	PME	ETI	GE	Nombre total	Nombre total établissements interrogés
Production 1,3-butadiène, isolé ou non	1920Z		8	3	24	4	5	44	233
	2011Z		10	7	33		1	51	
	2014Z		27	14	81	10	6	138	
Utilisation de 1,3-butadiène	2013B		14	8	27	5	5	59	168
	2016Z		19	8	61	5	5	98	
	2017Z		2		6	3		11	
Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène	1393Z		5	3	12			20	3 954
	1520Z		13	12	64	4		93	
	2030Z		65	48	101	5	1	220	
	2051Z		2	2	6	2	1	13	
	2052Z		5	7	18	1	1	32	
	2211Z		13	4	10		5	32	
	2219Z	1	121	57	125	5	8	317	
	2221Z		72	51	134	9	2	268	
	2222Z		109	93	275	14	3	494	
	2223Z		115	99	236	15	3	468	
	2229A	1	318	210	401	16	1	947	
	2229B		246	131	126	4		507	
	2790Z		90	56	89	4	2	241	
	3030Z		14	6	69	13	19	121	
	3299Z		72	39	66	3	1	181	
Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène : ➤ Utilisation/manipulation de gaz de pétrole liquéfiés (GPL) ; ➤ Transport/stockage du 1,3-butadiène en tant que tel ; ➤ Autres manipulation (R&D...)	1712Z		19	18	60	16	3	116	6 062
	1723Z		19	22	54	3		98	
	2020Z		7	4	21	5		37	
	2041Z		41	24	53	3	1	122	
	2042Z		40	37	115	17	8	217	
	2059Z		43	29	73	6	3	154	
	2120Z		35	24	201	43	26	329	
	2511Z		253	272	534	9	3	1 071	
	2529Z		11	14	44			69	
	2910Z		8	9	34	8	15	74	
	2932Z		54	32	109	22	7	224	
	4520A		16	126	107	2		251	
	4520B		20	36	47			103	
	4671Z		91	55	77	1		224	
	4941A	1	21	611	1 596	42	4	2 275	
	5210A		32	23	46	4		105	
	5221Z		12	9	110	8	1	140	
	7219Z		98	61	229	30	35	453	
Total									10 417

Effectif défini selon l'INSEE :

µE : micro entreprises : de 1 à 9 salariés

TPE : très petites entreprises : de 10 à 19 salariés

PME : petites et moyennes entreprises : de 20 à 249 salariés

ETI : entreprises de tailles intermédiaires : de 250 à 500 salariés

GE : grandes entreprises : > 500 salariés

8.3. Résultats issus des interventions et l'enquête en ligne

Sur les 10 417 établissements interrogés, 10 380 observations font l'objet d'une analyse suite à l'épuration des données (cessation d'activité de l'établissement, refus de recevoir des mails...).

1 913 questionnaires ont été complétés représentant un taux de réponse de 18 % (incluant les questionnaires terminés et inachevés). Parmi ces répondants :

- 1 608 se déclaraient être « non-concernés » par la manipulation/présence de 1,3-butadiène, représentant 84 % des répondants ;
- 305 ont répondu être « concernés » la manipulation/présence de 1,3-butadiène, représentant 16 % des répondants et 3 % de la population interrogée.

8.4. Données générales concernant les établissements

La répartition des établissements répondants (concernés et non concernés) en fonction de la taille des établissements est présentée dans le tableau 48.

Tableau 48 : Répartition des répondants et des concernés par tranche d'effectif

	0 salarié	μE	TPE	PME	ETI	GE	Nombre total d'établissements
Les répondants	2 %	21 %	18 %	52 %	5 %	2 %	1 913
Les concernés	1 %	14 %	16 %	57 %	8 %	4 %	305

Effectif défini selon l'INSEE

μE : Micro entreprises : de 1 à 9 salariés

TPE : Très petites entreprises : de 10 à 19 salariés

PME : Petites et moyennes entreprises : de 20 à 249 salariés

ETI : Entreprises de tailles intermédiaires : de 250 à 500 salariés

GE : Grandes entreprises : > 500 salariés

Les secteurs d'activité les plus représentatifs des établissements « répondants » et des établissements « concernés » par la manipulation/présence de 1,3-butadiène sont :

- La fabrication de produits en caoutchouc et en plastique (NAF 22), représentant 50 % des réponses ;
- L'industrie chimique (NAF 20), avec 15 % de réponses ;
- Les transports terrestres et transports par conduites (NAF 49), représentant 7 % de réponses ;
- La fabrication de produits métalliques, à l'exception des machines et des équipements (NAF 25), avec 7 % de réponses ;
- La recherche-développement scientifique (NAF 72), avec 4 % de réponses.

Le tableau synthétisant les résultats est présenté en annexe XIV.

Les établissements avaient la possibilité de sélectionner une ou plusieurs sources d'exposition potentielles. Le tableau 49 présente la répartition des établissements ayant répondu être concernés par la manipulation/présence de 1,3-butadiène selon les sources d'exposition potentielles.

Tableau 49 : Répartition des « concernés » selon les principales sources d'exposition potentielle au 1,3-butadiène

Sources d'exposition potentielles déclarées	Proportion d'établissements concernés
Production de 1,3-butadiène, isolé ou non	2 %
Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la production de polymères)	4 %
Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène	50 %
Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène :	44 %
➤ Utilisation/manipulation de gaz de pétrole liquéfiés (GPL)	33 %
➤ Transport/stockage de 1,3-butadiène en tant que tel	4 %
➤ Autres manipulations (R&D...)	7 %

8.4.1. Exploitation des données descriptives complétées par les « concernés »

8.4.1.1. Production de 1,3-butadiène, isolé ou non

6 établissements produisent 440 kt de 1,3-butadiène, isolé ou non. Les procédés de fabrication consistent à vapocraquer des coupes pétrolières (naphta) et/ou de gaz (éthane, propane, butane...).

639 salariés internes sont affectés à la production de 1,3-butadiène et 580 salariés d'entreprises extérieures peuvent intervenir dans les zones où le 1,3-butadiène est mis en œuvre.

8.4.1.2. Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la production de polymères)

14 établissements utilisent du 1,3-butadiène pour produire des polymères.

80 % ($n = 11$) des établissements ayant répondu à la question indiquent utiliser 516 kt de 1,3-butadiène pour fabriquer 740 kt de polymères et/ou de produits intermédiaires (adiponitrile, caoutchoucs et élastomères synthétiques (SBR, PB, NBR, XNBR...), thermoplastiques...). Les domaines d'utilisation des produits fabriqués avec du 1,3-butadiène sont notamment :

- La fabrication de produits en caoutchouc et en plastique (NAF 22) ;
- L'industrie automobile (NAF 29) ;
- La fabrication de produits informatiques, électroniques et optiques (NAF 26) ;
- L'industrie chimique (NAF 20).

80 % ($n = 11$) des établissements, représentant 768 salariés internes, utilisent du 1,3-butadiène et 43 % ($n = 6$) des entreprises faisant appel à des sous-traitants indiquent que 450 salariés d'entreprises extérieures peuvent intervenir dans les zones où le 1,3-butadiène est mis en œuvre.

8.4.1.3. Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène

163 établissements utilisent des polymères fabriqués avec du 1,3-butadiène pour fabriquer des produits finis.

Moins de 40 % ($n = 65$) des établissements renseignent la nature des polymères qu'ils manufacturent. Environ 413 kt de polymères et/ou de produits intermédiaires fabriqués avec du 1,3-butadiène pour fabriquer des produits finis sont déclarés par les établissements ayant répondu à cette question. Les domaines d'utilisation des produits fabriqués avec du 1,3-butadiène sont notamment :

- La fabrication de produits en caoutchouc et en plastique (NAF 22) ;
- L'industrie automobile (NAF 29) ;
- Les autres industries manufacturières (NAF 32) ;
- La fabrication d'équipements électriques (NAF 27) ;
- La fabrication d'autres matériels de transport (NAF 30).

75 % ($n = 122$) des établissements ayant répondu à la question, représentent 3 570 salariés internes travaillant à la mise en œuvre des polymères (ou produits) fabriqués avec du 1,3-butadiène. 17 % ($n = 27$) déclarent faire appel à des sous-traitants, représentant 397 salariés d'entreprises extérieures (EE) pouvant intervenir dans les zones où les polymères de 1,3-butadiène sont mis en œuvre.

8.4.1.4. Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène

Utilisation/manipulation de gaz de pétrole liquéfiés (GPL)

110 établissements manipulent (utilisent, transportent...) du butane, du propane et/ou des GPL.

54 % ($n = 59$) des établissements manipulent environ 2,7 Mt de ces produits contenant entre 0,01 et 10 % de 1,3-butadiène.

53 % ($n = 58$) des répondants, soit 1 351 salariés internes, utilisent/manipulent du butane/propane/GPL. Dans 14 % ($n = 15$) des situations, l'intervention de sous-traitants représente 147 salariés pouvant intervenir dans les zones où ces produits sont mis en œuvre.

Stockage/transport du 1,3-butadiène en tant que tel

14 établissements transportent et/ou stockent du 1,3-butadiène. Parmi ces établissements, 79 % ($n = 11$) renseignent la raison de cette activité :

- 64 % ($n = 9$) déclarent que c'est une activité logistique traitée en interne. Ce sont notamment des établissements produisant ou utilisant du 1,3-butadiène pour fabriquer des polymères qui assurent cette activité.
- 14 % ($n = 2$) déclarent que c'est l'activité principale de l'établissement.

71 % ($n = 10$) de ces établissements informent que 341 kt de 1,3-butadiène sont transportées ou stockées.

79 % ($n = 11$) des établissements, soit 168 salariés internes, assurent le transport/stockage du 1,3-butadiène et 36 % ($n = 5$) emploient des sous-traitants, représentant 133 salariés d'entreprises extérieures pouvant intervenir dans les zones où le 1,3-butadiène est transporté et/ou stocké.

Autres manipulations (R&D...)

23 établissements répondent appartenir à d' « Autres » sources d'exposition potentielles que celles proposées. Les réponses se répartissent selon les thèmes principaux suivants :

- Les informations ne sont pas connues pour pouvoir sélectionner un secteur particulier ;
- Le stockage/négoce de GPL/boîtiers aérosols est exploité ou mis en œuvre par des sous-traitants ;
- L'utilisation de 1,3-butadiène ou de dérivés dans le domaine de la R&D ;
- Le 1,3-butadiène sous forme de traces, autres que dans le butane/propane/GPL.

Pour cette catégorie, le nombre de salariés potentiellement exposés n'est pas connu.

Le tableau 50 résume, par sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène répondues par les établissements, les quantités de matière utilisées/manipulées/transportées et le nombre total de salariés déclarés être potentiellement exposés au 1,3-butadiène ou travaillant à proximité d'une installation le mettant en œuvre.

Tableau 50 : Quantités de matière utilisées/manipulées/transportées et nombre total de salariés déclarés être potentiellement exposés au 1,3-butadiène par sources d'exposition potentielles

Sources d'exposition potentielles	Nombre de réponses	Quantité de matière : Utilisée/ Manipulée/ Transportée	Nombre total de salariés potentiellement exposés déclarés
Production de 1,3-butadiène, isolé ou non	6	440 kt	1 219
Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la production de polymères)	14	516 kt	1 218
Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène	163	413 kt	3 967
Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène :			
➤ Utilisation/manipulation de gaz de pétrole liquéfiés (GPL)	110	2,7 Mt	1 498
➤ Transport/stockage de 1,3-butadiène en tant que tel	14	341 kt	301
➤ Autres manipulations (R&D...)	23	Non déterminée	Non déterminé
<i>Total</i>	330	4 410 kt	8 203

Les établissements pouvaient sélectionner plusieurs sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène, c'est pourquoi le nombre de réponses ($n = 330$) est différent du nombre d'établissements ($n = 305$).

8.4.2. Evaluation du risque lié à la présence de 1,3-butadiène au sein des établissements « concernés » et actions de prévention mises en œuvre

Les paragraphes suivants présentent un état des lieux des dispositions de prévention mises en œuvre dans les établissements ayant une activité où les salariés sont exposés au 1,3-butadiène ou susceptibles de l'être en s'appuyant sur les dispositions réglementaires relatives aux agents CMR (art. R. 4412-59 à R. 4412-93 du Code du travail (CT)).

8.4.2.1. L'évaluation du risque lié à la présence de 1,3-butadiène dans les établissements

Pour toute activité susceptible de présenter un risque d'exposition à des agents CMR, tel que le 1,3-butadiène, l'employeur doit réaliser une évaluation des risques pour la santé ou la sécurité des travailleurs afin de définir les mesures de prévention à mettre en œuvre (art. R. 4412-61 CT).

33 % ($n = 100$) des établissements « concernés » n'ont pas répondu à la question concernant la mise en œuvre d'une démarche d'évaluation des risques liée à la manipulation/présence de 1,3-butadiène au sein de leur établissement

67 % ($n = 205$) des établissements « concernés » ont répondu dans :

- 82 % ($n = 168$) des cas, ne pas réaliser une démarche d'évaluation du risque chimique ;
- 18 % ($n = 37$) des cas, réaliser une démarche d'évaluation du risque.

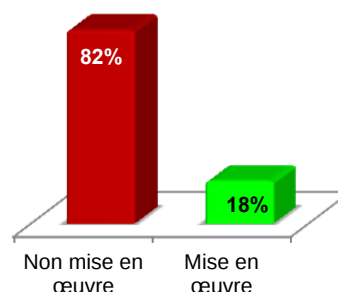


Figure 13 : Démarche d'évaluation du risque chimique

L'évaluation se traduit par la réalisation d'une démarche qualitative (utilisation d'outils tels que la méthodologie simplifiée du risque chimique : aide à la décision ND 2233 (INRS), la DT 80 de l'Union des Industries Chimiques, la méthode Opér@ de la CARSAT de Bourgogne Franche-Comté...) ou l'application d'une démarche interne inspirée de ces outils et quantitative (détermination des niveaux d'exposition par des mesures de concentration de 1,3-butadiène).

Parmi les établissements « concernés » mettant en œuvre une démarche d'évaluation du risque chimique, 62 % ($n = 23$) des établissements réalisent également une démarche d'évaluation quantitative (voir paragraphe 3.6.).

La question posée était « Quelle démarche d'évaluation des risques liés à l'utilisation ou à la présence de 1,3-butadiène en tant que tel ou contenu dans des produits (butane ou GPL) avez-vous mise en œuvre au sein de votre établissement ? ». Lors de l'exploitation des résultats, la question a prêté à confusion. Certains établissements « concernés » ont confondu « démarche d'évaluation du risque chimique en général » (EVR en général) et « démarche du risque chimique spécifique au 1,3-butadiène » (EVR BD). Les établissements « concernés » ont été contactés pour s'assurer des réponses qu'ils avaient apportées.

Il a été constaté que, outre le fait que la manipulation/présence de 1,3-butadiène implique la mise en œuvre de dispositions réglementaires, le déploiement d'une démarche d'évaluation du risque chimique liée au 1,3-butadiène, est à l'origine d'une certaine sensibilité et d'une anticipation des dangers et des risques liés à la substance. Certains établissements déploient cette démarche depuis les années 1980.

Parmi les établissements « concernés » mettant en œuvre une démarche d'évaluation du risque chimique :

- 35 % ($n = 13$) des établissements « concernés » réalisent une démarche d'évaluation du risque chimique en général ;
- 65 % ($n = 24$) réalisent une démarche d'évaluation du risque chimique en général et spécifique au 1,3-butadiène.

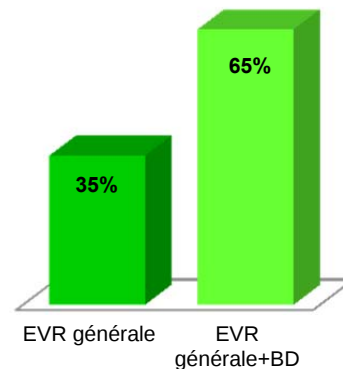


Figure14 : EVR chimique en général et spécifique au 1,3-butadiène

En application des articles R. 4121-1 et R. 4412-64 CT, les résultats de l'évaluation doivent être consignés dans le document unique d'évaluation des risques (DUER).

62 % ($n = 23$) des établissements « concernés » mettant en œuvre une démarche d'évaluation du risque chimique ont répondu à cette question.

74 % ($n = 17$) des établissements réalisant l'évaluation du risque chimique et/ou du risque lié à la manipulation/présence de 1,3-butadiène inscrivent leurs résultats dans le document unique d'évaluation des risques (DUER).

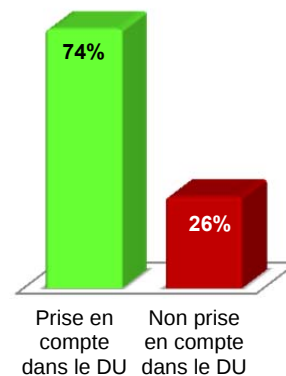


Figure 15 : Prise en compte du risque chimique dans le DUER

Selon l'article R. 4412-66 CT, lorsque l'utilisation d'un agent CMR est susceptible de conduire à une exposition, l'employeur réduit l'utilisation de cet agent, notamment en le remplaçant par une substance qui n'est pas ou est moins dangereuse. Lorsque la substitution n'est pas possible, l'employeur doit faire en sorte que l'exposition liée à l'agent soit réduite au minimum. Il doit mettre en place des mesures de prévention d'ordre technique et organisationnel.

L'employeur prend les dispositions nécessaires pour que la production et l'utilisation du 1,3-butadiène aient lieu dans un système clos (art. R. 4412-68 CT) et met en œuvre des mesures de protection collective (art. R. 4412-70 CT) ou lorsque l'exposition ne peut être évitée par des mesures de protection individuelle (EPI) (art. R. 4412-70 CT).

Les résultats des paragraphes suivants proviennent des établissements déclarant mettre en œuvre une démarche d'évaluation du risque chimique et qui ont apporté des informations sur leurs mesures de prévention. Les questions relatives aux mesures de prévention n'ont pas été posées si le répondant a répondu ne pas mettre en place une telle démarche.

8.4.2.2. Les mesures de prévention

Tous les établissements mettant en œuvre une démarche d'évaluation du risque chimique ont répondu à la question relative à l'application des mesures de prévention.

La mise en place d'un système clos est mise en œuvre dans 51 % ($n = 19$) des établissements. Pour les autres, les installations techniques ne permettent pas la mise en place d'un tel confinement.

Des moyens de protection collective sont présents dans 49 % ($n = 18$) des établissements. Dans 32 % ($n = 12$) des situations, les mesures de protection collective ne couvrent pas toutes les situations d'exposition. Pour ces deux situations, dans 90 % des cas (*respectivement* $n = 16$ et $n = 11$), les installations de protection collective font l'objet d'un contrôle et d'un entretien périodique (art. R. 4412-23 et suivants CT).

78 % ($n = 29$) des établissements ont recours aux EPI pour améliorer la protection des travailleurs. Considérant les deux catégories d'exposition confondues (expositions primaires et secondaires) les EPI mis à disposition sont : les protections oculaires (78 % ($n = 29$)), cutanées (68 % ($n = 25$)), respiratoires (62 % ($n = 23$)) et les vêtements de travail, casques, chaussures de sécurité, blouses..., de manière quasi systématique (95 % ($n = 35$)).

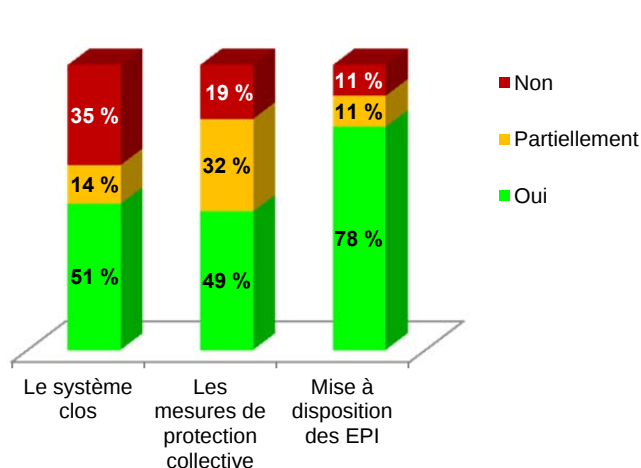


Figure 16 : La mise en place des mesures de prévention

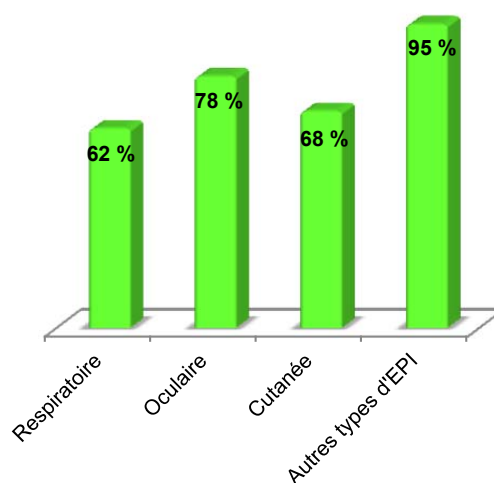


Figure 17 : Les EPI mis à disposition toute catégorie d'exposition confondue

Les visites d'établissements ont mis en avant que pour une meilleure mise à disposition des EPI, des catalogues internes répertoriant les EPI sont proposés. Ces documents permettent une maîtrise et une homogénéité du parc d'EPI. Ils sont mis à disposition des salariés par l'intermédiaire d'une procédure interne (relais « EPI », magasin, formulaire...).

8.4.2.3. Les mesures techniques et organisationnelles mises en œuvre

Parallèlement aux mesures de réduction du risque, l'employeur doit veiller aux respects d'autres mesures de prévention techniques et organisationnelles. Entre 92 % et 95 % des établissements mettant en œuvre une démarche d'évaluation du risque chimique ont répondu à la question ($n = 34$ et $n = 35$). Ces derniers ont décliné les mesures techniques et organisationnelles suivantes mises en œuvre :

- Les mesures de prévention des risques physico-chimiques du 1,3-butadiène (incendie, explosion...) (art. R. 4412-17 et R. 4412-18 CT) sont prises dans 80 % des situations ($n = 28/35$) ;
- Les mesures générales de prévention telles que la limitation de la quantité, limitation du nombre de travailleurs exposés ou susceptibles de l'être, mesures d'hygiène, application de procédures et de méthodes appropriées... (art. R. 4412-70 CT) dans 77 % des établissements ($n = 27/35$) ;
- La mise en place de système d'alarme et définition de mesures à prendre en cas d'incident ou d'accident (art. R. 4412-70 et R. 4412-83 à R. 4412-85 CT) dans 65 % ($n = 22/34$) des cas ;
- Les mesures spécifiques d'hygiène (art. R. 4412-72 et R. 4412-73 CT) dans 63 % ($n = 22/35$) des situations ;
- les mesures de prévention lors d'opérations d'entretien et de maintenance sur les installations concernées par la présence de 1,3-butadiène (art. R. 4412-75 CT) dans 62 % des cas ($n = 21/34$) ;
- Les mesures limitant l'accès aux zones de travail et signalisation (art. R. 4412-70 et R. 4412-74 CT) sont peu ou pas mises en œuvre, seulement dans 37 % des établissements ($n = 13/35$). Il a été constaté que les établissements considéraient cette mesure comme étant de faible priorité. C'est pourquoi elle était mise en œuvre après les autres mesures.

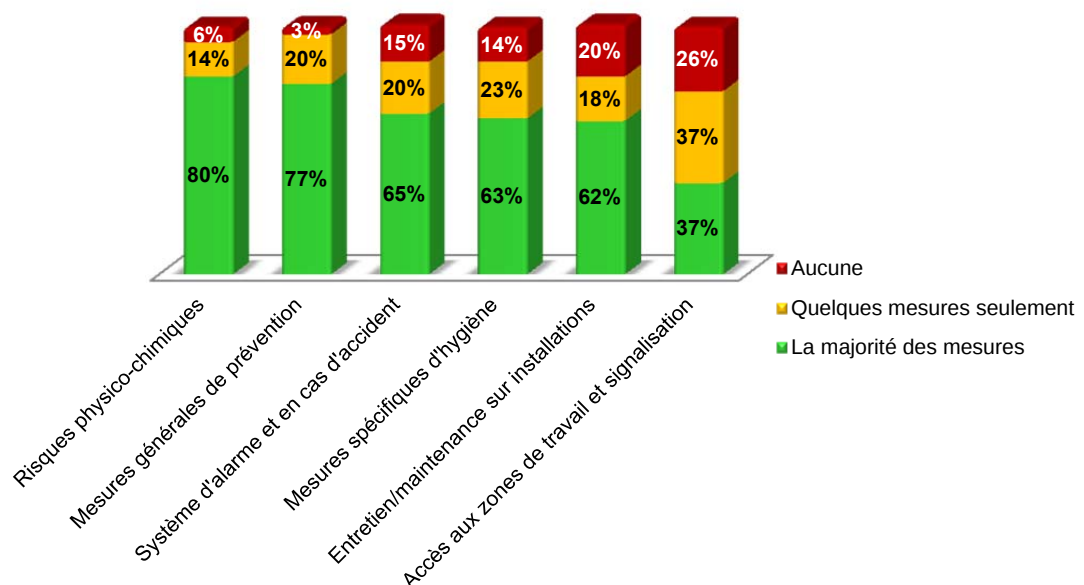


Figure 18 : Les mesures techniques et organisationnelles mises en œuvre

8.4.2.4. Formation/information, traçabilité des expositions et surveillance médicale

La formation et l'information des salariés aux risques liés à la présence d'ACD ou de CMR (cat. 1A et 1B), constituent des éléments majeurs de la prévention de la santé et de la sécurité. Ces dispositions s'appliquent dans tous les cas de présence d'ACD et d'agents CMR sur les lieux de travail, indépendamment des résultats de l'évaluation du risque chimique. L'employeur veille à ce que les travailleurs reçoivent une information régulièrement mise à jour sur les ACD et agents CMR présents au sein de l'entreprise (art. R. 4412-38, R. 4412-70 et R. 4412-86 à R. 4412-93 CT) et sur les consignes relatives au port et à l'emploi des EPI (art. R. 4323-104 et R. 4323-105 CT).

Dans le cas où des travailleurs sont exposés ou susceptibles d'être exposés à des agents CMR, tels que le 1,3-butadiène, l'employeur tient à la disposition des travailleurs, des agents de contrôle, de la CARSAT/CRAM, du médecin du travail, des MIRTMO et des membres du CHSCT, ou, à défaut, des délégués du personnel, un dossier comprenant des informations sur :

- Les activités ou procédés mettant en œuvre des agents CMR dans l'établissement ;
- Les quantités de produits contenant des agents CMR, fabriqués ou utilisés dans l'établissement ;
- Le nombre de travailleurs exposés ;
- Les mesures de prévention prises ;
- Le type d'équipements de protection à utiliser ;
- La nature, le degré et la durée d'exposition ;
- Les cas de substitution par un autre produit ou un procédé.

Par ailleurs, l'employeur tient à la disposition des agents de contrôle, de la CARSAT/CRAM et des MIRTMO les résultats du contrôle des VLEP (art. R. 4412-79 CT). Ces mêmes résultats doivent être communiqués au CHSCT ou, à défaut, aux délégués du personnel, ainsi qu'au médecin du travail.

92 % ($n = 34$) des établissements répondant mettant en œuvre une démarche d'évaluation du risque ont complété les questions relatives à la formation/information, à la traçabilité des expositions et à la surveillance médicale.

En complément de la formation générale, une formation spécifique, sur les dangers liés au 1,3-butadiène doit être organisée par le chef d'établissement pour l'ensemble des personnes intervenant sur les installations impliquant du 1,3-butadiène :

- 88 % ($n = 30$) des établissements assurent une formation générale à la sécurité. Les interventions permettent de préciser que ces formations se matérialisent sous la forme d'une formation présentée par un ou plusieurs acteurs de la prévention, par le visionnage d'un film suivi d'un questionnaire pouvant être éliminatoire pour l'accès au site.
- 38 % ($n = 13$) des établissements proposent une formation ou abordent spécifiquement les dangers et les risques liés à l'utilisation/manipulation du 1,3-butadiène. Les chapitres relatifs au 1,3-butadiène sont intégrés dans la formation générale aux produits chimiques ou font l'objet d'un document indépendant.

Auparavant, le Code du travail prévoyait des dispositions relatives à l'établissement d'une liste actualisée des travailleurs exposés aux ACD, d'une fiche d'exposition aux ACD (art. L. 4121-3-1 et D. 4121-6 CT applicables au moment de l'étude) et à la rédaction d'une attestation d'exposition aux ACD (art. R. 4412-40, R. 4412-41 et R. 4412-58 CT).

Ces dispositions ont été abrogées au 1^{er} février 2012, pour laisser place à la fiche de prévention des expositions aux facteurs de risques professionnels (dite « fiche pénibilité »), dont le remplissage a été pris en compte au moment de l'étude.

Les dispositions relatives à la traçabilité des expositions et à la surveillance médicale renforcée s'appliquent au 1,3-butadiène :

- 74 % ($n = 25$) des établissements prennent en compte l'exposition au 1,3-butadiène dans la fiche de prévention des expositions ;
- pour 62 % ($n = 21$) des établissements, les salariés sont considérés comme potentiellement exposés au 1,3-butadiène et bénéficient d'une surveillance médicale renforcée (art. R. 4624-18 CT) en raison de cette exposition, le 1,3-butadiène étant un cancérogène et un mutagène.

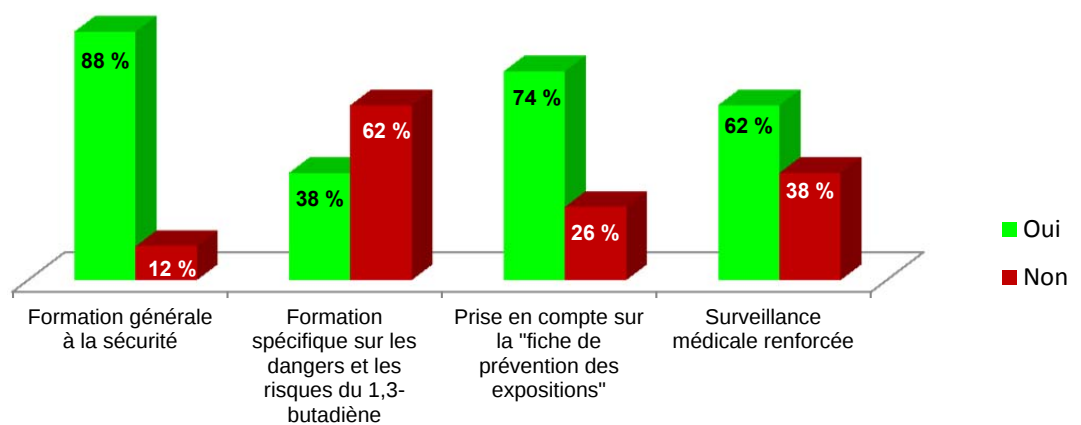


Figure 19 : Formation/information et traçabilité des expositions

8.4.2.5. L'évaluation des expositions des travailleurs

L'employeur doit effectuer régulièrement et lors de tout changement des conditions de travail, des mesures de concentrations des ACD et des agents CMR (de catégorie 1A et 1B) dans la zone de respiration des travailleurs, même s'il n'existe pas de valeurs limites réglementaires, sous réserve de l'existence de méthodes appropriées. Ces obligations de mesures concernent les ACD et les agents CMR pouvant présenter un risque pour la santé et la sécurité des travailleurs, au regard de leur présence dans l'atmosphère des lieux de travail.

Lorsqu'il existe des valeurs limites réglementaires (fixées par arrêté ou par décret), cette obligation de mesure est remplacée par une obligation de contrôle des VLEP dans les mêmes conditions.

Le 1,3-butadiène est un agent CMR ne disposant pas de VLEP française réglementaire. L'employeur doit procéder à des mesurages réguliers de l'exposition des travailleurs aux agents CMR présents dans l'atmosphère des lieux de travail. Ces mesurages ne sont pas encadrés réglementairement. Les mesures de concentration dans la zone respiratoire des travailleurs, peuvent être effectuées par l'employeur lui-même ou par un organisme extérieur, sous réserve de sa compétence technique.

Préalablement aux mesures de concentration de 1,3-butadiène, l'employeur identifie les salariés potentiellement exposés au 1,3-butadiène qui sont concernés par cette disposition.

Le tableau 51 rappelle le nombre de salariés recensés dans l'enquête comme potentiellement exposés au 1,3-butadiène ou travaillant à proximité d'une installation le mettant en œuvre (salariés internes et d'entreprises extérieures).

Tableau 51 : Nombre de salariés internes et d'entreprises extérieures potentiellement exposés au 1,3-butadiène

Sources potentielles d'exposition	Nombre de salariés internes	Nombre de salariés d'entreprises extérieures	Nombre total de salariés potentiellement exposés au 1,3-butadiène	% par rapport au nombre total de salariés
Production de 1,3-butadiène (qu'il soit isolé ou non)	639	580	1 219	15 %
Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la production de polymères)	768	450	1 218	15 %
Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec 1,3-butadiène	3 570	397	3 967	48 %
Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène :				
➤ Utilisation/manipulation de gaz de pétrole liquéfiés (GPL)	1 351	147	1 799	22 %
➤ Transport/stockage de 1,3-butadiène en tant que tel	168	133		
➤ Autres manipulations (R&D...)	NC	NC		
Total	6 483	1 707	8 203	100 %

6 483 salariés internes aux établissements et 1 707 salariés d'entreprises extérieures (EE), soit au total 8 203 salariés sont comptabilisés comme potentiellement exposés au 1,3-butadiène ou travaillant à proximité d'une installation le mettant en œuvre.

Les échanges au cours des interventions permettent d'indiquer que l'information relative au nombre de salariés d'EE n'est pas nécessairement connue des interlocuteurs.

8.4.2.6. Les mesures de concentration de 1,3-butadiène

60 % ($n = 22$) des établissements mettant en œuvre une démarche d'évaluation du risque chimique qualitative et/ou quantitative ont renseigné la partie relative aux mesures de concentration de 1,3-butadiène :

- 95 % ($n = 21$) réalisent des mesures d'exposition et 59 % ($n = 13$) réalisent des mesures de concentration en point fixe ;
- 55 % ($n = 12$) réalisent simultanément les deux types de mesures ;
- 32 % ($n = 7$) pratiquent des mesures d'indicateurs biologiques urinaires d'exposition du 1,3-butadiène ;
- Aucun établissement ne réalise de mesurages d'indicateurs biologiques sanguins du 1,3-butadiène.

Parmi les établissements réalisant des mesures d'exposition et/ou des mesures de concentration en point fixe, 68 % ($n = 15$) font appel à un organisme extérieur pour réaliser les prélèvements et les analyses du 1,3-butadiène. Les autres mettent en œuvre des procédures internes.

Dans 86 % ($n = 19$) des situations, la valeur de référence utilisée est celle proposée notamment par l'ACGIH de 2 ppm ($4,4 \text{ mg/m}^3$) sur 8 heures pour comparer leurs mesures de concentration de 1,3-butadiène.

9 % ($n = 2$) des établissements ne savent pas quelle est la valeur de référence utilisée et 5 % ($n = 1$) utilisent la valeur de référence allemande, la *Technische Richtkonzentration* (TRK) du 1,3-butadiène qui est de 5 ppm (11 mg/m^3).

La fréquence des mesures de concentration dans l'atmosphère de 1,3-butadiène varie d'un établissement à un autre :

- 64 % ($n = 14$) des établissements réalisent plus d'une campagne par an ;
- 36 % ($n = 8$) réalisent moins d'une campagne de mesures par an.

Les méthodes actuelles de prélèvements et d'analyses du 1,3-butadiène présentent des avantages mais aussi des limites, notamment des difficultés analytiques lorsque le 1,3-butadiène est en présence d'autres hydrocarbures légers ($\text{C}_3\text{-C}_4$). Des établissements visités évoquent ces difficultés dans la mesure où ils sont en présence de mélanges d'hydrocarbures légers et d'autres polluants. Certains d'entre eux s'orientent vers d'autres techniques de prélèvements et d'analyses pour pallier ce problème.

Concernant la surveillance biologique de l'exposition, outil de la traçabilité individuelle des expositions à des substances chimiques et dont la prescription relève de la compétence du médecin du travail (art. R. 4412-51 CT), 32 % des médecins du travail des établissements pratiquent le dosage des acides mercapturiques, l'acide 3,4-dihydroxybutyl mercapturique (DHBMA) et de l'acide monohydroxy-3-butényl mercapturique (MHBMA) dans les urines de fin de poste et/ou fin de semaine. Ces paramètres sont spécifiques et reflètent l'exposition de la journée (il convient de consulter la base de données « Biotox » sur www.inrs.fr) [12]. L'ACGIH a fixé un *Biological Exposure Index* (BEI) pour le DHBMA urinaire à 2,5 mg/l en fin de poste correspondant à une exposition de 2 ppm sur 8h. La commission allemande a proposé une valeur *Expositionäquivalente für krebserzeugende Arbeitsstoffe* (EKA) pour le DHBMA et le MHBMA urinaire en fin de poste ou fin d'exposition, respectivement à 2,9 mg/g de créatinine et à 80 µg/g de créatinine pour une exposition de 2 ppm sur 8h.

8.4.2.7. Les Groupes d'Exposition Similaires (GES)

92 % ($n = 34$) des établissements mettant en œuvre une démarche d'évaluation du risque chimique qualitative et/ou quantitative ont complété la question.

68 % ($n = 23$) d'entre eux constituent des Groupes d'Exposition Similaires (GES).

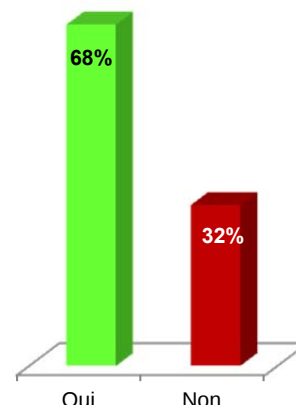


Figure 20 : Constitution de GES

Le classement des GES, décliné par ordre décroissant de niveau d'exposition, est établi à partir du jugement apporté par les entreprises pour chacun de leurs GES (cf. tableau 53), combiné à leurs mesures des concentrations.

Les niveaux moyens d'exposition des GES sont décrits dans le tableau 52.

Tableau 52 : GES par ordre décroissant de profils d'exposition

GES établis par les « concernés »	Profils d'exposition VLEP-8h
Opérateurs de production (tous secteurs confondus)	< 0,7 mg/m ³ (pic possible > 30 mg/m ³)
Opérateurs de chargement/déchargement de 1,3-butadiène	< 0,6 mg/m ³ (pic possible > 20 mg/m ³)
Opérateurs de prise d'échantillons sur lignes de production	< 0,6 mg/m ³
Opérateurs de laboratoire	< 0,4 mg/m ³
Opérateurs dans la zone de stockage	< 0,3 mg/m ³
Opérateurs de maintenance	< 0,3 mg/m ³ (pic possible > 30 mg/m ³)
Managers (responsable QHSE, technicien hygiène-industriel, donneur d'ordre maintenance...)	< 0,3 mg/m ³
Personnels administratifs (secrétaire de direction, de gestion, comptable, assistante...)	< 0,3 mg/m ³

Dans le cadre des mesures effectuées à des fins de comparaison de la VLEP-8h, généralement comparée à la valeur de 2 ppm, les expositions primaires présentent des niveaux de concentration supérieurs aux expositions secondaires et tous les profils d'exposition sont en moyenne inférieurs à 1 mg/m³.

Concernant les opérations de production, le profil d'exposition tous secteurs industriels confondus de 0,7 mg/m³, est un profil moyen. Cette estimation a été réalisée car le peu de données métrologiques apportées par les industriels ne permet pas de réaliser des profils d'exposition pour chaque opérateur de production des différentes sources d'exposition.

Par ailleurs, il faut tenir compte du seuil de quantification du 1,3-butadiène qui peut varier d'une technique d'analyse à l'autre. Les mesures réalisées au cours d'opérations de source secondaire sont souvent en dessous de ce seuil et il est difficile d'établir une valeur exacte pour les faibles expositions.

Les mesures de concentration de courtes durées, notamment lors d'opérations de production du secteur principal, d'opérations de chargements/déchargements et de maintenance présentent des expositions importantes où les concentrations mesurées peuvent être supérieures à 20 mg/m³. Par ailleurs, il est nécessaire de rester vigilant sur l'interprétation du niveau d'exposition de la maintenance car ces informations ont été très rarement apportées.

8.4.3. Les difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre de la démarche d'évaluation des risques liés à la présence de 1,3-butadiène

L'un des objectifs de cette enquête est de recueillir les difficultés que peuvent rencontrer les établissements dans la mise en œuvre de la démarche d'évaluation des risques liés à la manipulation/présence du 1,3-butadiène afin d'apporter des conseils et des propositions d'améliorations adaptés à leurs besoins.

50 % ($n = 153$) des établissements ont complété les questions relatives à leurs attentes/besoins. Par ordre décroissant, ce sont :

- Des informations complémentaires sur les dangers, les risques et la réglementation relative au 1,3-butadiène ;
- Des conseils sur des aspects techniques, tels que les prélèvements et analyses du 1,3-butadiène (air et biologique) ;
- Des conseils dans le choix des EPI puis dans une moindre mesure des EPC. Citons par exemple, le besoin de conseils dans le choix des appareils de protection respiratoire (APR), dans la mesure où les Fiches de Données de Sécurité (FDS) des fournisseurs, non homogènes, ne proposent pas le même APR ou ne le définissent pas.
- Des informations sur le risque chimique en général, par exemple : quelles sont les dispositions réglementaires à mettre en œuvre dans la perspective où une VLEP serait définie pour le 1,3-butadiène ?

D'autres problématiques sont soulevées par les établissements « concernés », par exemple :

- La mise à disposition des informations et leur fiabilité, notamment par l'intermédiaire de FDS. Par exemple, un établissement évoque que les FDS de ses fournisseurs sont incomplètes ou erronées. Ce manque d'information ou ces fausses informations altèrent la définition de mesures de prévention adéquates ou fiables ;
- Les problèmes de conception et de construction des équipements qui peuvent être en contact avec le 1,3-butadiène, par exemple, la nature de clapets de fonds des wagons-citernes transportant le 1,3-butadiène ;
- Le manque de compétence en rapport avec la sécurité, l'hygiène industrielle en interne ;
- Les risques induits par l'utilisation de bouteilles de butane/propane destinées au chauffage, à l'alimentation de chariots élévateurs... ;
- ...

9. Le traitement statistique

Le traitement statistique a été réalisé par l'intermédiaire des logiciels Sphinx et Excel. Le redressement déterminant le nombre d'établissements concernés et le nombre de salariés potentiellement exposés repose sur l'hypothèse que les « non répondants » se comportent comme des « répondants ». L'analyse des réponses apportées par les répondants est réalisée par strates :

- Secteurs d'activité ;
- Tranche d'effectifs salariés.

La détermination des résultats a été obtenue par un redressement statistique par niveaux de population :

- Concernée ;
- Répondante ;
- Interrogée ;
- Générale.

10. Synthèse et conclusions

Cette étude de filière prend en compte :

- La catégorie d'exposition primaire, ayant fait l'objet de publications [5] (production de 1,3-butadiène et utilisateurs primaires dans la fabrication de polymères) ;
- La catégorie d'exposition secondaire (manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène, utilisation/manipulation de GPL, transport/stockage de 1,3-butadiène en tant que tel et les autres manipulations (R&D...)) qui est peu documentée.

D'une manière générale, cette démarche permet de :

- Réaliser une photographie plus globale de la filière « 1,3-butadiène » en collectant auprès de ces acteurs, d'une part, des informations relatives à des données descriptives et, d'autre part, des informations relatives aux pratiques de prévention mises en œuvre par les établissements ;
- Mettre à jour les résultats issus de travaux antérieurs sur la catégorie d'exposition primaire.

L'approche, expérimentée dans cette étude, associant des interventions en entreprises à une enquête en ligne, est originale et présente des avantages et des limites.

Les interventions permettent de compléter techniquement la revue bibliographique et d'avoir des échanges enrichissants avec les interlocuteurs des différents domaines industriels. L'envoi du questionnaire par mail présente l'avantage de pouvoir être adressé à un grand nombre d'établissements, sous-entendu qu'ils disposent d'une adresse mail.

Cependant, dans cette démarche, les micros et les très petites entreprises sont peu accessibles car en moyenne, seulement 25 % d'entre-elles possèdent une adresse mail.

L'organisation des interventions reflète également cette limite. Lors de la sélection des entreprises, il était envisagé de sélectionner plusieurs établissements parmi différents secteurs en faisant varier la tranche d'effectifs salariés. Finalement, aucune μ E, ni TPE n'a été visitée. Les difficultés rencontrées concernent l'absence d'information relative au sujet, de compétences internes et de disponibilités.

La différence entre le taux de réponses des petites entreprises (μ E et TPE : 40 %) et celui des grandes entreprises (PME, ETI et GE : 60 %) peut aussi être expliquée par la recherche d'adresses mails personnalisées venant compléter le fichier d'adresses de l'INSEE afin d'optimiser la réception et le remplissage du questionnaire. Bien que représentant environ 2 % du fichier d'adresses mail (environ 250 mails), cette recherche a concerné très peu de secteurs (moins d'une dizaine) et cible des entreprises « fortement suspectées » d'être concernées par la manipulation/présence de 1,3-butadiène. Les adresses personnalisées appartiennent majoritairement à des interlocuteurs d'entreprises de moyennes et de grandes tailles. Ainsi, les entreprises de petites tailles sont donc moins représentées dans les résultats de cette étude (30 % des établissements répondants être « concernés »).

Les résultats de l'étude permettent d'attester une grande différence de sensibilité au risque « 1,3-butadiène », entre les entreprises de la catégorie des expositions primaires et les entreprises de la catégorie des expositions secondaires. Lors de l'enquête, des établissements de cette dernière catégorie ont pris contact avec le responsable de l'étude,

notamment pour avoir des explications sur le sujet de l'enquête et le mode de remplissage du questionnaire. Dans certains cas, les entreprises se considéraient comme « non concernées », mais l'étaient finalement. Il a pu être observé que les interlocuteurs manquaient d'information ou ne savaient pas où la trouver.

Les établissements de la catégorie des expositions primaires, sensibilisés au risque « 1,3-butadiène », sont déjà engagés dans une démarche d'évaluation spécifique à cette substance associant des mesures de prévention. Ces établissements disposent d'une bonne connaissance et d'une certaine maîtrise des risques liés à l'utilisation/présence de 1,3-butadiène. Pour cette catégorie d'établissements, la mise à jour d'informations, telles que les évolutions réglementaires (VLEP, Tableaux de Maladies Professionnelles...), les techniques de prélèvements/d'analyses et la promotion des échanges portant sur les évolutions techniques entre industriels et les modes de protection (collective et individuelle) sont des éléments qui leur sont utiles.

Les entreprises de la catégorie d'exposition secondaire ne disposent pas d'une même connaissance sur le 1,3-butadiène mais sont favorables à en recevoir.

Les nouveaux procédés de fabrication de 1,3-butadiène bio-sourcé sont susceptibles d'impliquer des nouveaux secteurs d'activité et des nouvelles techniques de mise en œuvre dans un avenir proche. Ces acteurs pourraient, ultérieurement, être intégrés dans les secteurs industriels à prendre en compte lors d'une mise à jour de cette enquête.

Un autre constat est réalisé par rapport aux mesures de concentrations de 1,3-butadiène :

- Les établissements qui réalisent des mesures de concentration de 1,3-butadiène, utilisent généralement la valeur de 2 ppm (4,4 mg/m³) ;
- Le nombre de mesures de concentration de 1,3-butadiène recueilli est faible, pouvant s'expliquer par les limites des méthodes actuelles de prélèvements et d'analyses du 1,3-butadiène ;
- L'absence ou les rares quantifications des niveaux d'exposition au sein des entreprises impliquées dans la transformation de caoutchouc, notamment au cours des procédés thermiques, ne permettent pas, actuellement, de statuer sur la présence ou l'absence de 1,3-butadiène.

Le développement de nouvelles méthodes de prélèvements et d'analyses du 1,3-butadiène, permettrait :

- D'enrichir les profils d'exposition des établissements de la catégorie des expositions primaires ;
- De statuer sur les niveaux d'exposition dans les entreprises impliquées dans la transformation de caoutchouc et plus généralement des entreprises de la catégorie des expositions secondaires.

Par ailleurs, dans le cadre de l'établissement prochain d'une VLEP pour le 1,3-butadiène, il sera nécessaire, aux établissements effectuant des mesurages, de reconsidérer les conditions de prélèvements et d'analyses ainsi que l'interprétation des résultats qui devront être actualisés afin de proposer des mesures correctives et préventives en adéquation avec cette nouvelle VLEP.

Ces résultats ont été obtenus par l'envoi d'un questionnaire et par des interventions en entreprises de toutes tranches d'effectifs salariés (21 % de µE, 22 % de TPE, 53 % de PME, 3 % d'ETI et 2 % de GE).

A l'issue de l'étude, 10 408 questionnaires ont été envoyés et 9 interventions en entreprises ont été réalisées. 1 913 questionnaires ont été complétés et 305 établissements ont répondu être « concernés » par la manipulation/présence de 1,3-butadiène.

Si le taux de réponse de l'enquête de 18 % ($n = 1\,913$) est satisfaisant, il reste minime si l'on tient compte des établissements répondant être « concernés » (3 % ($n = 305$)). Ce résultat peut s'expliquer par le fait, qu'à défaut d'être sensibilisés au « 1,3-butadiène », les établissements se considéraient comme « non concernés » alors qu'ils étaient susceptibles de l'être. En examinant les secteurs industriels des établissements qui ont répondu être « non concernés » par l'enquête :

- 37 % ($n = 601$) des établissements sont susceptibles de manufacturer des produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène ;
- Et 54 % ($n = 865$) des établissements appartiennent à d'autres secteurs potentiellement exposant au 1,3-butadiène.

Ces deux types d'établissements représentent plus de 90 % ($n = 1\,466$) des établissements de la catégorie des expositions secondaires et se considéraient comme étant « non concernés ».

Le taux de réponse des établissements « concernés » de 3 % ($n = 305$) peut aussi s'expliquer par le fait que le questionnaire a été considéré comme trop long à remplir et a sollicité trop d'informations. Le questionnaire comprend 61 questions principales, sans compter les sous questions, dont certaines sont très techniques. Le temps à accorder et les investigations nécessaires au remplissage du questionnaire ont pu faire renoncer certains établissements à participer à l'enquête.

L'un des objectifs de l'étude est d'identifier les secteurs industriels impliqués par la manipulation/présence de 1,3-butadiène. Une liste de secteurs d'activité associés aux sources d'exposition au 1,3-butadiène a été dressée à partir des recherches bibliographiques et de l'exploitation des bases de données. Cette liste est considérée comme prédictive, les secteurs d'activité ayant été déterminé *a priori*. D'une part, très peu de secteurs industriels étaient définis par un code NAF, d'autre part, des équivalences entre les codes des secteurs d'activités étrangers et le code français (NAF rév. 2, 2008) ont été proposées, certains pouvant être erronés.

Selon les catégories d'exposition et les sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène, les secteurs définis *a priori* ont été comparés aux secteurs d'activité des établissements qui ont répondu au questionnaire (tableau 53).

Tableau 53 : Comparaison entre les secteurs d'activité définis *a priori* et les secteurs d'activité répondus par les industriels, selon les sources d'exposition potentielles

Catégories d'exposition	Sources d'exposition potentielles	Secteurs d'activité définis <i>a priori</i>	Secteurs d'activité des établissements ayant répondu au questionnaire
Expositions primaires	Production de 1,3-butadiène, isolé ou non	1920Z – 2011Z – 2014Z	2014Z – 2016Z – 2059Z
	Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la production de polymères)	2013B – 2016Z – 2017Z	1393Z – 2011Z – 2014Z 2017Z – 2059Z – 2221Z 2229A – 2511Z – 3832Z 4941A – 7219Z
Expositions secondaires	Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène	1393Z – 1520Z – 2030Z 2051Z – 2052Z – 2211Z 2219Z – 2221Z – 2222Z 2223Z – 2229A – 2229B 2790Z – 3030Z – 3299Z	1520Z – 2016Z – 2030Z 2042Z – 2052Z – 2059Z 2211Z – 2219Z – 2221Z 2222Z – 2223Z – 2229A 2229B – 2511Z – 2790Z 2910Z – 2932Z – 3030Z 3299Z – 4520A – 7219Z
	Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène : ➤ Utilisation/manipulation de gaz de pétrole liquéfiés (GPL) ➤ Transport/stockage de 1,3-butadiène en tant que tel ➤ Autres manipulations (R&D...)	1712Z – 1723Z – 2020Z 2041Z – 2042Z – 2059Z 2120Z – 2511Z – 2529Z 2910Z – 2932Z – 4520A 4520B – 4671Z – 4941A 5210A – 5221Z – 7219Z	1393Z – 1520Z – 1712Z 1812Z – 1920Z – 2011Z 2013B – 2014Z – 2016Z 2030Z – 2041Z – 2042Z 2052Z – 2059Z – 2120Z 2219Z – 2221Z – 2222Z 2223Z – 2229A – 2229B 2511Z – 2512Z – 2529Z 2790Z – 2932Z – 3030Z 3311Z – 3832Z – 4520A 4671Z – 4675Z – 4941A 5210A – 7219Z

Le tableau 54 simplifie la lecture et regroupe, par catégories d'exposition primaires et secondaires, les secteurs définis *a priori* et les secteurs d'activité des établissements ayant répondu être « concernés » par la manipulation/présence de 1,3-butadiène. Les secteurs d'activité communs entre ceux ayant été définis *a priori* et ceux des établissements ayant répondu au questionnaire sont identifiés en rouge.

Tableau 54 : Comparaison entre les secteurs définis *a priori* et les secteurs d'activités des établissements ayant répondu être « concernés », selon les catégories d'exposition

Catégories d'exposition	Secteurs d'activité <i>a priori</i>	Secteurs d'activité répondus par les établissements « concernés »
Expositions primaires	1920Z – 2011Z – 2014Z 2013B – 2016Z – 2017Z	2014Z – 2011Z – 2016Z 2059Z – 1393Z – 2014Z 2017Z – 2059Z – 2221Z 2229A – 2511Z – 3832Z 4941A – 7219Z
Expositions secondaires	1393Z – 1520Z – 1712Z 1723Z – 2020Z – 2030Z 2041Z – 2042Z – 2051Z 2052Z – 2059Z – 2120Z 2211Z – 2219Z – 2221Z 2222Z – 2223Z – 2229A 2229B – 2511Z – 2529Z 2790Z – 2910Z – 2932Z 3030Z – 3299Z – 4520A 4520B – 4671Z – 4941A 5210A – 5221Z – 7219Z	1393Z – 1520Z – 1712Z 1812Z – 1920Z – 2013B 2011Z – 2014Z – 2016Z 2030Z – 2041Z – 2042Z 2052Z – 2059Z – 2120Z 2211Z – 2219Z – 2221Z 2222Z – 2223Z – 2229A 2229B – 2511Z – 2512Z 2529Z – 2790Z – 2910Z 2932Z – 3030Z – 3311Z 3832Z – 3299Z – 4520A 4671Z – 4675Z – 4941A 5210A – 7219Z

Il est constaté que :

- Pour les différentes sources d'exposition potentielle au 1,3-butadiène, plusieurs secteurs déterminés *a priori* coïncident avec les secteurs d'activité des établissements ayant répondu être concernés par la manipulation/présence de 1,3-butadiène ;
- De nombreux secteurs sont associés aux sources d'exposition potentielles « Manufacture de produits en plastique et en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène » et « Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène ». Ces deux sources d'exposition correspondent à la catégorie des expositions secondaires ;
- De nouveaux secteurs ont été identifiés lors de l'exploitation des résultats. Par exemple, le secteur 3832Z : Récupération de déchets triés ou le secteur 4675Z : Commerce de gros (commerce interentreprises) de produits chimiques, correspondant à des corrections apportées par les industriels. Ces corrections sont probablement dues à la modification de l'activité principale de l'établissement induisant la modification du code NAF ou une erreur dans le fichier de référence ;
- Des secteurs industriels qui ont été définis *a priori* et qui ont été associés à une seule source d'exposition potentielle, sont, à l'issue des résultats, associés à plusieurs sources d'exposition potentielles. Par exemple, le secteur 2059Z : Fabrication

d'autres produits chimiques n.c.a., avait été associé à la seule source d'exposition potentielle « Autres sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène ». Au regard des résultats, ce secteur est d'une part, associé à cette source d'exposition potentielle et d'autre part, à d'autres sources d'exposition potentielles : « Production de 1,3-butadiène, isolé ou non » et « Utilisation de 1,3-butadiène (notamment dans la production de polymères) ».

La difficulté réside dans la définition des secteurs d'activité pour une catégorie d'exposition ou une source d'exposition potentielle au 1,3-butadiène dans la mesure où un secteur d'activité est associé à une ou plusieurs sources d'exposition. Certains secteurs d'activité définis *a priori* peuvent être confirmés par les réponses apportées par les établissements ayant répondu à l'enquête. D'autres secteurs d'activité sont impliqués par plusieurs sources d'exposition potentielles au 1,3-butadiène.

Les résultats de l'enquête permettent d'estimer à 8 203 le nombre total de salariés potentiellement exposés au 1,3-butadiène ou de travailler dans une zone de travail où il est mis en œuvre. Cependant, ce nombre peut être considéré comme sous-estimé, car d'une part, tous les établissements n'ont pas indiqué le nombre de salariés (internes ou d'EE) susceptibles d'être exposés dans le questionnaire. D'autre part, il a été observé au cours des interventions que le nombre de salariés d'EE est méconnu par certains industriels.

En conclusion, les résultats de l'étude de filière sont rédigés ci-dessous.

Le taux de retour de l'enquête (visites + questionnaires) est de 18 % ($n = 1\,913$). Le redressement des réponses a été effectué sur le principe selon lequel les non-répondants se comportaient comme les répondants. Après redressement statistique, il est estimé que 1 100 à 2 000 établissements sont concernés par la manipulation/présence de 1,3-butadiène représentant 13 000 à 140 000 salariés potentiellement exposés au 1,3-butadiène ou travaillant à proximité d'installations mettant en œuvre du 1,3-butadiène.

Seuls 18 % ($n = 37$) des établissements concernés réalisent une démarche d'évaluation du risque chimique (EVRch), 65 % ($n = 24$) de ces derniers prennent en compte le risque chimique lié à la manipulation/présence de 1,3-butadiène (risque « butadiène »). 74 % ($n = 17$) mettant en œuvre une démarche EVRch et/ou du risque « butadiène » consignent le résultat de celle-ci dans le document unique d'évaluation des risques (DUER).

Alors que la démarche de prévention préconise de privilégier la mise en œuvre d'un système clos et l'utilisation d'équipements de protection collective, seule la moitié ($n = 19$ et $n = 18$) des établissements déclare avoir recours à ces mesures de prévention. 78 % ($n = 29$) des répondants affirment mettre à disposition des EPI. 90 % ($n = 16$ et $n = 11$) des établissements disposant d'équipements de protection collective, les contrôlent et les entretiennent périodiquement.

Dans 14 % des situations, aucune mesure de prévention technique ou organisationnelle n'est mise en œuvre par les établissements dans le cadre d'une démarche d'EVRch. Certaines entreprises ne mettent en place que quelques mesures. Les deux tiers restants déclinent par ordre de priorité décroissante les mesures suivantes :

- Mesures de prévention découlant des propriétés physico-chimiques du 1,3-butadiène (incendie/explosion...);
- Mesures générales de prévention telles que la limitation de la quantité de cet agent ou du nombre de travailleurs exposés ou susceptibles de l'être, les mesures d'hygiène appropriées, l'application de procédures et de méthodes appropriées... ;

- Mise en place de systèmes d'alarme et définition de mesures à prendre en cas d'indicateur ou d'accident ;
- Mesures spécifiques d'hygiène ;
- Mesures de prévention lors d'opérations d'entretien et de maintenance sur les installations concernées par la présence de 1,3-butadiène ;
- Mesures limitant l'accès aux zones de travail et signalisation.

Pour les établissements avec des expositions primaires, les EPI, tels que les protections oculaires, cutanées, respiratoires, ainsi que les vêtements de travail, casques, chaussures de sécurité, blouses sont proposés de manière systématique. Concernant les entreprises des expositions secondaires, les EPI sont proposés de manière hétérogène : protections respiratoires (56 %), cutanées (63 %), oculaires (81 %) et vêtements de travail, casques, chaussures ... (93 %). Dans ces établissements les EPI proposés sont utilisés notamment pour prévenir davantage les risques liés à la manufacture/manipulation de produits en plastique ou en caoutchouc fabriqués avec du 1,3-butadiène que les risques liés à l'utilisation/manipulation de 1,3-butadiène en tant que tel.

Une formation générale à la sécurité est assurée pour les salariés internes et les sous-traitants dans 88 % ($n = 30$) des situations. Seulement 38 % ($n = 13$) des établissements forment les travailleurs aux dangers et aux risques liés à la manipulation de 1,3-butadiène. 74 % des établissements prennent en compte l'exposition au 1,3-butadiène dans la fiche de prévention des expositions (disposition prise en compte au moment de l'étude).

La constitution des GES, c'est-à-dire d'ensembles de travailleurs exposés aux mêmes substances et réalisant les mêmes tâches dans les mêmes conditions, est réalisée dans 68 % ($n = 23$) des établissements.

Parmi l'ensemble des mesures de concentration de 1,3-butadiène effectuées par les établissements ($n = 46$) :

- 46 % ($n = 21$) sont des mesures d'exposition individuelle dans l'air ;
- 28 % ($n = 13$) sont des mesures de concentration en point fixe (ne pouvant pas être utilisées à des fins de comparaison à une VLEP) ;
- 26 % ($n = 12$) sont les deux types de mesures.

68 % ($n = 15$) des établissements font réaliser leurs prélèvements et leurs analyses par des organismes extérieurs. Les autres mettent en œuvre des procédures internes. Environ deux-tiers des établissements réalisent plus d'une campagne par an.

86 % ($n = 19$) des établissements utilisent la valeur équivalente à la VLEP-8 h de 2 ppm ($4,4 \text{ mg/m}^3$), proposée notamment par l'ACGIH, comme référence pour comparer les mesures de concentration de 1,3-butadiène.

Dans le cadre des mesures effectuées à des fins de comparaison de la VLEP-8h, les expositions primaires arborent des niveaux de concentration supérieurs aux expositions secondaires et tous les profils d'exposition sont en moyenne inférieurs à 1 mg/m^3 .

Concernant la surveillance biologique de l'exposition, 32 % ($n = 7$) des médecins du travail des établissements pratiquent le dosage des métabolites du 1,3-butadiène, les acides mercapturiques (DHBMA et MHBMA) dans les urines de fin de poste et/ou fin de semaine. Aucun médecin ne réalise le mesurage d'indicateurs sanguins.

Finalement cette étude permet d'indiquer que :

- Les expositions primaires représentent 6 % ($n = 19$) des établissements et 30 % ($n = 2\,437$) des salariés potentiellement exposés. Les salariés de ces établissements ont une bonne connaissance et une certaine maîtrise des risques et présentent des probabilités d'exposition *a priori* les plus élevées compte tenu des conditions de mise en œuvre du 1,3-butadiène ;
- Les expositions secondaires représentent 94 % ($n = 286$) des établissements et 70 % ($n = 5\,766$) des salariés. Ces derniers ne disposent pas ou peu d'informations relatives aux risques liés à la présence de 1,3-butadiène au sein de leur établissement. Ces secteurs présentent des probabilités d'exposition *a priori* les plus faibles compte tenu des situations de travail (manipulation de produits polymérisés, faible quantité de 1,3-butadiène présent/mis en œuvre...). A l'inverse, si l'évaluation du risque « 1,3-butadiène » est mal ou non réalisé, il peut y avoir des situations à risque non mises en évidence et ainsi non maîtrisées.

L'exploitation des données et la présentation de ces résultats a pu être possible par l'implication et la contribution de plusieurs industriels, d'organisations professionnelles et de collègues interne à l'INRS.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ministère du travail - Plan Santé au Travail 2005-2009. Paris, Ministère du travail, de la solidarité et de la fonction publique, février 2005 (consulté le 13 mars 2013). 80 p.
<http://www.travail-emploi-sante.gouv.fr/IMG/pdf/PST.pdf>
- [2] SCOEL – Risk assessment for 1,3-butadiene. Scientific Committee on Occupational Exposure Limits, Février 2007, 13 p. SCOEL/SUM/75.
- [3] ANSES – Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel – Le 1,3-butadiène. Maisons-Alfort, Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, Avril 2011, 82 p.
- [4] LAUWERYS R. – Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Paris, Masson, 4^e édition, 2000, pp. 734-736.
- [5] EUROPEAN CHEMICALS BUREAU - Institute for Health and Human Protection – Existing Substances - 1st Priority List - European Union Risk Assessment Report: 1,3-butadiene - Luxembourg, European Chemicals Bureau, 2002, Vol. 20.
<http://echa.europa.eu/documents/10162/1f512549-5bf8-49a8-ba51-1cf67dc07b72>
- [6] R. VINCENT - Inventaires des agents chimiques CMR utilisés en France en 2005. Paris, Hygiène et Sécurité du Travail (INRS), 2006, pp. 83-96, PR 26.
- [7] Règlement (CE) N° 1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006. Paris, Journal officiel de l'Union européenne, décembre 2008, 353 p.
- [8] IARC – Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. 1,3-Butadiene, Ethylene Oxide and Vinyl Halides (Vinyl Floride, Vinyl Chloride and Vinyl Bromide). Lyon, International Agency for Research on Cancer, 2008, 184 p. Vol. 97.
- [9] National Toxicology Program, Department of Health and Human Services – Report on Carcinogens, Thirteenth Edition - 1,3-butadiene, National Toxicology Program 2014 October, 3 p.
<https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/content/profiles/butadiene.pdf>.
- [10] ACGIH - TLVs® and BEIs® based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological exposure indices. Cincinnati, Ohio, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 2007.
http://www.crios.be/Butadiene/specific_classification/ACGIH.htm
- [11] NIOSH – Pocket Guide to chemical Hazards – 1,3-butadiène. National Institute for Occupational Safety and Health, 2015 Feb (Consulté le 10/09/2015).
<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0067.html>

[12] INRS – Fiche toxicologique – 1,3-butadiène. Paris, Institut National de recherche et de sécurité, 2012, 9 p. FT 241.

<http://www.inrs.fr/publications/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%20241>

[13] ATSDR – Toxicological profile for 1,3-butadiene. Etats-Unis: U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Septembre 2012, 190 p.

[14] Règlement (CE) N°1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission. Luxembourg, Journal officiel de l'Union européenne, décembre 2006, 849 p.

http://reach-info.ineris.fr/sites/reach-info.gesreg.fr/files/pdf_v1/text7039.pdf

[15] BOND, J.A., DAHL A.R., HENDERSON R.F., DUTCHER J.S., MAUDERLY J.L., BIRNBAUM L.S. - Species differences in the disposition of inhaled butadiene. Toxicology and Applied Pharmacology, 1986, 84 (3), 617-627.

[16] DAHL A.R., SUN J.D., BIRNBAUM L.S., BOND J.A., GRIFFITH W.C.Jr., MAUDERLY J.L. et al. - Toxicokinetics of inhaled 1,3-butadiene in monkeys: comparison to toxicokinetics in rats and mice. Toxicology and Applied Pharmacology, 1991, 110 (1), pp. 9-19.

[17] BOND, J.A., DAHL A.R., HENDERSON R.F., BIRNBAUM L.S. – Species differences in the distribution of inhaled butadiene in tissues. American Industrial Hygiene Association journal, 1987, 48 (10), pp. 867-872.

[18] SEATON M.J., FOLLANSBEE M.H. BOND J.A. - Oxidation of 1,2-epoxy-3-butene to 1,2:3,4-diepoxymutane by cDNA-expressed human cytochromes P450 2E1 and 3A4 and human, mouse and rat liver microsomes. Carcinogenesis, 1995 Oct., 16 (10), pp. 2287-2293.

[19] KRAUSE R.J. ELFFARRA A.A. - Oxidation of Butadiene Monoxide to *meso*- and (±)-Diepoxymutane by cDNA-Expressed Human Cytochrome P450s and by Mouse, Rat, and Human Liver Microsomes: Evidence for Preferential Hydration of *meso*-Diepoxymutane in Rat and Human Liver Microsomes. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1997 Jan 15, 337 (2), pp. 176- 184.

[20] KIRMAN C.R., ALBERTINI R.J., SWEENEY L.M., GARGAS M.L. – 1,3-Butadiene: I. Review of metabolism and the implications to human health risk assessment. . Critical Reviews in Toxicology, 2010, 40 (S1), pp. 1-11.

- [21] THORNTON-MAINNING J.R., DAHL A.R., BETCHOLD W.E., GRIFFITH W.C.Jr., HENDERSON R.F. – Disposition of butadiene monoepoxide and butadiene diepoxide in various tissues of rats and mice following a low-level inhalation exposure to 1,3-butadiene. *Carcinogenesis*, 1995, 16 (8), pp. 1723-1731.
- [22] THORNTON-MAINNING J.R., DAHL A.R., BETCHOLD W.E., GRIFFITH W.C.Jr., PEI L., HENDERSON R.F. – Gender differences in the metabolism of 1,3-butadiene in Sprague-Dawley rats following a low level inhalation exposure. *Carcinogenesis*, 1995, 16 (11), pp. 2875-2878.
- [23] ELFARRA A.A., SHARER J.E. DUESCHER R.J. – Synthesis and characterization of N-acetyl-L-cysteine S-conjugates of butadiene monoxide and their detection and quantitation in urine of rats and mice given butadiene monoxide. *Chemical Research in Toxicology*, 1995, 8, pp. 68-76.
- [24] INERIS – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – 1,3-butadiène. Verneuil en Halatte, L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risque, septembre 2011, 54 p.
<http://www.ineris.fr/rapports-d%C3%A9tude/toxicologie-et-environnement/fiches-de-donn%C3%A9es-toxicologiques-et-environnementales-d#stheme-1921>
- [25] CHECKOWAY H., WILLIAMS T.M. – A hematology survey of workers at a styrene-butadiene synthetic rubber manufacturing plant. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1982 Mar., 43 (3), pp. 164-169.
- [26] TSAI S.P., AHMED F.S., RANDELL J.D., WENDT J.K., DONNELLY R.P. - A hematology surveillance study of petrochemical workers exposed to 1,3 butadiene. *Journal on Occupational and Environmental Hygiene*, 2005, 2, pp. 508-515.
- [27] HAYES R.B., ZHANG L., SWENBERG J.A., YIN S.-N., XI L., WIENCKE J. et al. – Markers for carcinogenicity among butadiene-polymer workers in china. *Chemico-Biological Interactions*, 2001, 136-136, pp. 455-464.
- [28] IARC – Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. 1,3-Butadiene. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 2012, 29 p. Vol 100 F.
- [29] ALBERTINI R.J., CARSON M.L., KIRMAN C.R., GARGAS M.L. – 1,3-butadiene : II. Genotoxicity profile. *Critical Reviews in toxicology*, 2010, 40 (S1), pp. 12-73.
- [30] Règlement (CE) N° 1272/2008 du Parlement Européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) N° 1907/2006. Luxembourg, Journal Officiel de l'Union Européenne, décembre 2008, 1 355 p.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:FR:PDF>

[31] IFA – GESTIS - International limit values for chemical agents (Occupational exposure limits, OELs). Allemagne, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, consulté le 10/10/15.

<http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Internationale-Grenzwerte-f%C3%BCr-chemische-Substanzen-limit-values-for-chemical-agents/index-2.jsp>

[32] DEGEN G.H., NIES E. - Luftgrenzwerte für krebserzeugende Arbeitsstoffe – aus der Arbeit des AK CM im AGS (Occupational exposure limit values for carcinogens – The German Hazardous Substances Committee's Working Group "AK CM"). Gefahrstoffe – Reinhalt, 2008, 68 (7/8), pp. 299-302.

http://www.dguv.de/medien/ifa/en/pub/grl/pdf/2012_013.pdf

[33] THE DUTCH EXPERT COMMITTEE ON OCCUPATIONAL SAFETY (DECOS) – 1,3-Butadiene Health-based calculated occupational cancer risk values. The Hague (Netherlands), The Health Council of the Netherlands, 2013 May 31, N°3012/08, 124 p.

http://www.gezondheidsraad.nl/sites/default/files/201208_Butadiene_0.pdf

[34] CHENG H., SATHIAKUMAR N., GRAFF J., MATTHEWS R., DELZELL E. - 1,3-Butadiene and leukemia among synthetic rubber industry workers: exposure-response relationships. Chemico Biological Interactions, 2007, 166, pp. 15-24.

[35] INRS – Base de données Biotox – 1,3-butadiène. Paris, Institut National de recherche et de sécurité, consulté le 12/10/2015.

<http://www.inrs.fr/publications/bdd/biotox.html>

[36] Deutsche Forschungsgemeinschaft – List of MAK and BAT Values 2015. Etats-Unis, Wiley Online Library, 2015, consulté le 12/10/15, 9 p (pp. 242-250).

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527695539.ch13/pdf>

[37] ACGIH - TLVs® and BEIs® based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological exposure indices. Cincinnati, Ohio, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 2015.

https://www.acgih.org/forms/store/ProductFormPublic/search?action=1&Product_productNumber=0115

[38] INRS – Les maladies professionnelles - Guide d'accès aux tableaux du régime général et du régime agricole de la Sécurité sociale. Paris, Institut National de recherche et de sécurité, mai 2012 (consulté le 12/10/2015), 360 p., ED 835.

<http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20835>

[39] CIRCULAIRE DRT n°12 du 24 mai 2006 relative aux règles générales de prévention du risque chimique et aux règles particulières à prendre contre les risques d'exposition aux agents cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction. Paris, Bureau de la protection de la santé en milieu de travail, 2006 (consulté le 09/04/2015), 58 p, DRT 12.

http://www.travailler-mieux.gouv.fr/IMG/pdf/circulaire_risque_chimique_et_CM - _publication.pdf

- [40] ARPE H.J., WEISSERMEL K. – Chimie organique industrielle, 3^{ème} édition. Tournai (Belgique), De Boeck, juin 2000 (consulté le 05/05/15), 453 p.
https://books.google.fr/books?id=DISBp51c5owC&pg=PA456&lpg=PA456&dq=chimie+organique+industrielle+arpe&source=bl&ots=vkGZZcwflR&sig=ICtpmLdz50cQMQN_F_BDfCENSk8&hl=fr&sa=X&ved=0CDwQ6AEwBWoVChMlrHWH9b2yAIVg4UaCh31Qw1x#v=onepage&q=chimie%20organique%20industrielle%20arpe&f=false
- [41] WHITE W.C. – Butadiene production process overview. Chemico-biological Interaction, 2007, 166 (1-3), 10-14
- [42] AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL'S OLEFINS PANEL BUTADIENE PRODUCT STEWARDSHIP TASK GROUP (TASK GROUP) - Butadiene - Product Stewardship Guidance Manual. United States, American Chemistry Council, 2010 Apr. (consulté le 7/11/2014).
<http://www.americanchemistry.com/ProductsTechnology/Olefins/Butadiene-Product-Stewardship-Guidance-Manual.pdf>
- [43] VIGNES J.L. - Vapocraquage des hydrocarbures. Société Chimique de France (Internet). Novembre 2013 (consulté le 7/11/2014).
<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>
- [44] PETROCHEMICALS EUROPE (Internet). Belgique, Petrochemicals Europe (consulté le 26/10/15).
<http://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/facts-and-figures/crackers-capacities.html>
- [45] VIGNES J.L. – Pétrole, carburants. Société Chimique de France (Internet). Août 2015 (consulté le 26/10/2015).
<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>
- [46] TOCQUE E., TRAVERS C. – Pétrole. Technique de l'ingénieur, 10 janvier 2010, 24 p. BE 8 520.
- [47] IFP Energies Nouvelles (Internet). Rueil-Malmaison, IFP Energies Nouvelles, (consulté le 07/11/2014).
<http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Les-sources-d-energie/Le-petrole>
- [48] UFIP (Internet) – Paris, Union Française des Industries Pétrolières, (consulté le 26/10/2015).
<http://www.ufip.fr/petrole/chiffres-cles>
- [49] PETROCHEMICALS EUROPE (Internet). Belgique, Petrochemicals Europe (consulté le 26/10/15).
<http://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/facts-and-figures/capacity-and-production-data.html>
- [50] INSEE – Mesurer pour comprendre. Paris, Institut national de la statistique et des études économiques, (consulté le 31/04/2014).
<http://www.bdm.insee.fr/bdm2/index.action>

[51] Notes Explicatives de la Nomenclature Combinée de l'Union Européenne (2015/C 076/01) - Publication faite en vertu de l'article 9 paragraphe 1 du règlement (CEE) no 2658/87 du Conseil du 23 juillet 1987 relatif à la nomenclature tarifaire et statistique et au tarif douanier commun (1). Luxembourg, Journal Officiel de l'Union Européenne, mars 2015, 388 p.

http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=OJ:JOC_2015_076_R_0001&from=FRA

[52] INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS - Worldwide Rubber Statistics 2015. Houston, Texas, Roxanna B. Petrovic, 2015 (consulté le 26/10/2015), 90 p.

<http://iisrpstore.stores.yahoo.net/worrubstat20.html>

[53] INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS - The Synthetic Rubber Manual 19th Edition. Houston, Texas, Sue Flynn, 2015, (consulté le 26/10/2015), 270 p.

<http://iisrpstore.stores.yahoo.net/synrubman14e1.html>

[54] INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS - Butadiene Popcorn Polymer Resource Book. Houston, Texas, CD, (consulté le 26/10/2015).

<http://iisrpstore.stores.yahoo.net/butpoppolres.html>

[55] IHS CHEMICAL - World Analysis – Butadiene 2015 Edition. Paris, HIS, 2014 Nov. (consulté le 26/10/2015), 110 p.

<https://www.ihs.com/products/world-petro-chemical-analysis-butadiene.html>

[56] MILLER L.M. – Investigation of Selected Potential Environmental Contaminants : Butadiene and its Oligomers. Edition 1978. Washington, Office of Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency, 1978 Dec, 194 p.

[57] BUCHANAN S.K. – Locating and estimating air emissions from sources of 1,3-butadiene. North Carolina, U.S. Environmental Protection Agency, 1989 Dec. 165 p.

[58] WIKIPEDIA – Styrène-butadiène. Wikipédia (Internet). Octobre 2015 (consulté le 26/10/2015).

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Styr%C3%A8ne-butadi%C3%A8ne>

[59] Dupuis E. – Encres pour photocopieurs et imprimantes : généralités. Saran : APST, 4.

[60] WIKIPEDIA – Papier. Wikipédia (Internet), octobre 2015 (consulté le 26/10/2015)

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Papier>

[61] Commission Européenne - Document de référence sur les meilleures techniques disponibles - Industrie textile. Paris, Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, juillet 2003, (consulté le 31/04/2014), 738 p.

http://ied.ineris.fr/sites/default/files/files/txt_bref_0703_VF_1.pdf

[62] MATWeb - Total Finaprene® 411 Styrene-Butadiene TPE Copolymer (Internet). 2015 (consulté le 24/04/2014).

<http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=d9f848bf299045e68dea4971522c0ecb>

- [63] TECHNIQUES DE L'INGENIEUR – Polystyrène choc (PSC). Techniques de l'Ingénieur (Internet). 11 avril 2012 (consulté le 24/10/2015), Réf. 0690.
<http://www.techniques-ingenieur.fr/fiche-pratique/materiaux-th11/abc-plastiques-dt50/polystyrene-choc-psc-elaboration-et-proprietes-0690/>
- [64] VIGNES J.L. – Polystyrène. Société Chimique de France (Internet). Novembre 2013 (consulté le 26/10/2015)
<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>
- [65] TRELLEBORG – Feuille caoutchouc nitrile – NBR. Feuille en caoutchouc (Internet), juillet 2014 (consulté le 24/10/2015).
<http://www.trelleborg.com/fr/Elastomer-Laminates/Feuille-en-caoutchouc/Nitrile/>
- [66] WIKIPEDIA – Néoprène. Wikipédia (Internet), septembre 2015 (consulté le 26/10/2015)
<https://fr.wikipedia.org/wiki/N%C3%A9opr%C3%A8ne>
- [67] ALLARD C. – Evaluation du risque sanitaire lié à une installation industrielle type émettrice de 1,3-butadiène – Risque cancérogène et risque pour la reproduction. Rennes : Ecole Nationale de la Santé Publique, 2000, 66 p.
- [68] CHAUVEL A., LEFEBVRE G., CASTEX L. – Procédés de pétrochimie. Editions Technip. Paris, Institut Français du pétrole, 1971, 429 p.
- [69] JANNEL J.C. – Polyesters insaturés UP. Technique de l'ingénieur, 1992, 17 p. AM 3 445.
- [70] BEHR A. MIAO Q. - Selective rhodium catalysed synthesis of *trans*-1,4-hexadiene in polyethylene glycol 1000–water solvent systems. Green Chemistry, 2005 May 20, 7, pp. 617-620.
- [71] AMMANNATI E., FOSCH S., GUARNA F. - PROCESS FOR PRODUCING ETHYLIDENE NORBORNENE. Registre Européen des brevets, 15 juin 2011, EP2331487 A1 (Brevet).
- [72] JAGESSAR R.C., HINGREE J. – The Diels Alder reaction, a useful synthetic methodology. Guadeloupe: Caribbean Academy of Sciences, 2006, 72.
- [73] IARC - Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Occupational Exposures to Mists and Vapours from Strong Inorganic Acids; and Other Industrial Chemicals. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 1992, 54, pp. 237-285 (p. 241)
- [74] EPA – 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (Dichlone). Pesticide Registration Standard. Washington DC : Office of Pesticides and Toxic Substances – Environmental Protection Agency, 1981 Jan., 123 p.
- [75] IWASAKI T., NISHITANI T., OHTANI A., INAMASU M. - Butadiene derivatives, their preparation and use as an antithrombotic agent. Registre Européen des brevets, 3 juin 1998, EP0563798 (Brevet)

[76] SNCP - SYNDICAT NATIONAL DU CAOUTCHOUC ET DES POLYMERES (Internet). Vitry sur Seine, SNCP, (consulté le 21/10/2015).
<http://www.lecaoutchouc.fr/>

[77] SCF – SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE (Internet). Paris, Société Chimique de France, (consulté le 12/03/2015).
<http://www.societechimiquedefrance.fr/>

[78] GUIBET J.C., MONTAGNE X. – Carburants liquides – Essences et carburants pour moteurs à allumage commandé. Paris : Techniques de l'Ingénieur, avril 2011, 14 p. BE 8 544.

[79] Comité Français du butane et du Propane – Usages domestiques (Internet). Puteaux, Comité Français du butane et du Propane, (consulté le 27/04/2015).
<http://www.cfbp.fr/usages-domestiques/usages-domestiques-interieurs-n228>

[80] NF EN 589+A1 - Carburants pour automobiles - GPL - Exigences et méthodes d'essai. Paris, AFNOR, juin 2012

[81] Comité Français du butane et du Propane – Chiffres-clés (Internet). Puteaux, Comité Français du butane et du Propane, (consulté le 27/04/2015).
<http://www.cfbp.fr/cfbp-filiere-gpl/chiffres-cles-n250>

[82] CADOU S. – Produits chimiques cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction – Classification réglementaire. Aide-mémoire technique, ED 976, 2012, 91 p.

[83] MENARD A. - Signalisation de santé et de sécurité au travail – Réglementation. Paris : Institut National de Recherche et de Sécurité, 2005, 68p. ED 777.

[84] NF EN 1089-3 - Bouteilles à gaz transportables - Identification de la bouteille à gaz (GPL exclu) - Partie 3 code couleur. Paris, AFNOR, septembre 2011, 20 p.

[85] SAINT-ELOI J.P. – Transport de matières dangereuses. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 10 octobre 2011, 11 p., AG 8 170v2.

[86] Arrêté du 29 mai 2009 relatif aux transports de marchandises dangereuses par voies terrestres (dit « arrêté TMD »). Journal Officiel, 29 mai 2009, 86 p.

[87] Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route - ADR en vigueur le 1er janvier 2015. Nations Unies, 2015.
<http://www.unece.org/fr/trans/danger/publi/adr/adr2015/15contentsf.html>

[88] Convention relative aux transports internationaux ferroviaires (COTIF) Appendice C – Règlement concernant le transport international ferroviaire des marchandises dangereuses (RID). Organisation intergouvernementale pour les transports internationaux ferroviaires, mai 2015, 1 055 p.
http://www.otif.org/fileadmin/user_upload/otif_verlinkte_files/07_veroeff/99_geschuetzt/RID_2015_f/RID%202015%20F.pdf

[89] Accord européen relatif au transport des marchandises dangereuses par voies de navigation intérieures (ADN) (en vigueur le 1er janvier 2015). Nations Unies, 2014.
http://www.unece.org/trans/danger/publi/adn/adn2015/15files_e.html

- [90] Arrêté du 18 juillet 2000 réglementant le transport et la manutention des matières dangereuses dans les ports maritimes. Journal officiel, n°209 du 9 septembre 2000, p. 14151 <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000584966&dateTexte=20151106>
- [91] WIKIPEDIA – Pipeline (transport par canalisation) (Internet), septembre 2015 (consulté le 26/10/2015) https://fr.wikipedia.org/wiki/Pipeline_%28transport_par_canalisation%29
- [92] Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) – Liste des substances d'intérêts prioritaires - Rapport d'évaluation – 1,3-butadiène. Canada : Environnement Canada – Santé Canada, mai 2000, 110 p.
- [93] ANSES – Les infrastructures routières (Internet). Maisons-Alfort, Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, (consulté le 24/10/2014). <https://www.anses.fr/fr/content/les-infrastructures-routi%C3%A8res>
- [94] VINCENT R., KAUPPINEN T., TOIKKANEN J., PEDERSEN D., YOUNG R., KOGEVINAS M. - CAREX. Système international d'information sur l'exposition professionnelle aux agents cancérogènes en Europe. Résultats des estimations pour la France pendant les années 1990-1993. – Hygiène Sécurité au Travail, 1999, 176 (3^{ème} trimestre), pp. 48-90. ND 2113.
- [95] SORSA M., PELTONEN K., ANDERSON D., DEMOPOULOS N.A., NEUMANN H.G., OSTERMAN-GOLKAR S. - Assessment of environmental and occupational exposures to butadiene as a model for risk estimation of petrochemical emissions. Mutagenesis, 1996 Jan., 11 (1), pp. 9-17.
- [96] ANTTINEN-KLEMETTI T., VAARANRINTA R., MUTANEN P., PELTONEN K. - Personal exposure to 1,3-butadiene in a petrochemical plant, assessed by use of diffusive samplers. International Archives of Occupational and Environmental Health, 2004, 77, pp. 288-292.
- [97] FUSTINONI S., SOLEO L., WARHOLM M., BEGEMANN P., RANNUG A., NEUMANN H.G. et al. - Influence of metabolic genotypes on biomarkers of exposure to 1,3-butadiene in humans. Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention, 2002 Oct. 11, pp. 1082-1090.
- [98] FUSTINONI S., PERBELLINI L., SOLEO L., MANNO M., FOÀ V. - Biological monitoring in occupational exposure to low levels of 1,3-butadiene. Toxicology Letters, 2004, 149, pp. 353-360.
- [99] MENGLONG X., LIN A., HUAN Y., WENBIN L., LEI S., XUE H. et al. - Chromosomal damage and polymorphisms of metabolic genes among 1, 3-butadiene-exposed workers in a matched study in China. Mutagenesis, 2012, 27 (4), pp. 415-421.
- [100] FAJEN J.M., ROBERTS D.R., UNGERS L.J., KRISHNAN E.R. - Occupational exposure of workers to 1,3-butadiene. Environmental Health Perspectives, 1990, 86, pp. 11-18.

- [101] SATHIAKUMAR N., DELZELL E., CHENG H., LYNCH J., SPARKS W., MACALUSO M. - Validation of 1,3-butadiene exposure estimates for workers at a synthetic rubber plant. *Chemico-Biological Interactions*, 2007, 166, pp. 29-43.
- [102] ANTTINEN-KLEMETTI T., VAARANRINTA R., MUTANEN P., PELTONEN K. - Inhalation exposure to 1,3-butadiene and styrene in styrene-butadiene copolymer production. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2006, 209, pp. 151-158
- [103] ABDEL-RAHMAN S.Z., AMMENHEUSER M.M., WARD J;B. Jr. - Human sensitivity to 1,3-butadiene: role of microsomal epoxide hydrolase polymorphisms. *Carcinogenesis*, 2001, 22 (3), pp. 415-423.
- [104] HAYES R.B., ZHANG L., SWENBERG J.A., YIN S.N., Xi L., WIENCKE J;, et al. - Markers for carcinogenicity among butadiene-polymer workers in China. *Chemico-Biological Interactions*, 2001, 135-135, pp. 455-464.
- [105] ALBERTINI R.J., SRAM R;J., VACEK P.M., LYNCH J., ROSSNER P., NICKLAS J.A., et al. - Molecular epidemiological studies in 1,3-butadiene exposed Czech workers: female-male comparisons. *Chemico-Biological Interactions*, 2007, 166, pp. 63-77.
- [106] SANGARAJU D., VILLALTA P., GOGGIN M., AGUNSOYE M.O., CAMPBELL C., TRETYAKOVA N. - Capillary HPLC-accurate mass MS/MS quantitation of N7-(2,3,4-trihydroxybut-1-yl)-guanine adducts of 1,3-butadiene in human leukocyte DNA. *Chemical Research in Toxicology*, 2013, 26 (10), pp. 1486-1497.
- [107] ROPERT, C.P., Jr - Health Hazard Evaluation Determination, Goodyear Tire and Rubber Company, Gadsden, AL. Cincinnati, OH : National Institute for Occupational Safety and Health, 1976, Report No. 74-120-260, in IARC – Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. 1,3-Butadiene, Ethylene Oxide and Vinyl Halides (Vinyl Fluoride, Vinyl Chloride and Vinyl Bromide). Lyon, International Agency for Research on Cancer, 2008, 184 p. Vol. 97.
- [108] BURROUGHS, G.E. - Health Hazard Evaluation Determination, Piper Aircraft Corporation, Vero Beach, FL. Cincinnati, OH : National Institute for Occupational Safety and Health, 1979, Report No. 78-110-585 in IARC – Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. 1,3-Butadiene, Ethylene Oxide and Vinyl Halides (Vinyl Fluoride, Vinyl Chloride and Vinyl Bromide). Lyon, International Agency for Research on Cancer, 2008, 184 p. Vol. 97.
- [109] Rubber Manufacturers' Association - Requests for Information Regarding 1,3-butadiene. Washington DC, 1984, in IARC – Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. 1,3-Butadiene, Ethylene Oxide and Vinyl Halides (Vinyl Fluoride, Vinyl Chloride and Vinyl Bromide). Lyon, International Agency for Research on Cancer, 2008, 184 p. Vol. 97.
- [110] JACA Corp. Draft Final Report - Preliminary Economic Analysis of the Proposed Revision to the Standard for 1,3-Butadiene : Phase II. Fort Washington, PA, 1987 in IARC – Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. 1,3-Butadiene, Ethylene Oxide and Vinyl Halides (Vinyl Fluoride, Vinyl Chloride and Vinyl Bromide). Lyon, International Agency for Research on Cancer, 2008, 184 p. Vol. 97.

- [111] TESCHKE K., OLSHAN A.F., DANIELS J.L., ROOS A.J., PARKS C.G., SCHULTZ M., et al. - Occupational exposure assessment in case control studies: opportunities for improvement. *Occupational and Environmental Medicine*, 2002, 59, pp. 575-594.
- [112] Environnement Canada, 1994 - Underground garage air quality assessment program, rapport 94-29 de la Division des émissions des sources mobiles (DESM). Préparé par la Direction générale du développement technologique, Environnement Canada, pour S. Lamy.
- [113] BARREFORS G. - Air pollutants in road tunnels, *Science of the Total Environment*, 1996, 189/190, pp. 431-435 in *Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) – Liste des substances d'intérêts prioritaires - Rapport d'évaluation – 1,3-butadiène*. Canada : Environnement Canada – Santé Canada, mai 2000, 110 p.
- [114] WILSON, A.L., COLOME S.D. et TIAN Y. - Air toxics micro environmental exposure and monitoring study. Final Report, préparé pour South Coast Air Quality Management District, El Monte (Calif.) et l'U.S. Environmental Protection Agency par Integrated Environmental Services, Irvine (Calif.), 1991 in *Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) – Liste des substances d'intérêts prioritaires - Rapport d'évaluation – 1,3-butadiène*. Canada : Environnement Canada – Santé Canada, mai 2000, 110 p.
- [115] HEIKKILA, P., RIALA, R., HAMEILA, M., NYKYRI, E., PFAFFLI, P. - Occupational exposure to bitumen during road paving. *American Industrial Hygiene Association*, 2002, 63 (2), pp. 156-165.
- [116] ARAYASIRI M., MAHIDOL C., NAVASUMRIT P., AUTRUP H., RUCHIRAWAT M. - Biomonitoring of benzene and 1,3-butadiene exposure and early biological effects in traffic policemen. *Science of the Total environment*, 2010, 408 (20), pp. 4855-4862.

ANNEXE I : Article paru dans la revue « Références en santé au travail » pour solliciter la participation des établissements à la recherche

Caractérisation des situations d'exposition au 1,3-butadiène

Le 1,3-butadiène est un gaz, produit lors de la fabrication d'éthylène et utilisé en synthèse organique, dans la fabrication de caoutchoucs, de résines, d'émulsions latex et du néoprène. Il est également contenu sous forme de traces/d'impuretés notamment dans le butane et les gaz de pétrole liquéfiés (GPL).

Les sources d'expositions professionnelles peuvent être observées au cours de :

- la production ;
- l'utilisation en tant que matière première (caoutchoucs synthétiques, intermédiaires de fabrication) ;
- la manufacture de polymères en contenant ;
- le transport et le stockage du 1,3 butadiène ou des produits en contenant à l'état de trace ou d'impureté.

Objectifs de l'étude

- Confirmer la présence de 1,3-butadiène dans des secteurs d'activités préalablement identifiés par la bibliographie.
- Apporter de la connaissance sur la mise en œuvre du 1,3-butadiène : données générales (origine, quantité produite/consommée...), les modalités de travail et de fonctionnement.
- Estimer qualitativement les actions de prévention mises en œuvre pour prévenir les risques liés à la présence de 1,3-butadiène dans les établissements concernés.

Protocole

- L'INRS réalise des interventions dans les établissements des secteurs industriels identifiés pour recueillir des informations nécessaires à l'étude. Un questionnaire est envoyé préalablement à la visite. Les échanges ont lieu au cours d'une réunion de travail et une visite des locaux permet de découvrir l'activité de l'établissement et d'observer les situations réelles de travail. Un rapport est ensuite rédigé et adressé aux acteurs de la prévention impliqués.

Les données générales du 1,3-butadiène (production, consommation...), l'observation des situations et des modalités de travail et le bilan des actions en matière d'évaluation actuellement mises en place permettent de faire état de la mise en œuvre du 1,3-butadiène au niveau national et d'avoir une meilleure connaissance des risques associés à son utilisation.

Secteurs recherchés

Pour réaliser ses interventions, l'INRS recherche activement des entreprises volontaires issues des secteurs de :

- la production de 1,3-butadiène,
- son utilisation pour la production de caoutchoucs (polybutadiène (PB), styrène-butadiène (SBR), nitrile-butadiène (NBR) et autres), d'adiponitrile, de latex styrène-butadiène, de néoprène (CR), de résines acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS),
- la synthèse d'autres produits chimiques (peintures, colles...),
- la manufacture de polymères ou de produits contenant du 1,3-butadiène,
- l'utilisation/manipulation de butane et/ou de gaz de pétrole liquéfiés (GPL).

Responsable d'étude à contacter :

Sarah Burzoni

Tél : 03.83.50.85.60

sarah.burzoni@inrs.fr

Département Métrologie des polluants

INRS, 1 rue du Morvan, CS60027

54519 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

ANNEXE II : Protocole d'intervention afin de préparer les échanges lors des visites d'établissements.



Institut National de Recherche et de Sécurité

DEPARTEMENT METROLOGIE DES POLLUANTS

Caractérisation du Risque Chimique

1 rue du Morvan, CS 60027 - 54519 VANDOEUVRE LES NANCY Cedex, France
Tél. 03.83.50.20.00 – Fax 03.83.50.20.60

Préparation de l'intervention

Le 1,3-butadiène, point sur les connaissances actuelles en
milieu de travail et évaluation de l'exposition
2012 - 2014

Etablissement : XXX
XXX
XXX
XXX
Contact : Y

Protocole d'intervention n°XX
Version 2 du 18 février 2013

Rédigé par Sarah BURZONI
INRS – 1 rue du Morvan – CS 60027 – 54519 VANDOEUVRE-LES-NANCY
Tél : 03.83.50.85.60 – Mail : sarah.burzoni@inrs.fr

Diffusion extérieure : Y



I. Objectifs de l'étude

L'identification, l'analyse et le classement des risques, dans le cadre d'une démarche d'évaluation du risque, permettent de définir des actions de prévention les plus appropriées. Cette étude se focalise sur la connaissance des pratiques liées à la mise en œuvre du 1,3-butadiène et sur les modalités d'évaluation du risque lié à sa présence en milieu de travail. En effet pour cet agent chimique les situations à risques au niveau national sont peu documentées. L'étude sur le 1,3-butadiène, développée par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), a pour objectifs de faire un état des lieux de la présence de cet agent dans les secteurs industriels et d'estimer ce qui est mis en pratique en matière d'évaluation du risque lié à l'exposition professionnelle dans les établissements concernés. L'étude des conditions d'expositions et le bilan des actions en matière d'évaluation actuellement mises en place, permettront d'avoir une meilleure connaissance et maîtrise des risques et de proposer des dispositions appropriées pour préserver la santé et la sécurité et améliorer les conditions de travail.

II. Méthodologie

Après avoir réalisé la première étape de l'étude qui vise à effectuer des recherches, notamment bibliographiques, pour établir un bilan des connaissances sur le 1,3-butadiène (BD) et recenser les secteurs d'activités dans lesquels il est impliqué, la deuxième étape consiste à réaliser des visites dans quelques entreprises et à envoyer des questionnaires à d'autres entreprises appartenant aux secteurs industriels préalablement identifiés pour évaluer la prise en compte des expositions au BD en milieu professionnel.

III. Intervention

La visite de votre établissement se déroulera les X et Y juin 2013 et s'articulera en 2 phases :

- Le mercredi 6 mars : une réunion de 2 ou 3 heures sera organisée le matin pour discuter et échanger sur les informations que je sollicite dans ce protocole et pour collecter des documents que vous pourrez me mettre à disposition. Le reste de la journée me permettra de prendre connaissance de vos documents et de travailler sur les données transmises ;
- Le jeudi 7 mars, en fonction des besoins, une réunion préalable à la visite pourra être organisée pour discuter et approfondir certains points relevés dans vos documents. Ensuite, une visite de votre établissement et des ateliers concernés sera réalisée pour illustrer vos données et pour mieux comprendre votre activité. Une réunion de clôture finalisera cette intervention.

IV. Présentation du document

Ce guide décline un certain nombre de points qui vont me permettre de connaître au mieux votre prise en compte des expositions professionnelles au BD au sein de votre établissement. Pour être exhaustive, les points abordés sont nombreux mais hiérarchisés avec une priorité forte repérée avec une police en « gras ».

V. Informations complémentaires

Les documents ci-dessous en rapport avec l'évaluation du risque au 1,3-butadiène sont susceptibles de m'apporter des informations complémentaires. Afin de préparer mon intervention et si cela est envisageable, serait-il possible de m'en faire parvenir un exemplaire avant notre rencontre ou de les tenir à ma disposition lors de ma visite.

- Organigramme ou présentation du personnel impliqué dans la prévention du risque chimique et notamment du BD ;
- Plan de l'établissement/ateliers ou présentation des ateliers concernés par la présence de BD ;
- Etude de dangers en rapport avec les dangers du BD ;
- Extraction du Document Unique d'Évaluation du Risque où le risque BD est inscrit ;
- Rapports d'intervention (CARSAT, laboratoires externes, ...) en rapport avec le BD ;
- Fiches de données de sécurité/fiches techniques des produits contenant du BD ;
- Trame (ou document vierge) de la liste des salariés exposés au BD ;
- Trame (ou document vierge) d'une « fiche individuelle d'exposition » ou « fiche de prévention des expositions » du personnel exposés au BD ;
- Trame, exemplaire ou document vierge d'une notice au poste de travail des situations de travail ou des postes de travail exposants les salariés au BD ;
- Cartographie des mesures de BD ;
- Procédures de gestion des EPI mis à dispositions aux salariées pour prévenir les expositions au BD ;
- Références des EPI mis à dispositions aux salariées pour prévenir les expositions au BD ;
- Support de formation/d'information en rapport avec le BD.

J'envisage, avec votre accord, de prendre des photographies au sein de votre établissement. Dans cette démarche, il existe deux autorisations pour l'utilisation de l'image, pour une personne morale et pour une personne physique. Ces clichés permettraient d'une part d'illustrer les interventions (remise en mémoire) et d'autre part d'être intégrés dans le cadre d'actions d'information, de sensibilisation et/ou de formation pour la prévention des risques professionnels. Tous les clichés seront présentés aux différents interlocuteurs pour accord.

A l'issue de la visite, je vous recontacterai si nécessaire pour tout complément d'information ou pour validation des données collectées.

Pour cette étude, l'ensemble des informations recueillies pour toutes les entreprises questionnées sera traité anonymement et seuls les résultats exploités statistiquement feront l'objet d'une diffusion.

VI. Les informations/données

Tout d'abord, il est nécessaire de faire un état des lieux de votre activité, notamment d'identifier vos procédés de travail où le BD est potentiellement présent. Puis, à partir des principes généraux de prévention, rappelés ci-dessous, je souhaiterais connaître votre approche quant aux expositions professionnelles, savoir comment vous prenez en compte le risque lié à la présence potentielle de BD et comprendre comment vous le gérez.

Rappel des principes généraux de prévention :

- Eviter les risques, si possible en les supprimant ;
- Evaluer les risques qui ne peuvent pas être évités ;
- Combattre les risques à la source ;
- Adapter le travail à l'homme et tenir compte de l'évolution de la technique ;
- Remplacer ce qui est dangereux par ce qui ne l'est pas ou qui l'est moins (principe de substitution) ;
- Réduire le risque en privilégiant les mesures de protection collective aux mesures de protection individuelle et en mettant en place des mesures générales de prévention ;
- Assurer l'information et la formation des salariés.

L'état des lieux de votre activité et votre approche quant aux expositions professionnelles liées à la présence de BD sont étudiés en développant les points suivants :

- Mettre à jour les données générales et administratives de votre établissement ;
- Etablir un bilan sur le(s) produit(s) susceptible(s) de contenir du BD, notamment le butane (son origine, son utilisation, les quantités impliquées, ...) ;
- Prendre connaissance et comprendre vos modalités de travail et de fonctionnement (les procédés de fabrication, les installations, les salariés, ...) ;
- Connaître les mesures générales de prévention mises en place ;
- Connaître vos modalités de travail avec le butane ;
- Savoir comment vous prenez en compte le risque lié à la présence de 1,3-butadiène et comment vous le gérez.

A. Les données de l'entreprise

Pour compléter les données administratives de votre établissement (secteur d'activité, noms des interlocuteurs, ...), merci de préciser :

- 1- L'effectif de votre établissement ;
- 2- Depuis combien de temps vous utilisez du butane.

B. Les données générales sur le 1,3-butadiène

- 3- La provenance du butane ;
- 4- La forme physique du butane utilisé (liquide, gaz) ;
- 5- Les utilisations du butane ;
- 6- La quantité annuelle de butane utilisée ;
- 7- Les quantités du(es) produit(s) fini(s) ;
- 8- Les domaines d'activité rattachés à l'utilisation du butane et ses usages.

C. Les installations

9- Quelles installations sont impliquées dans l'utilisation du butane et leur nombre ;

10- Leur principe de fonctionnement ;

11- Les capacités annuelles de production des installations impliquées dans l'utilisation du butane ;

12- Selon les schémas simplifiés présentés ci-dessous, quel est le type de procédé pour chaque installation impliquant l'utilisation du butane ?

Dispersif	Ouvert	Clos mais ouvert régulièrement	Clos en permanence
			
Exemples : Peinture au pistolet, ponçage, meulage, vidage manuel de sacs, de seaux... Soudure à l'arc... Nettoyages manuels au chiffon, utilisation de machines d'usinage portatives (scies, rabots, défonceuses...)	Exemples : Conduite de réacteurs, malaxeurs ouverts, peinture à la brosse, au pinceau, poste de conditionnement, (fûts, bidons...), conduite et surveillance de machines d'impression...	Exemples : Réacteur fermé avec chargements réguliers d'agents chimiques, prise d'échantillons... Machine à dégraisser en phase liquide ou vapeur	Exemple : Réacteur chimique.

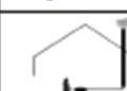
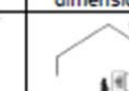
INRS – ND 2233

13- A partir des propositions suivantes, quelle est votre fréquence d'utilisation du butane ?

Occasionnelle	Fréquente	Permanente
< 1 mois/an	de 1 à 5 mois/an	> 5 mois/an

Les mesures de prévention spécifiques aux installations :

14- Pour chaque installation de travail impliquant l'utilisation ou la présence de butane, quels sont les moyens de protection collective mis en place selon les propositions suivantes :

	Absence de ventilation mécanique		Eloignement du salarié par rapport à la source d'émission		Présence d'une ventilation générale mécanique	
						
Hotte	Fente d'aspiration	Table aspirante	Aspiration intégrée à l'outil	Cabine ventilée de petites dimensions	Cabine horizontale	Cabine verticale
						
		Capotage enveloppant Exemple : sorbonne de laboratoire				
						

INRS - ND 2233

15- L'entretien des installations et des appareils de protection collective est-il effectué régulièrement en consignait les résultats des vérifications ?

D. Le personnel

16- Le nombre de personnes potentiellement exposées au butane, c'est-à-dire tout salarié manipulant directement du butane ou travaillant dans un atelier ou une zone de travail où est mis en œuvre le butane sans préjuger du niveau d'exposition réel (maintenance comprise) ;

17- Le nombre de personnes affectées aux différentes installations ;

18- Leur métier/fonction ;

19- Leurs activités/tâches de travail ;

20- Le type de journée de travail des salariés (posté, journée) ;

21- Si vous sous-traitez en totalité ou en partie la maintenance, quel(s) est(sont) votre(vos) sous-traitant(s) et combien de personnes extérieures interviennent sur votre site ?

Les mesures de prévention spécifiques au personnel :

22- Le type d'Équipements de Protection Individuelle (EPI) mis à disposition des salariés quand ils sont exposés au butane et leurs références :

- Respiratoires, selon les propositions présentées dans le tableau suivant :

Appareils filtrants		Appareils isolants				
A ventilation libre	A ventilation assistée	Non autonome		Autonome		
Pièces faciales	Demi-masque ou masque complet + ventilateur motorisé + filtre(s)	A l'air libre	A adduction d'air	A air comprimé	A oxygène comprimé	A génération d'oxygène
Demi-masque ou masque complet + filtre(s)	Casque ou capote ou écran facial ou combinaison + ventilateur motorisé + filtre(s)	Sans assistance	A la demande	A la demande	A la demande	
		A assistance manuelle	A débit continu	A la demande à la pression positive	A débit continu	
		A assistance motorisée	A la demande à la pression positive		A la demande à la pression positive	

INRS - ED 6106

Les références des équipements respiratoires peuvent être indiquées sur l'emballage et/ou sur le matériel. Par exemple le marquage de la pièce filtrante se trouve sur le masque et comporte notamment le marquage CE, l'indication de la classe d'efficacité, (FFP1, FFP2, FFP3), la référence à la norme EN 149 avec l'année de publication, l'indication de la réutilisation ou non (R ou NR) et le nom du fabricant.

- Oculaires (lunettes à branches et coques latérales, sur-lunettes, lunettes masques, écrans faciaux) ;
- Cutanés : gants jetables, réutilisables (latex, nitrile, néoprène, polychlorure de vinyle (PVC), alcool polyvinyle (PVA), butyle, ...), vêtements de protection (blouse, combinaison) ;
- Autres EPI (casque, chaussures, ...).



- 23- L'entretien des EPI et des vêtements de travail est-il assuré ?
- 24- Existe-t-il une procédure de gestion des EPI (gestion des stocks, facilité de renouvellement, désignation d'une personne en charge des vérifications périodiques, ...) ?
- 25- Une formation et une information sur le butane ou sur le BD mises à jour sont-elles dispensées aux salariés exposés ou susceptibles de l'être ?
- 26- Etablissez-vous et affichez-vous une notice pour tous les postes de travail exposant ou susceptibles d'exposer au butane ou au BD ?
- 27- Mettez-vous à disposition des travailleurs les fiches de données de sécurité (FDS) du butane et des produits en contenant ?

E. Mesures générales de prévention

Vos mesures générales de prévention sont exploitées à travers les questions suivantes :

- 28- Évaluez-vous les risques liés à l'utilisation du butane ? Si oui, depuis combien de temps ?
- 29- Évaluez-vous les risques liés à la présence potentielle de BD ? Si oui, depuis combien de temps ?
- 30- Cette évaluation fait-elle suite à une raison particulière ?
- 31- Avez-vous inscrit les risques liés à la présence potentielle de BD dans le Document Unique d'Évaluation des Risques (DUE) ?
- 32- Développez-vous des méthodes de réduction des risques par rapport à la présence potentielle de BD (réduction du nombre de travailleurs exposés, réduction de la durée/intensité du travail, gestion des déchets, stockage, évacuation) ?
- 33- Existe-t-il des procédures d'urgence relatives au risque lié à la présence potentielle de BD, notamment lors de renversement et/ou de projection ?
- 34- Existe-t-il des mesures d'hygiène particulières (par exemple : interdiction de manger, boire sur les lieux de travail) ?
- 35- Limitez-vous l'accès et/ou signalez-vous les zones de travail où le BD est potentiellement présent ?

F. Évaluation de l'exposition des travailleurs et plan(s) d'action(s) suite aux mesures d'exposition

Le mesurage des concentrations de BD peut être un indicateur de l'exposition professionnelle.

- 36- Des mesures de 1,3-butadiène sont-elles réalisées [mesures atmosphériques (ambulatoire, d'ambiance), mesures biologiques] ?
- 37- Quelle(s) est(sont) la(es) valeur(s) limite(s) que vous utilisez comme référence pour comparer et interpréter les résultats issus des prélèvements atmosphériques et/ou biologiques ?
- 38- Quels sont les objectifs de ces mesures (évaluation du risque, contrôles, suivi des expositions, ...) ?
- 39- Établissez-vous une stratégie de prélèvement, notamment dans le choix des postes, des profils d'exposition, du nombre de prélèvements ?
- 40- Établissez-vous des Groupes d'Exposition Homogènes (GEH) ? Si oui, lesquels ?
- 41- Quels sont les niveaux d'exposition de vos GEH ?
- 42- Quelles sont les situations de travail ou les tâches les plus exposantes ?
- 43- Renouvelez-vous vos mesures ? Si oui, à quelle fréquence ?
- 44- Réalisez-vous vous-même les prélèvements et les analyses ou les sous-traitez-vous à un organisme extérieur ?
- 45- Si vous sous-traitez les prélèvements et les analyses, à quel organisme extérieur faites-vous appel ?
- 46- Comment exploitez-vous ces résultats ? Par exemple, établissez-vous des cartographies représentant les mesures de concentrations de BD atmosphériques ?



47- Les résultats issus des prélèvements atmosphériques et/ou biologiques, ont-ils engendrés des évolutions quant à la gestion du travail, l'organisation, la mise en place d'équipements de protection collective, individuelle ?

G. Traçabilité des expositions

Quelles sont les dispositions que vous mettez en place pour assurer la traçabilité des expositions qui s'appliquent à l'égard des travailleurs susceptibles d'être exposés au BD et le devenir de ces mesures ?

48- Avez-vous une liste des salariés exposés ?

49- Rédigez-vous une « fiche individuelle d'exposition » ou une « fiche de prévention des expositions » pour tous les salariés exposés figurant sur la liste ?

50- Rédigez-vous et transmettez-vous une attestation d'exposition à tout salarié à son départ de l'établissement, quel que soit le motif ?

H. Doléances de l'entreprise

Avez-vous des besoins d'ordre général ou spécifique quant à la problématique du risque lié à la présence de 1,3-butadiène dans le butane. Par exemple, des informations complémentaires sur les dangers/risques du BD ou une aide complémentaire pour assurer une démarche d'évaluation du risque au BD en adéquation avec votre activité.

51- Rencontrez-vous ou avez-vous rencontré des difficultés lors de la mise en œuvre de votre démarche d'évaluation du risque lié à la présence de BD ? Si oui, lesquelles ?

52- Avez-vous besoin d'informations complémentaires ou avez-vous des attentes particulières (par exemple, des données sur les dangers/risques du BD, des conseils dans le choix d'EPI, ...) ? Si oui, lesquelles ?

53- Sous quelle(s) forme(s) aimeriez vous trouver ces informations (articles scientifiques, articles techniques, brochures, plaquettes d'informations, formations, ...) ?

ANNEXE III : Thèmes abordés dans le questionnaire, sous objectifs et exemples de questions

Thèmes du questionnaire	Sous-objectifs	Exemples de questions
Information de l'établissement	S'assurer des renseignements relatifs à l'établissement Connaître la taille de l'établissement en termes de salariés	<i>Si le nom de l'établissement est erroné, le rectifier ci-dessous</i> <i>En 2013, quelle a été la tranche d'effectif salarié de votre établissement ?</i>
Identification du secteur d'appartenance de l'établissement	Identifier un ou plusieurs secteurs d'activité concernés par l'établissement	<i>En 2013, au titre de quels secteurs d'activité votre établissement a été concerné ?</i>
Données descriptives correspondantes à chaque secteur	Connaître les procédés de fabrication, d'utilisation, de mise en œuvre du 1,3-butadiène ou de ses dérivés Obtenir une estimation de quantités impliquées Estimer le nombre des salariés potentiellement exposés	<i>Depuis quelle année produisez-vous du butadiène ?</i> <i>En 2013, quel a été la quantité de 1,3-butadiène produite ?</i> <i>En 2013, combien de salariés (CDI, CDD, temps plein/partiel, intérimaires...) ont travaillé à la production de 1,3-butadiène ?</i>
Gestion du risque : démarche d'évaluation mise en œuvre	Déterminer quelle est la démarche d'évaluation des risques chimiques mise en application au sein de l'établissement	<i>Quelle démarche d'évaluation des risques liés à l'utilisation ou à la présence de 1,3-butadiène en tant que tel ou contenu dans des produits (butane ou GPL-butane) avez-vous mise en œuvre au sein de votre établissement ?</i> ☐ Evaluation qualitative ou semi-quantitative ☐ Evaluation quantitative ☐ Aucune
Les mesures de prévention	Connaître, pour chacune des catégories de mesures de prévention, celles qui sont mises en œuvre et les estimer	<i>La mise en place d'un confinement technique, tel qu'un système clos</i> <i>La mise en place d'installations et de moyens de protection collective (EPC)</i> <i>La mise à disposition d'équipements de protection individuelle (EPI)</i> ☐ Oui ☐ Partiellement ☐ Non
Les équipements de protection individuelle (EPI)	Déterminer quels sont les EPI mis à disposition des salariés Savoir si les EPI sont entretenus	<i>Quel est le type de protections respiratoires ?</i> <i>Quels est le type des protections oculaires ?</i> <i>Quel est le type de protections cutanées ?</i>
Les mesures techniques et organisationnelles	Connaître pour chacune des catégories de mesures techniques et organisationnelles, celles qui sont mises en œuvre et de les estimer	<i>Mesures générales de prévention</i> <i>Mesures de prévention des risques physico-chimiques</i> <i>Mesures spécifiques d'hygiène...</i> ☐ La majorité des mesures ☐ Quelques mesures seulement ☐ Aucune
Quantification des concentrations de butadiène	Savoir si des mesures de concentrations de butadiène sont réalisées Déterminer quelle est la valeur limite de référence est utilisée pour comparer leurs résultats D'estimer la fréquence des campagnes de mesures réalisées Déterminer qui réalise les mesures de concentrations de 1,3-butadiène	<i>Quelles mesures d'exposition au 1,3-butadiène pratiquez-vous ?</i> <i>Quelle est la fréquence de vos campagnes de mesures dans l'air ambiant ?</i>
Les mesures d'ordre individuel	Connaître pour chacune des catégories de mesures individuelles, celles qui sont mises en œuvre et de les estimer	<i>Une formation générale à la sécurité</i> <i>Une formation spécifique sur les dangers et les risques du 1,3-butadiène...</i> ☐ Oui ☐ Non

Thèmes du questionnaire	Sous-objectifs	Exemples de questions
Doléances de l'établissement	Connaître les difficultés rencontrées par l'établissement lors de la mise en œuvre de la démarche d'évaluation des risques liés à la présence de 1,3-butadiène Déterminer les attentes des établissements en matière d'information relatives au 1,3-butadiène Déterminer sous quelles formes souhaitent ils trouver les informations	<i>Rencontrez-vous ou avez-vous rencontré des difficultés lors de la mise en œuvre de votre (vos) démarche(s) d'évaluation des risques liés à la présence de 1,3-butadiène ?</i> <i>Lors de la valorisation des résultats sous quelles formes souhaiteriez-vous trouver les informations dont vous auriez besoin ?</i>
Coordonnées du répondant	Connaitre les coordonnées du répondant dans le cadre d'une éventuelle prise de contact	<i>Nom de la personne répondant au questionnaire</i> <i>Numéro de téléphone - Adresse mail</i>

Annexe IV : Données du commerce extérieur pour les 2 rubriques concernant le 1,3-butadiène

Le tableau 1 présente les masses importées et exportées pour les deux rubriques NC8 impliquant le butadiène monomère :

- 27111400 : Ethylène, propylène, butylène et butadiène ;
- 29012400 : Buta-1,3-diène et isoprène,

Tableau 1 : Commerce extérieur des 2 rubriques NC8 impliquant du butadiène

Année	2010		2011		2012		2013		2014	
Rubrique N°NC8	Importations (tonnes)	Exportations (tonnes)	Importations (tonnes)	Exportations (tonnes)	Importations (tonnes)	Exportations (tonnes)	Importations (tonnes)	Exportations (tonnes)	Importations (tonnes)	Exportations (tonnes)
27111400 : Ethylène, propylène, butylène et butadiène	15 795	35 021	40 318	41 771	40 685	201 211	42 570	181 985	8 269	152 118
29012400 : Buta-1,3-diène et isoprène	348 056	35 408	295 225	44 131	258 019	31 044	300 656	55 118	344 272	36 751
Total	363 851	70 429	335 543	85 902	298 704	232 255	343 226	237 103	352 541	188 869

Annexe V : Focus sur des extraits de Fiches de Données de Sécurité de fabricants/distributeurs de gaz butane/GPL-c/propane

BUTANE COMMERCIAL 	FICHE DE DONNEES DE SECURITE Page : 1/16 Date de mise à jour : 29/11/2013 annule et remplace la version du 08/12/2010
Nom commercial BUTANE	Modèle CFBP conforme à l'annexe II de l'article 31 du Règlement CE n°1907/2006 du 18/12/2006 modifié par le règlement CE n°453/2010 du 20/05/2010

§1. Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise.

§ 1.1 Identificateur du produit

§3. Composition/informations sur les composants.

§3.1 Substance

- Nature chimique :

Hydrocarbures riches en C3-4, distillat de pétrole. Combinaison complexe d'hydrocarbures obtenue par distillation et condensation du pétrole brut. Se compose d'hydrocarbures dont le nombre de carbones se situe dans la gamme C3-C5 principalement en C3 et en C4. Mélange de substances constitué d'hydrocarbures et principalement de Butanes et de Butènes et contenant moins de 19% en volume de Propane et de Propènes. Ce produit peut également être obtenu à partir du dégasolinage des Gaz Naturels et Gaz Associés.

Nom chimique	Identifiant EINECS / CAS / REACH	% en poids	Classification (Règ. 1272/2008)	Classification (Dir. 67/548)
Hydrocarbures riches en C3-C4, distillat de pétrole	EINECS : 270-990-9 CAS : 68512-91-4 REACH : Exempté	100%	Flam. Gas 1, H220 Press. Gas, H280 Carc. 1A, H350 Muta. 1B, H340	F+ R12 R45 R46

- Informations complémentaires :

La classification comme cancérigène ou mutagène ne doit pas s'appliquer s'il peut être établi que la substance contient moins de 0,1 % masse pour masse de 1,3-butadiène (EINECS n° 203-450-8). Si la substance n'est pas classée comme cancérigène ou mutagène, les conseils de prudence (P102-P403) devraient au moins s'appliquer. La présente note n'est applicable qu'à certaines substances complexes dérivées du pétrole, reprises à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008.

Nom chimique	Identifiant EINECS / CAS / REACH	% en poids	Classification (Règ. 1272/2008)	Classification (Dir. 67/548)
Butane	EINECS : 203-448-7 CAS : 106-97-8 REACH : Exempté	> 81%	Flam. Gas 1, H220 Press. Gas, H280 Carc. 1A, H350 Muta. 1B, H340	F+ R12 Carc. Cat 2, R45 Muta. Cat 2, R46

Pour le libellé complet des phases -R mentionnées dans cette section, voir section 16.

Pour le libellé complet des phases -H mentionnées dans cette section, voir section 16.

FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006

FDS n° : 30388

GPLc COMMERCIAL

Date de la version précédente: 2014-01-15

Date de révision: 2014-10-23

Version 5.05

Section 1 : IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/DU MÉLANGE ET DE LA SOCIÉTÉ/L'ENTREPRISE

1.1. Identificateur de produit

Nom du produit **GPLc COMMERCIAL**
Nom d'enregistrement REACH Cette substance est exemptée d'enregistrement conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006 (REACH)
Substance/mélange Substance

1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations identifiées Carburant exclusif.

Section 3 : COMPOSITION/INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

3.1. Substance

Nature chimique Hydrocarbures riches en C3-4, distillat de pétrole.
 Combinaison complexe d'hydrocarbures obtenue par distillation et condensation du pétrole brut. Se compose d'hydrocarbures dont le nombre de carbones se situe dans la gamme C3-C5 principalement en C3 et en C4.

Nom Chimique	No.-CE	Numéro d'Enregistrement REACH	No.-CAS	% en poids	Classification (Dir. 67/548)	Classification (Règ. 1272/2008)
Hydrocarbures riches en C3-C4, distillat de pétrole	270-990-9	EXEMPT	68512-91-4	100	F+;R12 Carc.Cat.2;R45 Muta.Cat.2;R46	Flam. Gas 1 (H220) Press. Gas Carc. 1A (H350) Muta. 1B (H340)

Informations complémentaires Note K: La classification comme cancérigène ou mutagène ne doit pas s'appliquer s'il peut être établi que la substance contient moins de 0,1 % masse pour masse de 1,3-butadiène (EINECS n° 203-450-8). Si la substance n'est pas classée comme cancérigène ou mutagène, les conseils de prudence (P102)-P210-P403 devraient au moins s'appliquer. La présente note n'est applicable qu'à certaines substances complexes dérivées du pétrole, reprises à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008.
 NOTE U : Lorsqu'ils sont mis sur le marché, les gaz doivent être classés comme «gaz sous pression» dans l'un des groupes suivants: «gaz comprimé», «gaz liquéfié», «gaz liquéfié réfrigéré» ou «gaz dissous». L'affectation dans un groupe dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et, par conséquent, doit s'effectuer au cas par cas.

Nom Chimique	No.-CE	Numéro d'Enregistrement REACH	No.-CAS	% en poids	Classification (Dir. 67/548)	Classification (Règ. 1272/2008)
Butane	203-448-7	EXEMPT	106-97-8	40-60	F+;R12 Carc.Cat.1;R45 Muta.Cat.2;R46	Flam. Gas 1 (H220) Press. Gas Carc. 1A (H350) Muta. 1B (H340)
methanol	200-659-6	01-2119433307-44	67-56-1	< 0.2	F;R11 T;R23/24/25 30.23/24/25	Flam. Liq. 2 (H225) Acute Tox. 3 (H302) Acute Tox. 3 (H311) Acute Tox. 3 (H331) STOT SE 1 (H370)

PROPANE COMMERCIAL	FICHE DE DONNEES DE SECURITE Page : 1/9 Date de mise à jour : 01/12/2010 annule et remplace la version du 01/01/2009
	Nom commercial : PROPANE Modèle CFBP conforme à l'annexe II de l'article 31 du règlement CE n°1907/2006 du 18/12/2006 modifié par le règlement CE n°453/2010 du 20/05/2010



§ 1 - IDENTIFICATION DU PRODUIT ET DE LA SOCIETE

SUBSTANCE :	Hydrocarbures riches en C3-C4, gaz de pétrole
NUMERO D'ENREGISTREMENT REACH :	Selon l'annexe V du règlement REACH le propane est exempt d'enregistrement
NOM DU PRODUIT :	PROPANE COMMERCIAL
UTILISATION COMMERCIALE :	Combustible, Carburant, Intermédiaire pétrochimique
Fournisseur :	* Nom/raison sociale : C.G.P. PRIMAGAZ S.A. * Adresse : 4 rue Hérault de Séchelles - 75017 PARIS * Téléphone : 01.58.61.50.00 * Ligne Sécurité : 0800 11 44 77 * Télécopie : 01.58.61.50.50 * Adresse mail du responsable de cette fiche : sdd@primagaz.fr

Nom commercial **PROPANE**

Page 3/9

Date de mise à jour : 01/12/2010

Ce produit peut également être obtenu à partir du dégasolage des Gaz Naturels et Gaz Associés
Le produit doit être traité de façon à émettre une odeur caractéristique.
Il peut, selon les saisons, contenir du méthanol dans une proportion usuelle de l'ordre de 1 pour 1 000.

* Constituants contribuant aux dangers : Les propane et propène, éthane, éthylène, butane s et butènes sont très inflammables et forment avec l'air des mélanges déflagrants.

Composants contribuant aux dangers	N° d'enregistrement REACH	N°EINECS	N°CAS	Concentration	Symboles	Risques	Classe
Hydrocarbures riches en C3-C4 Gaz de pétrole	Exempt d'enregistrement CE 1907/2006 – annexe V	270-990-9	68512-91-4	100%	F+	R12	Flam Gas 1 H220

Annexe VI : Classification des caoutchoucs



On compte plus d'une quinzaine de familles de caoutchoucs. Ces dernières sont regroupées en trois grandes catégories d'importance très inégale.

Catégorie	Elastomères	Propriétés et principales applications
Caoutchoucs à usages généraux Environ 82 % de la consommation mondiale	NR caoutchouc naturel	Bonnes caractéristiques mécaniques, collant à cru, élasticité, mais forte sensibilité au vieillissement <i>Pneumatiques, gants, préservatifs, supports moteurs...</i>
	IR polyisoprène de synthèse	Propriétés proches de celle du NR
	SBR copolymère Butadiène-styrène	Bonne résistance à la fatigue par flexion et à l'usure. <i>Bande de roulement des pneumatiques...</i>
	BR polybutadiène	Excellente résistance à l'abrasion et aux basses températures.
Caoutchoucs à usages spéciaux Environ 12 % de la consommation mondiale	CR polychloroprène	Bonne résistance aux huiles et bonnes propriétés mécaniques. <i>Courroies, tuyaux, câbles...</i>
	NBR copolymère butadiène-acrylonitrile	Très bonne résistance aux huiles et carburants <i>Tuyaux et joints pour carburants, revêtements de cylindre, semelles résistantes aux huiles...</i>
	EPM et EPDM : co ou terpolymères d'éthylène et de propylène.	Très bonne résistance au vieillissement et à l'ozone et à l'eau, mais mauvaise tenue aux huiles. <i>Joints, profilés, pièces de freinage, câblerie...</i>
	IIR (butyl) copolymères d'isobutylène isoprène BIIR CIIR :Bromo/ Chloro Butyl	Très bonne imperméabilité et résistance chimique, mais mauvaise tenue aux huiles. <i>Enveloppe interne des pneumatiques, bouchons de flacons médicaux...</i>



La classification des caoutchoucs

Catégorie	Elastomères	Propriétés et principales applications
Caoutchoucs à usages très spéciaux	VMQ, PVMQ, FVMQ : caoutchoucs de silicone normal ou fluoré (F)	Excellente tenue au froid et à la chaleur, biocompatibilité – Excellente résistance chimique pour les FVMQ. <i>Câblerie, pièces pour l'aéronautique, l'électronique prothèses...</i>
Environ 6 % de la consommation mondiale	FKM : élastomères fluorocarbonés	Grande inertie chimique et thermique <i>Pièces pour l'automobile (joints...)</i>
	ACM - AEM : polyacrylates	Bonne résistance aux huiles et à la chaleur <i>Pièces pour l'automobile</i>
	CM CSM polyéthylène chlorés, chlorosulfonés	Bonne résistance à la chaleur, ozone et carburants <i>Câblerie,</i>
	HNBR nitrile hydrogénés	Bonne résistance aux huiles, à l'ozone et à la chaleur – <i>Pièces pour automobile</i>
	ECO Caoutchoucs D'épichlorhydrines	Bonne résistance aux huiles, carburants et ozone <i>Pièces pour automobile</i>

Source : IFOCA

Annexe VII : Données du commerce extérieur pour les 13 rubriques concernant les polymères synthétiques du 1,3-butadiène

Le tableau 2 présente les masses importées et exportées pour les 13 rubriques NC8 impliquant les polymères synthétiques du 1,3-butadiène.

Tableau 2 : Commerce extérieur des 13 rubriques NC8 impliquant les polymères synthétiques du 1,3-butadiène

Famille	Année	2010		2011		2012		2013		2014	
	Rubrique N°NC8	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)
BR	40022000 Caoutchouc butadiène [BR], sous formes primaires ou en plaques, feuilles ou bandes	50 057	97 032	51 238	83 480	43 990	86 543	48 321	68 134	42 983	78 441
	Bilan	50 057	97 032	51 238	83 480	43 990	86 543	48 321	68 134	42 983	78 441
SBR	40021100 Latex de caoutchouc styrène-butadiène [SBR] ou de caoutchouc styrène- butadiène carboxylé [XSBR]	98 285	20 551	85 355	1 074	65 604	1 247	61 760	871	58 868	787
	40021910 Caoutchouc styrène- butadiène fabriqué par polymérisation en émulsion [E-SBR], en balles	30 836	3 975	38 355	2 987	29 283	1 177	31 849	778	33 323	914
	40021920 Copolymères blocs styrène- butadiène-styrène fabriqués par polymérisation en solution [SBS, élastomères thermoplastiques], en granulés, miettes ou en poudres	19 355	12 807	19 299	43 840	19 869	45 797	27 765	46 985	25 686	46 869

Famille	Année	2010		2011		2012		2013		2014	
	Rubrique N°NC8	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)
SBR	40021930 Caoutchouc styrène- butadiène fabriqué par polymérisation en solution [S-SBR], en balles	7 632	142 027	10 223	149 287	10 000	143 221	15 073	164 811	17 581	150 904
	40021990 Caoutchouc styrène- butadiène [SBR] et caoutchouc styrène- butadiène carboxylé [XSBR], sous formes primaires ou en plaques, feuilles ou bandes (à l'excl. du E-SBR and S- SBR en balles, du SBS élastomères thermoplastiques en granulés, miettes ou en poudres et du latex)	29 035	8 383	28 149	5 876	20 916	4 975	16 483	7 249	11 046	6 156
CR	Bilan	181 143	187 743	181 381	203 064	145 672	150 620	152 930	220 694	146 504	158 761
	40024100 Latex de caoutchouc chloroprène "chlorobutadiène" [CR]	675	Confidentiel	563	Confidentiel	620	Confidentiel	694	Confidentiel	679	Confidentiel
	40024900 Caoutchouc chloroprène "chlorobutadiène" [CR], sous formes primaires ou en plaques, feuilles ou bandes (à l'excl. du latex)	4 776	Confidentiel	3 757	Confidentiel	2 790	Confidentiel	3 263	Confidentiel	3 155	Confidentiel
	Bilan	5 451	Confidentiel	4 320	Confidentiel	3410	Confidentiel	3 957	Confidentiel	3 834	Confidentiel

Famille	Année	2010		2011		2012		2013		2014	
	Rubrique N°NC8	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)	Importation s (tonnes)	Exportation s (tonnes)
NBR	39069040 Copolymère d'acrylonitrile et d'acrylate de méthyle, modifié au moyen de polybutadiène-acrylonitrile [NBR], sous forme primaire	535	12	819	17	863	36	999	11	1 038	19
	40025100 Latex de caoutchouc acrylonitrile-butadiène [NBR]	180	1 278	172	799	147	900	93	1 443	76	1 689
	40025900 Caoutchouc acrylonitrile- butadiène [NBR], sous formes primaires ou en plaques, feuilles ou bandes (à l'exclusion du latex)	6 374	Confidentiel	5 377	Confidentiel	4 400	Confidentiel	5 795	Confidentiel	5 831	Confidentiel
	Bilan	7 089	1 290 + Cf	6 368	816 + Cf	5 410	936 + Cf	6 886	1 454 + Cf	6 945	1 708 + Cf
ABS	39033000 Copolymères d'acrylonitrile- butadiène-styrène [ABS], sous formes primaires	38 823	3 627	38 329	4 854	39 633	6 669	39 356	6 222	32 054	6 463
Intermédiaires	39081000 Polyamide-6, -11, -12, -6,6, - 6,9, -6,10 ou -6,12, sous formes primaires	130 498	122 416	129 753	111 014	110 059	112 420	111 371	108 635	114 098	112 067
	Bilan total	417 061	412 108	411 389	403 228	348 174	357 188	362 822	405 139	346 418	357 440

Source : kiosque de Bercy – Le chiffre du commerce extérieur, consulté le 15/03/2015

Annexe VIII : Classement et identification des matières dangereuses

Selon l'ADR, les classes de marchandises dangereuses sont les suivantes :

- Classe 1** > Matières et objets explosibles
- Classe 2** > Gaz
- Classe 3** > Liquides inflammables (matières liquides et objets contenant de telles matières, ayant un point d'éclair inférieur à 60°C ainsi que les matières liquides explosibles désensibilisées)
- Classe 4.1** > Matières solides inflammables, matières autoréactives et matières explosibles désensibilisées solides
- Classe 4.2** > Matières sujettes à l'inflammation spontanée
- Classe 4.3** > Matières qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables
- Classe 5.1** > Matières comburantes
- Classe 5.2** > Peroxydes organiques
- Classe 6.1** > Matières toxiques
- Classe 6.2** > Matières infectieuses
- Classe 7** > Matières radioactives
- Classe 8** > Matières corrosives
- Classe 9** > Matières et objets dangereux divers

Source : VALLADEAU A.S., VIAL T., WERLE R. - Le transport des matières dangereuses – L'ADR en question. Paris : Institut National de Recherche et de Sécurité, octobre 2012, 31 p. ED 6134.

Annexe IX : Données d'exposition dans les secteurs d'activité non retenus

Durant l'hiver 1994-1995, des concentrations de butadiène comprises entre 4 et 49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été décelées dans des stationnements souterrains du Canada, en raison de sa présence dans les gaz d'échappements [112].

En Suède, dans deux tunnels les concentrations moyennes étaient comprises en 17 et 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [113].

En Californie, dans des îlots de de ravitaillement de stations libre-service, les concentrations de butadiène variaient entre 0,2 et 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. [114]

En 2005, une étude a été menée pour mesurer la qualité de l'air sur les gares de péages de Saint Quentin Fallavier (A43) et Voreppe (A48) en région Rhône-Alpes pour évaluer l'exposition aux produits de combustion des émissions automobiles et diesel des péagers intervenant sur voies automatiques et en cabine. Le 1,3-butadiène faisait parti des polluants mesurés car il est présent dans les émissions dues à la combustion de gaz et dans les gaz d'échappement (0,5 à 1,2 % des émissions des gaz d'échappement). Les prélèvements ont été effectués par canisters sur 8 heures correspondant à un poste de travail de péager. Des problèmes techniques ont engendrés l'impossibilité d'obtenir des concentrations à Fallavier. Les deux mesures obtenues à Voreppe à 15 jours d'intervalles pour le poste du matin et de l'après-midi étaient respectivement de 0,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 0,27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Des mesures de concentrations de différents polluants dont le butadiène ont réalisées lors de travaux d'épandages d'asphaltes. Les concentrations des impuretés des provenant des polymères tels, que le styrène, le butadiène et les amines sont toutes inférieures au limites de détection [115].

Une étude souhaitant déterminer l'exposition de policiers en milieu urbain (Bangkok) au benzène et au butadiène par l'intermédiaire de mesures d'air ambiant et des prélèvements biologiques, a rapportés une concentration moyenne de butadiène de 4,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les mesures étant comprises entre 1,60 et 9,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [116]

Annexe X : Données complémentaires de la base Chemical Exposure Health Data de l'OSHA

Le tableau 3 présente la liste des secteurs d'activité dans lesquels des mesures de concentration de butadiène ont été effectuées et dont les concentrations mesurées ont été égales à 0, qualifiées de non détectées (blancs exclus).

Tableau 3 : Déclinaison des secteurs où les mesures de concentration en butadiène sont égales à 0 dans la base Chemical Exposure Health Data (SLC data)

Code SIC et libellé	Equivalence possible code NAF et libellé	Nombre de mesures dont la concentration est = à 0
3069 : Fabricated Rubber Products, Not Elsewhere Classified	22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	95
2621 : Paper Mills	17.23Z : Fabrication d'articles de papeterie	44
3052 : Rubber and Plastics Hose and Belting	22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	32
3089 : Plastics Products, Not Elsewhere Classified	20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	28
2869 : Industrial Organic Chemicals, Not Elsewhere Classified	20.14Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	24
2891 : Adhesives and Sealants	20.30Z : Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics 20.52Z : Fabrication de colles	17
3694 : Electrical Equipment for Internal Combustion Engines	27.90Z : Fabrication d'autres matériels électriques	14
3011 : Tires and Inner Tubes	22.11Z : Fabrication et rechapage de pneumatiques	13
2273 : Carpets and Rugs	13.93Z : Fabrication de tapis et moquettes	13
3442 : Metal Doors, Sash, Frames, Molding, and Trim Manufacturing	25.11Z : Fabrication de structures métalliques et de parties de structures	13
3714 : Motor Vehicle Parts and Accessories	29.32Z : Fabrication d'autres équipements automobiles	11
2821 : Plastics Materials, Synthetic Resins, and Nonvulcanizable Elastomers	20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	10
1752 : Floor Laying and Other Floor Work, Not Elsewhere Classified	43.33Z Travaux de revêtement des sols et des murs	8
2822 : Synthetic Rubber (Vulcanizable Elastomers)	22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	8
5093 : Scrap and Waste Materials	38.32Z : Récupération de déchets triés	7
3743 : Railroad Equipment	/	7
2086 : Bottled and Canned Soft Drinks and Carbonated Waters	11.07A Industrie des eaux de table	7
3751 : Motorcycles, Bicycles, and Parts	30.91Z Fabrication de motocycles 30.92Z : Fabrication de bicyclettes	6
3021 : Rubber and Plastics Footwear	15.20Z Fabrication de chaussures	6
3643 : Current-Carrying Wiring Devices	27.33Z : Fabrication de matériel d'installation	5

Code SIC et libellé	Equivalence possible code NAF et libellé	Nombre de mesures dont la concentration est = à 0
	électrique	
3993 : Signs and Advertising Specialties	73.11Z Activités des agences de publicité	5
1611 : Highway and Street Construction, Except Elevated Highways	42.11Z : Construction de routes et autoroutes	4
3841 : Surgical and Medical Instruments and Apparatus	32.50A : Fabrication de matériel médico-chirurgical et dentaire	4
3599 : Industrial and Commercial Machinery and Equipment, Not Elsewhere Classified	/	4
4111 : Local and Suburban Transit	49.41A Transports routiers de fret interurbains 49.41B Transports routiers de fret de proximité	3
7389 : Business Services, Not Elsewhere Classified	70.22Z Conseil pour les affaires et autres conseils de gestion	2
2819 : Industrial Inorganic Chemicals, Not Elsewhere Classified	20.13B Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base n.c.a.	1
4214 : Local Trucking With Storage	52.10A Entreposage et stockage frigorifique	1
3579 : Office Machines, Not Elsewhere Classified	/	1
3356 : Rolling, Drawing, and Extruding of Nonferrous Metals, Except Copper and Aluminum	24.45Z Métallurgie des autres métaux non ferreux	1
4581 : Airports, Flying Fields, and Airport Terminal Services	52.23Z Services auxiliaires des transports aériens	1
3721 : Aircraft	30.30Z Construction aéronautique et spatiale	1
8734 : Testing Laboratories	71.20B Analyses, essais et inspections techniques	1

Annexe XI : Données complémentaires de la base IMIS de l'OSHA

Le tableau 4 présente la liste des secteurs d'activité dans lesquels des mesures de concentration de butadiène ont été effectuées et dont les concentrations mesurées ont été égales à 0.

Tableau 4 : Déclinaison des secteurs où la concentration de butadiène mesurée est égale à dans la base IMIS

Code SIC et libellé	Equivalence possible code NAF	Nombre de mesures dont la concentration est = à 0
3069 : Fabricated Rubber Products, Not Elsewhere Classified	22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	21
3011 : Tires and Inner Tubes	22.11Z : Fabrication et rechapage de pneumatiques	11
3089 : Plastics Products, Not Elsewhere Classified	20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	10
2621 : Paper Mills	17.23Z Fabrication d'articles de papeterie	7
1611 : Highway and Street Construction, Except Elevated Highways	42.11Z : Construction de routes et autoroutes	6
2822 : Synthetic Rubber (Vulcanizable Elastomers)	22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	6
8221 : Colleges, Universities, and Professional Schools	85.42Z Enseignement supérieur 85.32Z Enseignement secondaire technique ou professionnel	6
3714 : Motor Vehicle Parts and Accessories	29.32Z : Fabrication d'autres équipements automobiles	5
2869 : Industrial Organic Chemicals, Not Elsewhere Classified	20.14Z : Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	5
3442 : Metal Doors, Sash, Frames, Molding, and Trim Manufacturing	20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	4
3061 : Molded, Extruded, and Lathe-Cut Mechanical Rubber Goods	28.96Z Fabrication de machines pour le travail du caoutchouc ou des plastiques	4
3711 : Motor Vehicles and Passenger Car Bodies	29.32Z Fabrication d'autres équipements automobiles	4
1629 : Heavy Construction, Not Elsewhere Classified	42.99Z Construction d'autres ouvrages de génie civil n.c.a.	4
2821 : Plastics Materials, Synthetic Resins, and Nonvulcanizable Elastomers	20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	3
3446 : Architectural and Ornamental Metal Work	?	3
2891 : Adhesives and Sealants	20.30Z Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics	2
9229 : Public Order and Safety, Not Elsewhere Classified	84.24Z : Activités d'ordre public et de sécurité	2
2273 : Carpets and Rugs	13.93Z Fabrication de tapis et moquettes	2
9651 : Regulation, Licensing, and Inspection of Miscellaneous Commercial Sectors	84.11Z Administration publique générale	2
3999 : Manufacturing Industries, Not Elsewhere Classified	32.99Z : Autres activités manufacturières n.c.a	2
3052 : Rubber and Plastics Hose and Belting	22.21Z Fabrication de plaques, feuilles, tubes et	2

Code SIC et libellé	Equivalence possible code NAF	Nombre de mesures dont la concentration est = à 0
	profilés en matières plastiques	
1752 : Floor Laying and Other Floor Work, Not Elsewhere Classified	43.33Z Travaux de revêtement des sols et des murs	2
8211 : Elementary and Secondary Schools	85.20Z Enseignement primaire	2
3083 : Laminated Plastics Plate, Sheet, and Profile Shapes	22.21Z Fabrication de plaques, feuilles, tubes et profilés en matières plastiques	1
3291 : Abrasive Products	23.91Z Fabrication de produits abrasifs	1
8734 : Testing Laboratories	71.20B Analyses, essais et inspections techniques	1
3993 : Signs and Advertising Specialties	73.11Z Activités des agences de publicité	1
4111 : Local and Suburban Transit	49.41A Transports routiers de fret interurbains 49.41B Transports routiers de fret de proximité	1
2522 : Office Furniture, Except Wood	/	1
2431 : Millwork	/	1