

L'essentiel

- ▶ Les ciments sont connus pour entraîner des risques d'irritation d'une part, provoqués par la basicité du ciment, et d'allergie cutanées d'autre part, provoqués par les allergènes, dont le chrome hexavalent.
- ▶ La causticité du ciment ne pouvant être ni retirée, ni abaissée par des moyens chimiques, il est par conséquent indispensable de s'en prémunir, par des mesures de prévention collective en évitant les contacts avec les ciments et par le port des Équipements de Protection Individuels (EPI)
- ▶ Afin de réduire leur caractère allergisant, les ciments ont fait l'objet d'une limitation réglementaire de leur teneur en chrome VI (soluble) au niveau européen lors de l'hydratation, basée sur l'expérience de certains pays nordiques.
- ▶ Les études menées dans différents pays européens ont montré l'efficacité de cette mesure pour réduire les risques d'allergie cutanée.
- ▶ Les ciments conservent néanmoins leur pouvoir irritant et il existe toujours des cas d'allergies cutanées. Les mesures de prévention visant à limiter autant que possible les contacts entre les produits contenant du ciment et la peau des opérateurs restent nécessaires.

Causticité = basicité (= pH > 9)

Allergène : élément chimique pouvant déclencher une réaction allergique

INTRODUCTION

Les ciments, couramment utilisés dans les secteurs du bâtiment, des travaux publics et de la préfabrication d'éléments en béton, sont composés de clinker de Portland et généralement de plusieurs autres constituants principaux (laitiers granulés de haut-fourneau, cendres volantes issues de la combustion du charbon et carbonate de calcium principalement), ainsi que de sulfate de calcium en faible quantité (gypse, anhydrite).

Lors de leur utilisation, les ciments sont connus pour entraîner des risques d'irritation et d'allergies cutanées.

Afin de limiter ces derniers pour les utilisateurs, les ciments ont fait l'objet d'une limitation réglementaire de leur teneur en chrome VI (soluble) au niveau européen.

Ce document fait un point sur les principaux risques pour la santé des utilisateurs de ciments : l'origine et l'effet de la causticité et sa prévention, les effets du chrome hexavalent sur la santé ainsi que les effets de la limitation de la teneur en chrome VI (soluble) et ses conséquences sur la prévention.

RÈGLEMENTATION, CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

Les ciments n'ont pas de classification réglementaire harmonisée au niveau européen. Les fournisseurs de ciments doivent les classer et les étiqueter en fonction des dangers connus, conformément au règlement européen CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du 16 décembre 2008 modifié). L'étiquetage des ciments commercialisés en Europe peut être différent suivant les fournisseurs. Le schéma ci-dessous donne les pictogrammes, mentions d'avertissement et mentions de dangers, utilisés par le plus grand nombre de fournisseurs européens (1) et notamment par les cimentiers présents en France. Les formulateurs doivent utiliser le classement et l'étiquetage du ciment et suivre les règles du règlement CLP concernant les mélanges pour les produits qu'ils commercialisent.



Danger

H318 : Provoque des lésions oculaires graves
H315 : Provoque une irritation cutanée
H317 : Peut provoquer une allergie cutanée
H335 : Peut irriter les voies respiratoires

FIGURE 1 - Pictogrammes de dangers et mentions de danger applicables au ciment

Le règlement CLP prévoit en outre que, pour les mortiers ou bétons à l'état humide prêt à l'emploi sans emballage, les informations devant figurer sur l'étiquette soient fournies aux clients non-professionnels dans un document indépendant.

Compte tenu des risques connus d'allergies cutanées au chrome VI provoqués par les ciments, il est interdit au niveau européen, depuis janvier 2005 (Directive 2003/53/CE du 18 juin 2003), de mettre sur le marché et d'utiliser des ciments dont la teneur en chrome VI soluble est supérieure à 0,0002 % (2 mg/kg soit 2 ppm) lorsqu'ils sont hydratés (dans l'eau de gâchage), sauf cas particuliers. Cette interdiction est aujourd'hui intégrée dans le règlement européen REACH. La mesure de la teneur en chrome VI soluble dans l'eau des ciments doit s'effectuer selon la méthode d'essai harmonisée, adoptée par le Comité européen de normalisation (règlement (UE) 126/2013 du 13 février 2013), transposé dans la norme NF EN 196-10.

Le règlement CLP prévoit que lorsque des agents réducteurs de chrome sont utilisés, l'emballage du ciment (ou des mélanges contenant du ciment) comporte des informations indiquant la date d'emballage, les conditions de stockage et la période de stockage appropriée, afin que l'agent réducteur reste actif et que le contenu en chrome VI soluble soit maintenu en dessous de la limite fixée.

Par dérogation, la limitation de la teneur en chrome VI ne s'applique pas à la mise sur le marché et à l'emploi dans le cadre de procédés contrôlés, fermés et totalement automatisés, dans lesquels le ciment et les mélanges contenant du ciment sont traités exclusivement par des machines, et où il n'existe aucun

risque de contact avec la peau. Le règlement CLP prévoit que l'étiquetage des ciments, avec plus de 2 ppm de chrome VI, doit comporter soit la mention de danger H317 soit la mention EUH203 « Contient du chrome (VI). Peut déclencher une réaction allergique ».

Les ciments étant considérés comme des mélanges dangereux, ils doivent être mis en œuvre en respectant les règles générales de prévention prévues par le Code du travail pour les agents chimiques dangereux (articles R. 4412-1 à R. 4412-57).

Le ciment est à l'origine de deux grands types d'atteinte de la peau : l'irritation et l'allergie. Ces effets sur la peau et les yeux provoqués par l'utilisation de ciments sont connus depuis longtemps. Leur reconnaissance, dans le cadre des tableaux de maladies professionnelles, date de 1936. Actuellement, les pathologies provoquées par les ciments peuvent être reconnues comme maladies professionnelles, au titre du tableau 8 des maladies professionnelles du régime général de la sécurité sociale ou au titre du tableau 14 du régime agricole de la sécurité sociale.

EFFETS DES CIMENTS SUR LA SANTÉ

■ La causticité et ses effets sur la santé

La causticité a pour origine le phénomène de dissolution du ciment dans l'eau, en quantité aussi faible soit-elle (la transpiration peut hydrater le ciment et être à l'origine de graves lésions). Lors de son hydratation, le ciment relâche des éléments chimiques comme l'hydroxyde de calcium (la chaux) et des alcalins qui font que l'eau d'hydratation est extrêmement basique (pH = 14). Cette basicité (=causticité) est donc inhérente à la constitution et l'utilisation du ciment.

Son effet le plus courant est l'**irritation**, une forme mineure de brûlure, qui apparaît surtout au niveau des mains et des doigts, dans le cas de l'utilisation de produits contenant du ciment. Certaines pathologies peuvent affecter les genoux des maçons qui s'agenouillent sans protection dans le béton frais pour en dresser la surface. Cependant, du fait du pH très élevé de l'eau de gâchage et malgré le classement comme irritant et non-corrosif des ciments, de véritables **brûlures** sont possibles en cas de contact prolongé. Elles peuvent être à l'origine de lésions graves, parfois irréversibles, sur le corps humain.

■ Le chrome hexavalent et ses effets sur la santé

L'origine du chrome est essentiellement liée au procédé cimentier, à savoir le contenu en chrome des matières premières, des combustibles, l'utilisation de briques réfractaires magnésium-chrome, ainsi que les aciers au chrome des boulets et des blindages des broyeurs. Depuis

les années 2000, ces derniers ont été éliminés des cimenteries, ce qui a réduit considérablement le contenu en chrome, lequel se trouve oxydé dans l'atmosphère du four et se retrouve ainsi dans le ciment.

Les ciments peuvent être à l'origine de **dermatites allergiques**. Le chrome VI est l'allergène le plus fréquemment positif lors de tests épicutanés sur les personnes ayant une allergie cutanée provoquée par des ciments. Dans certains cas, les tests épicutanés peuvent également être positifs à d'autres allergènes comme le chrome III ou le cobalt (2). La survenue d'allergies cutanées est favorisée par les caractères irritant des ciments et abrasif des matériaux contenant des ciments, qui entraînent une dégradation de la peau.

Une fois déclarée, une allergie cutanée va se manifester au moindre contact avec l'allergène, que celui-ci soit présent dans le ciment ou dans un autre produit. Ces affections peuvent donc être invalidantes et parfois obliger la personne allergique à changer de métier pour éviter tout contact avec les ciments.

■ Effets sur la santé de l'inhalation de ciments

Concernant les effets de l'inhalation de poussières de ciment sur la santé, les études existantes s'intéressent généralement aux effets des expositions dans l'industrie cimentière. Une revue de la littérature publiée en 2017, sur les associations entre l'exposition dans l'industrie cimentière et les effets respiratoires non cancérogènes, rapporte quelques études récentes mettant en évidence une relation dose-réponse entre l'exposition aux poussières et la diminution de la fonction pulmonaire des opérateurs. Ces effets sont liés à des expositions aux poussières élevées dans certaines usines et pourraient être dus au caractère irritant des poussières de ciment.

Il n'y a pas aujourd'hui de lien établi entre l'exposition aux poussières de ciment et d'autres pathologies. Une méta-analyse publiée en 2016 ne met pas en évidence d'augmentation de la mortalité globale, par cancers ou par maladies cardiovasculaires ou respiratoires, dans l'industrie cimentière.

■ Nombre d'affections dues aux ciments reconnues comme maladies professionnelles

Le nombre des affections dues aux ciments (reconnues comme maladies professionnelles au titre du tableau 8 du régime général de la sécurité sociale), qui était de plus de 2 000 cas par an dans les années 1960, a progressivement diminué pour atteindre environ 50 cas par an en 2015. La Figure 2 donne l'évolution du nombre des maladies professionnelles, liées au ciment, reconnues et indemnisées chaque année, au titre du tableau n°8 depuis le début des années 2000.

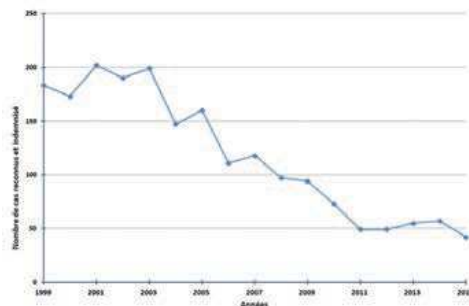


FIGURE 2 - Évolution du nombre de maladies professionnelles liées au ciment depuis 1999

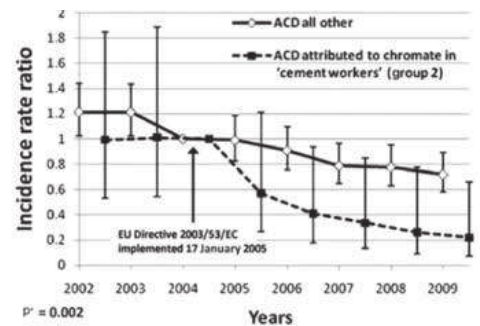


FIGURE 3 - Évolution annuelle estimée des changements du nombre de cas d'allergie de contact attribuée aux chromates entre le groupe des opérateurs exposés au ciment (Groupe 2) et tous les autres cas d'allergie.

L'ACD = Allergic Contact Dermatitis

* Test statistique de différence dans la tendance annuelle globale pour la dermatose de contact allergique entre le groupe exposé au ciment (Groupe 2) et tous les autres cas d'allergie.

IMPACT DE LA LIMITATION DE LA CONCENTRATION EN CHROME VI ET DES ÉVOLUTIONS DE COMPOSITIONS DES CIMENTS

Les premières mesures de limitation du chrome VI soluble dans les ciments ont été prises au Danemark en 1983, puis en Finlande en 1987 en rendant obligatoire l'adjonction de sulfate ferreux aux ciments. Le sulfate ferreux permet de diminuer la teneur en chrome VI en réduisant celui-ci en chrome III. Au Danemark, une étude (3) a montré une diminution de la prévalence des allergies cutanées au chrome VI, nettement plus forte que celle des dermatites d'irritation, pour des employés exposés quotidiennement au ciment humide. L'étude conclut à l'influence de l'adjonction de sulfate ferreux sur la diminution des allergies cutanées dues aux ciments. En Finlande, une étude (4) a comparé le nombre de cas d'allergies cutanées au chrome VI sur deux périodes, 1978-1987 et 1988-1992, chez des maçons et des opérateurs de préfabrication d'éléments en béton. Celle-ci montre une baisse de 1/3 de l'incidence des allergies cutanées au chrome VI, alors que l'incidence des dermatites irritatives restait pratiquement constante. Elle conclut également à l'utilité du sulfate de fer.

Une étude conduite au Royaume-Uni a cherché à évaluer l'efficacité de la diminution de la concentration en chrome VI dans les ciments imposée par la réglementation européenne (5). Celle-ci montre une diminution significative de l'incidence des dermatites pour les salariés du BTP exposés au ciment entre les périodes 2002-2004 et 2005-2009. La diminution est plus importante pour les dermatites allergiques dues au chrome VI que pour celles qui ont une autre origine. La diminution est particulièrement marquée pour les dermatites dues au chrome VI entre 2004 et 2005, période pendant laquelle la limitation de la concentration en chrome VI est devenue effective (voir Figure 3). L'étude conclut à l'efficacité de la réglementation européenne sur la limitation du chrome VI dans les ciments pour réduire l'incidence des dermatites allergiques au chrome VI due aux ciments.

D'autres études, conduites notamment en Allemagne (6) et en France (7), montrent également une diminution de l'incidence des dermatites allergiques au chrome VI due aux ciments, mais ne parviennent pas à établir un lien aussi net avec la réduction de la concentration en chrome VI dans les ciments.

L'ensemble de ces études permet de conclure qu'au moins une partie de la diminution de l'incidence des allergies cutanées au chrome VI chez les utilisateurs de ciments provient de la diminution de la teneur en chrome VI. La diminution de l'incidence des dermatites d'irritation, et certainement une partie de la diminution de celles d'origine allergique, provient de l'amélioration de la prévention sur les chantiers et dans l'industrie de la préfabrication. Pour autant, les pathologies cutanées dues aux ciments n'ont pas disparu, ces derniers pouvant même encore entraîner des cas d'allergies sévères au chrome VI chez des personnes jeunes et pour des durées d'exposition limitées (8).

Afin de limiter la teneur en chrome VI dans les ciments des agents réducteurs ont été utilisés. Si le sulfate ferreux a été le premier employé, d'autres agents, à base de composés d'étain ou de trioxyde d'antimoine, ont plus récemment été mis sur le marché. Il est à noter que le trioxyde d'antimoine est dangereux pour la santé, il est classé comme cancérigène de catégorie 2 au niveau européen. Pour les utilisateurs de ciment, le risque provoqué par la présence d'antimoine paraît cependant très limité compte tenu du dosage de l'adjuvant, de l'ordre de 15 g/tonne de ciment et par ppm de chrome VI à réduire.

Indépendamment de la limitation de la concentration en chrome VI, au cours de ces 15 dernières années, la composition des ciments a évolué avec une utilisation accrue dans leur formulation de sous-produits de l'industrie, comme les laitiers granulés de haut-fourneau ou les

COMITÉ DE LECTURE :

- Anne DENOYELLE
- Jean-Philippe GANDY
- Xavier GUILLOT
- Dominique GUINOT
- Gilbert NOWORYTA
- Manuela TANCOCNE-DEJEAN

ATILH

7, place de la Défense
92974 Paris-la-Défense
Tél. : 01 55 23 01 30

Contact : contact@atilh.fr

Création : Studio 201

Édition : DÉCEMBRE 2017

Direction de la publication :
Anne Bernard-Gely

Directeur de la rédaction :
Laurent Izoret

cendres volantes. Ces ajouts font baisser faiblement le caractère basique des ciments et tendent donc à diminuer leur pouvoir irritant. Si les laitiers, qui sont généralement l'ajout majeur, n'apportent pas significativement de chrome VI, ils peuvent néanmoins, avec les cendres volantes, être des sources de divers métaux potentiellement allergisants en fonction de leurs origines.

CONSÉQUENCES DE CES ÉVOLUTIONS SUR LA PRÉVENTION

Malgré la diminution de la dangerosité des ciments, les allergies cutanées n'ont pas pour autant disparu et il subsiste également des cas de dermatites d'irritation, la limitation du chrome VI (soluble) n'ayant aucun effet sur le caractère irritant des ciments.

Il reste donc nécessaire d'éviter le contact des opérateurs avec le ciment ou avec les produits en contenant, surtout lorsque ceux-ci sont mélangés avec de l'eau. Les principales mesures de prévention technique consistent à :

- Automatiser les opérations.
- Éviter les contacts avec du ciment mouillé : éviter de manipuler à main nue, de lisser avec les doigts, de prendre des instruments recouverts de ciment à main nue,...
- Éviter l'exposition au ciment sec : utilisation de procédés générant peu de poussières, isolement des machines productrices de poussières,...
- Porter des gants adaptés et des lunettes de protection.

- Mettre en place des mesures d'hygiène : changer régulièrement de tenue de travail, se laver les mains avec un savon neutre après avoir manipulé du ciment.
- Informer les utilisateurs habituels et occasionnels du risque encouru.

La prévention des risques liés aux ciments nécessite également le maintien de la présence sur le marché de ciments aussi peu dangereux que possible. En particulier, compte tenu de l'incorporation dans les ciments de sous-produits industriels comme les laitiers de haut-fourneau ou les cendres volantes, il est nécessaire que les producteurs de ciments aient une vigilance particulière pour la sélection et le contrôle de ces sous-produits de façon à garantir une introduction aussi faible que possible de métaux pouvant causer des allergies comme le nickel, le cobalt, le béryllium...

Conclusion

► **Dangerosité du ciment = caractère irritant (lié au pH) + caractère allergisant (lié au Cr⁶⁺).**

► **La limitation du Cr⁶⁺ dans les ciments a effectivement réduit le risque d'allergie, mais n'impacte pas pour autant son caractère irritant.**

► **D'autres éléments, comme le nickel ou le cobalt, issus des constituants du ciment autre que le clinker, peuvent se révéler allergènes.**

Auteurs

Bruno COURTOIS
INRS Paris

Laurent IZORET
ATILH

BIBLIOGRAPHIE

(1) <https://echa.europa.eu>

(2) MN Crepy. Dermatoses professionnelles au ciment (aluminosilicates de calcium) Document pour le médecin du travail (DMT) n°57, 2001, INRS

(3) C AVNSTORP. Prevalence of cement eczema in Denmark before and since addition of ferrous sulfate to Danish cement. *Acta Dermato-Venereologica*, vol. 69, 1989, pp. 151-155

(4) P ROTO, H SAINIO, T REUNALA, P LAIPPALA. Addition of ferrous sulfate to cement and risk of chromium dermatitis among construction workers. *Contact Dermatitis* vol. 34, no 1, 1996, pp. 43-50

(5) S J Stocks, R McNamee, S Turner, M Carder, R M Agius. Has European Union legislation to reduce exposure to chromate in cement been effective in reducing the incidence of allergic contact dermatitis attributed to chromate in the UK? *Occup Environ Med* 2012 69: 150-152

(6) J Geier, A Krauthaim, W Uter, H Lessmann, A Schnuch. Occupational contact allergy in the building trade in Germany: influence of preventive measures and changing exposure. *Int Arch Occup Environ Health* (2011) 84:403-411

(7) B Halioua, L Bensefa-Colas, MN Crepy, B Bouquiaux, H Assier, S Billon, O Chosidow. L'application du décret interdisant l'utilisation de ciments à forte teneur en chrome VI, a-t-il entraîné une diminution des dermatoses professionnelles au ciment chez les travailleurs salariés du bâtiment et des travaux publics ? *Presse Med.* 2013; 42: e78-e84

(8) Y S Hedberg, M Gumulka, M-L Lind, M Matura and C Lid 'en. Severe occupational chromium allergy despite cement legislation. *Contact Dermatitis*, 70, 316-328