

## SURVEILLANCE BIOTOXICOLOGIQUE DES TRAVAILLEURS EXPOSÉS AU MERCURE DANS LE SECTEUR GAZIER

### TOXICOLOGICAL BIOMONITORING OF WORKERS EXPOSED TO MERCURY IN GAS PLANT

A. Belkhatir\*, N.khoudour, W. Issiakhem, B. Alamir.

Centre National de Toxicologie, Alger, Algérie.

Auteur correspondant : abelkhatir1@yahoo.fr

**Résumé :** Lors des procédés de production de gaz naturel, le mercure extrait des gisements s'accumule dans les installations de traitement de gaz. La maintenance périodique de ces équipements devient alors une source d'exposition professionnelle au mercure. Notre étude a été réalisée auprès des travailleurs du champ gazier de Hassi R'mel dans le but d'assurer leur surveillance biotoxico-logique par des dosages du mercure urinaire. Ont été établis pour cette population les caractéristiques sociodémographiques et professionnelles, les circonstances d'exposition au mercure, le rythme des révisions (maintenance) des équipements et enfin l'étude analytique avec comparaison des mercuriuries avant et après exposition au mercure. Bien que les teneurs du mercure urinaire n'ont jamais dépassé la valeur seuil tolérée, une augmentation significative des concentrations en fin d'exposition a été observée. La surveillance de ces travailleurs s'impose afin de renforcer la prévention médicale.

**Mots-clés :** gaz et ses composés, mercure urinaire, exposition professionnelle, biotoxico-logie.

**Summary:** During production process of natural gas, the accumulation of mercury in gaslines and the periodic upkeep of these equipments represent a serious professional exposure to mercury. Our study focused on workers in gas sector of Hassi R'mel, in order to ensure their security by assaying urinary mercury levels. We established for this purpose exposure circumstances, social and professional characteristics and also periodicity of revision of equipment.

Analytical and comparative study of mercury levels before and after exposure, although the content of urinary mercury did not exceed the normal values ; however, higher values compared to baseline was noted. It was concluded that a regular monitoring oh these workers must be setting up in order to provide accurate complement to medical prevention.

**Keywords:** gas and its compounds, urinary mercury, occupational exposure biotoxicology.

## INTRODUCTION

Le secteur pétrogazier comprend toutes les activités liées à l'exploration, l'extraction et le traitement du pétrole et du gaz. C'est un domaine particulièrement concerné par la pollution au mercure, car ce dernier est un composé naturel présent à l'état de traces dans les fuels fossilisés tels que le charbon, le pétrole brut, le gaz naturel, les condensats de gaz et les sables bitumeux [1].

Le mercure, présent dans le gaz naturel à des concentrations allant de  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$  à  $4400\mu\text{g}/\text{m}^3$  est presque toujours élémentaire, même si des quantités infimes de complexes organiques peuvent également s'y trouver [2].

Les sources d'émission de mercure dans ce secteur sont l'eau produite de la séparation du gaz ou du pétrole, le gaz brûlé à la torche, la ventilation des équipements et leur maintenance.

L'objectif de notre étude a été d'assurer la surveillance biotoxécologique des travailleurs effectuant les tâches de maintenance des équipements de production de gaz (appelée aussi révision périodique) par le dosage de la concentration du mercure dans les urines, afin d'évaluer le niveau d'exposition professionnelle et de renforcer la prévention médicale.

*Les résultats de l'étude ont montré une augmentation significative du mercure urinaire à la fin de la période de maintenance.*

## RAPPELS SUR LA BIOMÉTROLOGIE

La surveillance biotoxécologique ou **biométrie** est l'un des moyens de surveillance médicale en santé au travail. Elle mesure un paramètre biologique qui est le plus souvent la substance chimique à laquelle le sujet est exposé, ou un ou plusieurs de ses métabolites (indicateur biologique d'exposition ou IBE) [3].

L'exposition au mercure est évaluée par deux paramètres biologiques [4,5] :

- **Mercure sanguin ( $\text{Hg}_s$ )**: évalue l'exposition au mercure organique et représente un bon indice d'une exposition aigue.

- **Mercure urinaire ( $\text{Hg}_u$ )**: est un indicateur de l'exposition chronique au mercure inorganique et il est bien corrélé à l'intensité de l'exposition et aux effets sur la santé. L'interprétation des taux d'excrétion urinaire de mercure chez les travailleurs exposés au mercure inorganique, est la suivante [5] :

- Normal :  $\leq 5 \mu\text{g}/\text{L}$  ;
- Signal d'alarme exigeant la révision des mesures de prévention :  $> 50 \mu\text{g}/\text{L}$  ;
- Excrétion excessive requérant l'écartement du poste de travail :  $> 100 \mu\text{g}/\text{L}$  ;
- Symptômes manifestes d'empoisonnement :  $> 300 \mu\text{g}/\text{L}$ .

## MATERIEL ET METHODES

Il s'agit d'une étude prospective et descriptive, réalisée par le Centre National de Toxicologie (CNT) dans le cadre de la sur-

veillance biotoxicologique de l'exposition au risque chimique chez les travailleurs d'une entreprise d'exploitation de gaz à Hassi R'mel (H.R) située à environ 590 km au sud d'Alger.

### 1- Population d'étude :

La population étudiée de mars 2011 à juin 2012 est au nombre de **53**. Ont été inclus tous les travailleurs supposés être exposés au mercure lors du procédé de maintenance des installations de gaz.

Les travailleurs se répartissent, selon leur poste de travail, en trois catégories :

- Le personnel de sécurité (**N=21**) comprend des agents d'intervention et des agents de prévention ;
- Le personnel technique (**N=17**) représenté par les chefs de quart, les opérateurs et les laborantins ;
- Le personnel de maintenance (**N=15**) constitué par les mécaniciens, les électriciens et les agents d'équipements.

### 2- Déroulement de l'étude :

Une visite des lieux du champ d'exploitation de gaz de H.R a été effectuée afin de s'informer sur le procédé de révision, des conditions de travail et de cibler la population d'étude.

**Modalités de prélèvement :** Deux séries de prélèvement urinaires ont été effectuées :

- La première en dehors de toute exposition pour 40 travailleurs.
- La deuxième durant la période d'exposition : l'opération de révision dure en moyenne de 10 à 20 jours, pendant laquelle 13 travailleurs ont été prélevés au début et à la fin de la révision.

**Conditions de prélèvement :** Une quantité urinaire de 20mL est prélevée avant le début du poste et recueillie dans un tube à vis en polypropylène stérile et sans agent conservateur, puis acheminée par avion en glacière au CNT dans un délai de 5 jours.

**Questionnaire :** Chaque prélèvement est accompagné d'un questionnaire élaboré selon le modèle de la fiche de renseignements de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) [4]. Il est constitué de trois parties : l'identification de l'échantillon et les renseignements personnels, l'activité professionnelle et enfin les données médicales et biologiques de chaque travailleur.

### 3- Technique de dosage de la mercuriurie :

Le dosage du mercure urinaire est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique à vapeurs froides selon une méthode de dosage interne validée.

#### Matériel :

- Spectrophotomètre d'absorption atomique à vapeurs froides SAA 800 (Perkin Elmer®) ;
- Balance analytique (Ohaus Explorer® Pro) ;
- Etuve thermostatée (Binder®) ;
- Micropipettes (Transferpette®) réglables (10-100µl), (100-1000µl) et fixe (500µl)
- Papier filtre (Whatman®) (0,45µm) ;
- Verrerie de classe A (Fortuna®).

**Réactifs :** Acide nitrique HNO<sub>3</sub> supra-pur (Panreac®), acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supra-pur (Merck®), acide chlorhydrique HCl (Panreac®), chlorure d'hydroxylammo-

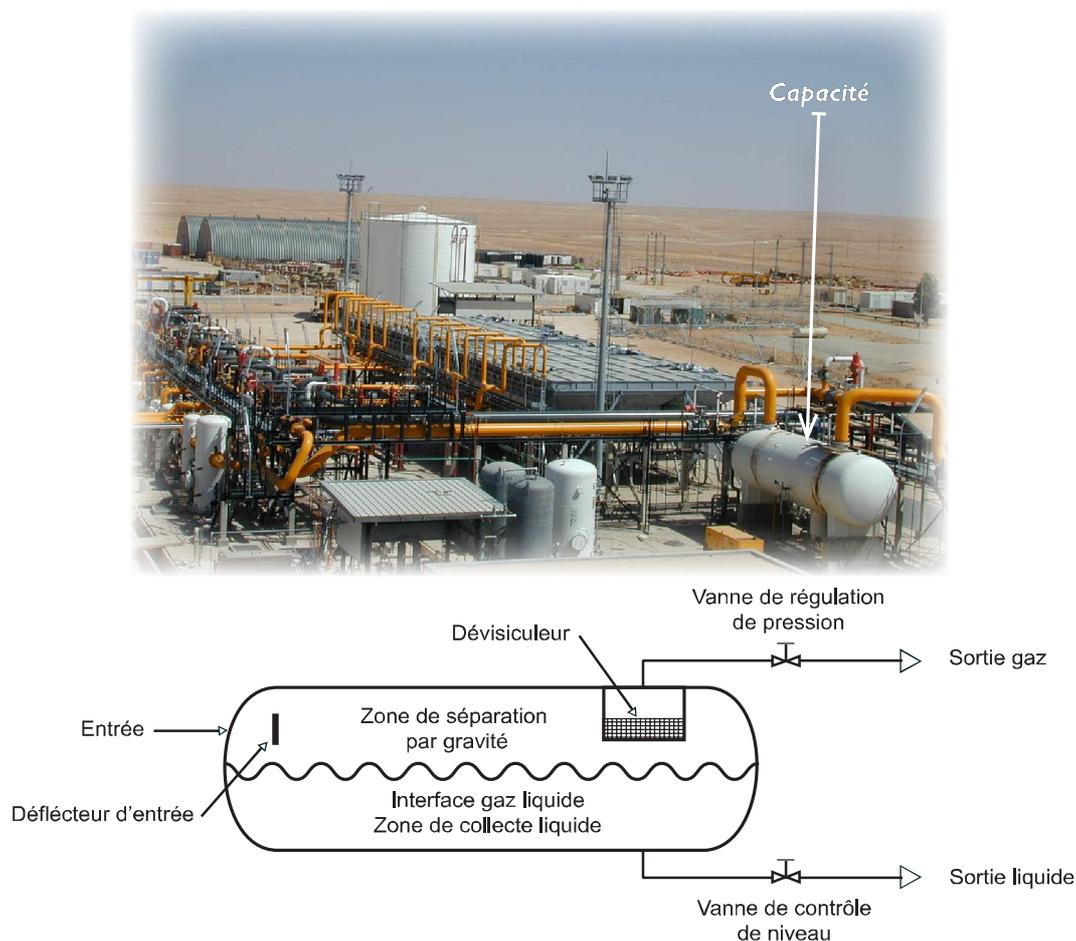
nium HONH<sub>3</sub>Cl (Merck®), permanganate de potassium KMnO<sub>4</sub> (Merck®), chlorure stanneux (Merck®) ou borohydrure de sodium (Merck®), eau distillée (18,2 mΩ), solution étalon de mercure à 1g/l (Panreac®), gaz de purge et de protection: Argon (≥ 99,99%).

### Mode opératoire :

- Les échantillons d'urines sont traités dans les mêmes conditions que les points de la gamme d'étalonnage;
- Une prise d'essai de 5 mL d'urine est mélangée avec l'HNO<sub>3</sub>, l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et le KMnO<sub>4</sub> dans un flacon à bouchon émeri, puis mise à l'étuve à 60°C ;

- Après refroidissement, ajouter le HONH<sub>3</sub>Cl et l'HCl ;
- Compléter avec de l'eau distillée à 20 mL ;
- Les préparations obtenues sont analysées selon les conditions opératoires suivantes :
  - Débit du Gaz Vecteur (Argon) ml/mn: 60-100
  - Temps D'intégration (s) : 20
  - Fente (nm) : 0.7
  - Longueur D'onde (nm) : 253.7
  - Volume Injecté (ml) : 0.5
- La limite de quantification (LQ) est de 0,11 µg/L.

Figure 1 : Centre de traitement de gaz (Hassi R'mel)



## RESULTATS

### 1. Caractéristiques socio-démographiques :

- Les travailleurs sont tous de sexe masculin avec une moyenne d'âge de **41,9 ± 8,5ans** (Mini. = 29 ans, Max. = 58 ans).
- Concernant les habitudes toxiques, **18,4%** sont des fumeurs contre **79,6%** de non-fumeurs et ils ne consomment pas d'alcool.

### 2. Données professionnelles :

#### Circonstances d'exposition au mercure:

Lors des révisions périodiques des trains (ensemble des pipelines) et unités de glycol (chaînes de production de gaz), des quantités de mercure sont récupérées de l'intérieur des cuves filtrantes ou capacités (figure1). Les travailleurs pénètrent à l'intérieur de ces capacités pendant **30 à 45 min** et effectuent le nettoyage, la vérification et l'inspection de la corrosion des parois. La révision complète des installations de gaz dure en moyenne **10 à 20 jours**, avec une exposition maximale pendant les **3 premiers jours** de l'opération.

#### Ancienneté, rythme de travail et rythme des révisions : (figure 2)

- L'ancienneté moyenne est de **15,2 ans ± 9,5** (Min: **1 ans** - Max: **32 ans**) et une proportion de **41,2%** ont une ancienneté supérieure à 20 ans.

- **88,7%** des travailleurs sont soumis à un rythme de relève (4 semaines de travail alternées par 4 semaines de repos, 7 jours sur 7 et 11 à 12 heures par jour) contre **11,3%** non soumis à la relève (6 jours par semaine et 8 heures par jour).
- Les rythmes de révision sont variables, allant d'une révision tous les 3ans à 4 ou 5 révisions par an avec une moyenne de **3 à 4** révisions par an.

### 3. Données cliniques :

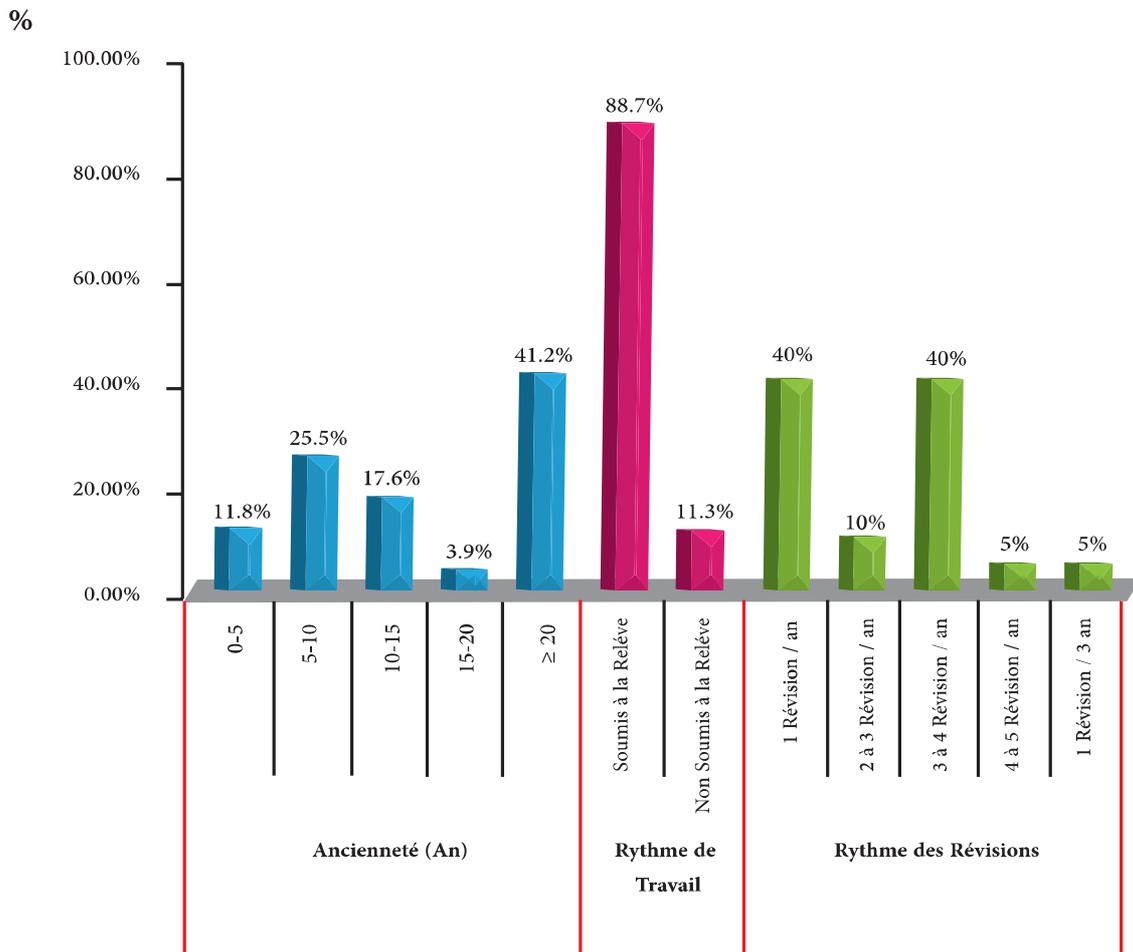
**Antécédents médico-chirurgicaux :** Sont présents chez 52,8% de la population dont les plus fréquents sont les troubles musculo-squelettiques (10,3%) et les affections ORL (5,1%).

**Surveillance médicale :** Elle est réalisée par le Centre de Médecine du Travail de Hassi R'mel (Tableau I). Chez ces travailleurs il n'y a pas de signes cliniques ou biologiques d'une intoxication chronique au mercure. Le syndrome anxio-dépressif retrouvé chez 4 personnes ne peut être lié aux signes neuropsychiques de l'intoxication au mercure car ce syndrome représente un antécédent médical.

### 4. Analyse de la mercuriurie :

#### Dosage du mercure urinaire en dehors des périodes de révision durant l'année 2011 :

Des dosages de la mercuriurie ( $Hg_U$ ) ont été effectués en dehors de toute exposition professionnelle au mercure chez 40 travailleurs.

**Figure 2** : Répartition de la population selon les données professionnelles

La valeur moyenne est de **1,18**µg/L et la valeur maximale retrouvée est de **7,6**µg/L. Les concentrations urinaires en mercure chez 18 travailleurs sont inférieures à la limite de quantification (0,11 µg/L).

**Dosage du mercure urinaire pendant la période de révision durant l'année 2012** (Tableau II) :

Deux prélèvements ont été réalisés durant la période de révision chez **13** travailleurs, le premier avant exposition (début de

révision) et le deuxième en fin d'exposition (fin de révision), l'intervalle séparant les deux prélèvements varie de 10 à 16 jours.

Les mercuriuries d'avant exposition s'échelonnent entre **0,11** et **2,12**µg/L et les valeurs de fin d'exposition varient de **0,11** à **5,94**µg/L à l'exception d'un travailleur ayant un taux de **20,6**µg/L. Ces résultats montrent que les concentrations en mercure urinaire [Hg<sub>u</sub>] de fin de révision sont 2 à 45 fois supérieures à celles du début de révision.

**Tableau I :** Données cliniques et biologiques de la surveillance médicale

	Résultats	Observations
<b>Signes neuropsychiques :</b> - Syndrome anxio-dépressif « Test de HAD »	Anxiété : 3 / 53 (5,6%) Dépression : 1/53 (1,9%)	• Antécédents probables, non liés à l'effet du mercure
- Evaluation de la motricité, coordination, fonction cérébelleuse	Examens et tests : <b>Normaux</b>	• Pas de signes neurologiques ou somatiques
<b>Champ visuel :</b>	<b>Normal</b>	
<b>Explorations biologiques :</b> Créatinine Clearance à la créatinine β2 micro-globuline	<b>Normales</b>	• Résultats non parvenus pour 14 travailleurs

Les résultats des dosages confirment que l'exposition professionnelle au mercure chez les travailleurs de cette entreprise existe mais qu'elle est de faible niveau.

Les mercuriuries obtenues sont bien en dessous des 50 µg/L, cependant pour 4 travailleurs, les [Hg<sub>u</sub>] dépassent la valeur normale (5 µg/L).

**Tableau II :** Résultats des dosages du mercure urinaire durant l'année 2012

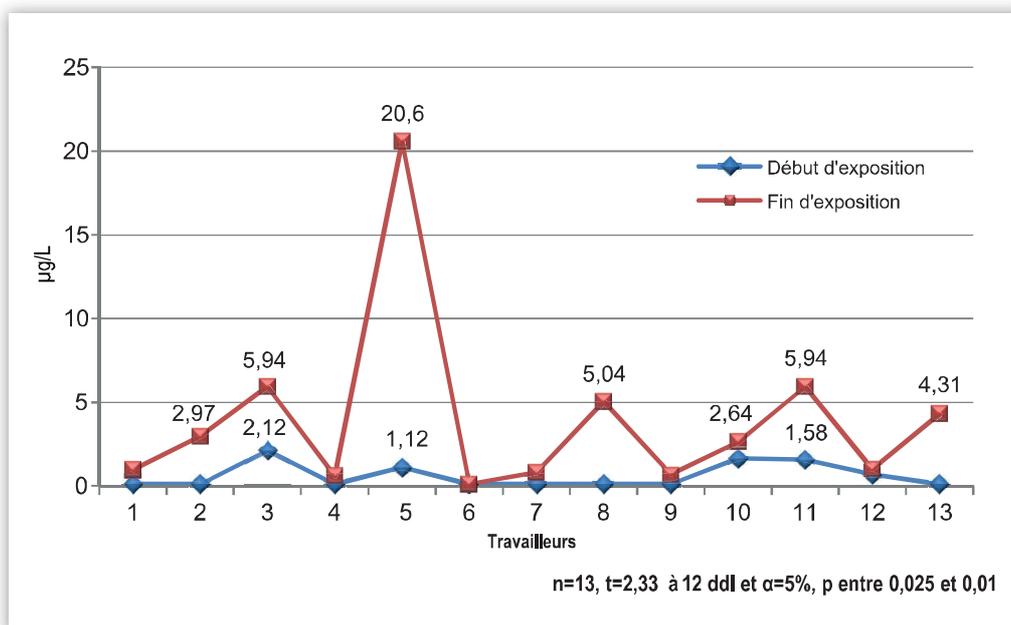
Effectifs	[Hg <sub>u</sub> ] avant exposition	[Hg <sub>u</sub> ] après exposition	Effectifs	[Hg <sub>u</sub> ] avant exposition	[Hg <sub>u</sub> ] après exposition
1	1,58	5,94	8	0,11	0,81
2	0,7	1,02	9	0,11	0,11
3	0,11	0,68	10	0,11	0,61
4	0,11	0,97	11	1,64	2,64
5	0,11	5,04	12	0,11	4,31
6	0,11	2,97	13	2,12	5,94
7	1,12	<b>20,6</b>	<b>Moyenne</b>	<b>0,7 ± 0,9</b>	<b>3,9 ± 5,4</b>

Résultats en µg/L

### Comparaison des résultats avant et après révision : (figure 3)

Les mercuriuries moyennes obtenues avant et après révision ont été comparées ; elles étaient respectivement de **0,7 ± 0,9** et **3,9 ± 5,4 µg/L**. Il existe entre ces valeurs une différence significative de

3,24 µg/L ( $p < 0,05$ ). Les résultats de ces travailleurs montrent donc une tendance à l'augmentation des concentrations de mercure urinaire en fin de révision par rapport au début. Le profil socio-professionnel des travailleurs ayant les plus grandes [Hg]<sub>u</sub> est décrit dans le tableau III.

**Figure 3** : Comparaison des concentrations de Hg urinaire**Tableau III** : Profil des travailleurs ayant les plus grandes valeurs de mercuriurie

Effectifs	[Hg <sub>u</sub> ] avant/ après exposition*	Age (Année)	Ancienneté (Année)	Rythme de travail	Poste de travail	Division	Rythme de révision (nbre/an)
1	1,58/5,94	55	32	NSR (non soumis à relève)	Chef d'équipe isolation industrielle	Maintenance	1
2	<b>1,12/20,6</b>	<b>49</b>	<b>7</b>	<b>4 x 4</b>	<b>Agent d'intervention</b>	<b>Sécurité</b>	<b>3 à 4</b>
3	0,11/5,04	29	1	4 x 4	Ingénieur sécurité	Sécurité	3 à 4
4	2,12/5,94	33	3	4 x 4	Technicien inspection d'équipements	Maintenance	3 à 4
5	0,11/4,31	58	27	4 x 4	Technicien mécanicien	Maintenance	3
6	0,11/2,97	47	24	4 x 4	Technicien intervention	Sécurité	3 à 4

\* Résultats en µg/L

## DISCUSSION

Cette étude **prospective** qui a débuté en mars 2011 avait pour objectifs la confirmation de l'exposition professionnelle au mercure des travailleurs de l'entreprise d'exploitation du gaz de H.R et la détermination de leur degré d'imprégnation mercurielle, après le procédé de maintenance.

Ces travailleurs sont potentiellement exposés au mercure durant la révision des installations de gaz, qui est un travail planifié et à intervalles réguliers (en moyenne **3 à 4 révisions** par an). L'exposition est plus importante les 3 premiers jours et lors du nettoyage des capacités avec une durée moyenne de **30 à 45 minutes** par capacité.

La surveillance biotoxicologique chez cette population est assurée par l'analyse de la concentration du Hg dans les urines, le choix de ce biomarqueur se justifie par la négligeable excrétion urinaire du mercure lié à un radical organique et par la bonne corrélation existante entre la mercuriurie et une exposition professionnelle chronique modérée ou subaiguë (lors des travaux de maintenance) au mercure inorganique dans ce secteur d'activité.

L'analyse des résultats du mercure urinaire pour les 53 travailleurs étudiés s'est faite en deux étapes :

- La première étape de dosage est réalisée en dehors de toute exposition (hors des périodes de révision) chez **40** travailleurs et a objectivé une mercuriurie nettement inférieure à **50 µg/L**. On peut expliquer ces résultats par trois hypothèses :

1. Une durée de détoxification biologique élevée permet l'élimination rapide des substances chimiques de l'organisme [6]. Ce critère est présent dans notre étude car **88,7%** des travailleurs sont soumis à un rythme de relève avec une période de repos de 4 semaines.
2. Les moyens de prévention collectifs et les EPI (équipements de protection individuelle) mis en place lors de l'opération de révision des installations de gaz sont probablement suffisants pour protéger les travailleurs du risque chimique et dans ce cas la surveillance biotoxicologique est un bon indicateur de l'efficacité de la prévention technique [7].

### 3. L'exposition au mercure est-elle quantitativement significative ?

La méthode qui permet d'évaluer avec précision, le degré d'exposition à une substance chimique est la métrologie d'ambiance (mesure de la concentration du toxique dans l'environnement de travail) [8]. Cependant la quantification du mercure par cette méthode est difficile à réaliser techniquement lors du procédé de révision.

- La 2<sup>e</sup> étape de dosage pourra répondre à cette troisième hypothèse, elle a été réalisée chez **13** travailleurs durant l'exposition (période de révision). Les résultats ont objectivé une augmentation significative des taux de mercure urinaire en fin d'exposition et après un intervalle assez court de 10 à 16 jours entre le début et la fin de révision. Ceci témoigne d'une exposition quantitativement **significative** au mercure lors de ce procédé de travail. Donc l'analyse avant et après la période d'exposition permet de mieux mesurer la modification du paramètre biologique résultant spécifiquement de l'exposition à évaluer [9].

La surveillance médicale des travailleurs qui ont **une ancienneté de plus de 10 ans** doit être renforcée, car le mercure est un toxique cumulatif dans l'organisme (les organes cibles principaux sont le système nerveux central et le rein) et plus la durée de l'exposition est élevée et plus le risque pour la santé est majeur [5,9,10].

Ainsi, selon l'arrêté du 9 juin 1997<sup>(\*)</sup> [11], est réalisée une visite médicale spéciale d'une périodicité de six mois recherchant surtout les signes neurologiques et les troubles psychiques et qui sera complétée par les examens paracliniques appropriés notamment les indicateurs d'effets biologiques ( $\beta$ 2 micro-globuline, bilan rénal) et les analyses biotoxicologiques spécifiques qui permettent de connaître le seuil d'absorption du toxique par l'organisme et dont la périodicité est estimée selon la fréquence de l'exposition au risque.

## CONCLUSION

La surveillance biotoxicologique est une des méthodes participant à la prévention du risque chimique dans sa double composante d'évaluation et de gestion du risque. L'étude réalisée était une première approche dans l'évaluation de l'exposition professionnelle au mercure des travailleurs du secteur gazier, grâce aux dosages du mercure urinaire qui ont permis de compléter la surveillance médicale spécifique et d'apporter des arguments significatifs sur l'exposition. En effet cette étude a démontré que l'exposition au mercure chez cette population est bien réelle, mais que le niveau d'exposition est faible. Le respect des valeurs limites biologiques de référence n'exclut en aucun cas la poursuite d'une surveillance

régulière de l'exposition et l'amélioration des mesures de prévention existantes.

Ainsi, d'autres objectifs sont visés notamment, la surveillance de la totalité des sujets exposés et la réalisation d'une cinétique de suivi bimensuelle.

## REFERENCES

1. Programme des Nations Unies pour l'environnement. Rejets de mercure provenant de l'industrie du pétrole et du gaz, UNEP(DTIE)/Hg/INC.3/5, Nations Unies, 2011
2. Carnell P, Row V, McKenna R. Minimising Mercury Emissions from Gas Processing and Liquefied Natural Gas Plants, HSE, 2007
3. Catilina P. Choudat D. et al. Indicateurs biologiques d'exposition, Médecine et risque au travail .Guide du médecin en milieu de travail , 2<sup>e</sup> Edition ; 2009 : 625 – 635
4. BIOTOX. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. INRS, 2012 ([www.inrs.fr/biotox](http://www.inrs.fr/biotox))
5. Lauwerys R. Mercure. Chapitre I : principales substances inorganiques et organométalliques,. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 4e Edition, édition Masson ; 2003 : 219-239
6. Desoille H., Scherrer J., Truhaut R . Valeur et limites du dépistage clinique et biologique, Précis de médecine du travail-Ed Masson 5e édition, 1987, p113 – 115.

(\*) Arrêté interministériel du 09 juin 1997 (J.O. R.A du 12 novembre 1997) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale (travaux comportant la préparation, l'emploi, la manipulation ou l'exposition au mercure et à ses composés).

7. Schach V, Jahanbakht S, Livardjani F et al. Surveillance médicale des sujets exposés professionnellement au mercure. STRASBOURG  
Encycl Médichir (Editions Scientifiques et Médicales Elsevier SAS, Paris), Toxicologie-Pathologie professionnelle, 16-001-B-15 ; 2003:8p
8. PNUE (2008). Le mercure et l'industrie. Evaluation mondiale du mercure. Service Substances chimiques, Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE), Genève (Suisse) [http://www.chem.unep.ch/mercury/partnerships/new\\_partnership.htm](http://www.chem.unep.ch/mercury/partnerships/new_partnership.htm)
9. Hoet P, Haufroid V. Surveillance biologique des expositions toxiques environnementales et professionnelles.  
10. Desoille H., Scherrer J., Truhaut R. Mercure. Précis de médecine du travail. 5<sup>e</sup> Edition ; 1987 : 533- 537
11. Journal Officiel de la République Algérienne n°75, 12 novembre 1997. Arrêté interministériel du 9 juin 1997 fixant la liste des travaux où les travailleurs sont fortement exposés aux risques professionnels ■