

Métrologie

DES PRÉLÈVEMENTS DE SURFACE ET CUTANÉS POUR AMÉLIORER L'ÉVALUATION DU RISQUE CHIMIQUE

Les prélèvements de surface et cutanés pourraient être utilisés comme outils simples et rapides pour évaluer l'exposition à des polluants chimiques peu ou pas volatils. Or, par manque d'homogénéisation des techniques et des pratiques, ils sont encore peu utilisés. Une harmonisation des méthodologies de validation des prélèvements, associée à la définition de valeurs limites de référence, ouvrirait la voie au développement de ces techniques.

SURFACE AND SKIN SAMPLES FOR ENHANCING CHEMICAL RISK ASSESSMENT – Surface and skin samples could be used as quick, simple aids to assessing exposure to lowly or non-volatile chemical pollutants. However, they are still little used due to non-uniformity of methods and practices. Harmonisation of sample validation methodologies combined with definition of reference limit values would open the way to developing these methods.

WILLIAMS
ESTÈVE
INRS,
département
Métrologie
des polluants

MICHEL HÉRY
INRS,
Direction
déléguée aux
applications

Pour les acteurs de la santé et de la sécurité au travail, qu'ils soient institutionnels ou issus du secteur privé, évaluation des expositions aux polluants chimiques rime généralement avec détermination des concentrations atmosphériques de ces polluants. L'inhalation est certes très souvent le principal mode de pénétration des polluants dans l'organisme, mais il n'est pas le seul :

- la pénétration percutanée de certains produits chimiques est loin d'être négligeable : à travers la peau laissée sans protection (ou si cette protection est insuffisante ou inadaptée), des quantités significatives de certaines molécules présentes dans l'atmosphère peuvent pénétrer dans l'organisme ;
- le dépôt d'aérosols sur différentes surfaces de l'environnement de travail (ou l'adsorption de gaz sur des poussières présentes sur ces surfaces) peut avoir pour conséquence une contamination des opérateurs, par pénétration percutanée ou par ingestion de ces poussières déposées sur leurs mains non protégées ;
- la contamination non consciente de surfaces de travail par des molécules à très faible tension de vapeur (dont on ne soupçonne donc pas la présence, ni dans l'atmosphère, ni sur ces surfaces) au cours d'opérations mal maîtrisées peut se tra-

duire par des expositions de travailleurs selon des modes de transfert analogues à ceux qui ont été décrits dans l'item précédent...

Des études récentes de l'INRS ont montré l'importance de ces phénomènes au niveau des expositions professionnelles. Dans ce cadre, les prélèvements surfaciques et cutanés pourraient représenter un outil préliminaire simple permettant d'évaluer l'exposition des travailleurs à certaines substances chimiques présentes sur les surfaces de leur environnement de travail direct.

Concernant les phénomènes de pénétration percutanée, une étude consacrée à l'évaluation des expositions aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les opérations de maintenance des fours à cémentation a montré qu'elle constitue une voie de pénétration majeure dans l'organisme, bien avant la voie respiratoire. La détermination des métabolites urinaires des HAP des ouvriers concernés a en effet montré l'excrétion de quantités de polluants très supérieures à celles qu'on aurait pu attendre au vu des résultats des mesures atmosphériques. En parallèle, plusieurs techniques de prélèvements sur diverses surfaces ont été mises en œuvre :

- prélèvements (indolores) de la couche cornée superficielle en différents points du corps (figure,



© Jacques Guillet pour l'INRS

- main, bras), à l'aide d'une petite bande adhésive;
- prélèvements, à l'aide de bandes adhésives, sur la face interne de combinaisons à usage unique fabriquées à base de fibres de polyéthylène (ces combinaisons étant supposées protéger des particules sèches);
- prélèvements par essuyage, c'est-à-dire par un nettoyage des parties souillées de la peau avec une lingette humide sans solvant.

Avec de petites différences techniques en fonction des supports de prélèvement utilisés, un dosage des HAP recueillis a ensuite été réalisé par chromatographie liquide haute performance (CLHP) après désorption des supports en milieu solvant.

De même, des expositions à des substances cytotoxiques ont été mises en évidence chez des personnels employés dans des laboratoires hospitaliers chargés de la préparation des solutés pour des cures anti-cancéreuses et de l'administration de ces produits. 14% des échantillons urinaires recueillis chez des médecins, infirmiers, aides-soignants, agents de service hospitalier, pharmaciens et préparateurs contenaient ces composés eux-mêmes cancérigènes. Bien que, compte tenu de la toxicité de ces molécules, toutes les opérations de préparation se soient déroulées en milieu clos et que l'administration aux patients puis l'élimina-

tion des contenants aient fait l'objet de procédures particulières, des frottis de surfaces ont permis de mettre en évidence qu'un certain nombre d'entre elles étaient polluées (pailles, faces externes des préparations, poignées de portes, combinés téléphoniques, souris d'ordinateurs, etc.). Elles constituent vraisemblablement la source de contamination des personnels exposés, par contact avec la peau ou par ingestion.

Ces deux exemples montrent bien tout l'intérêt de développer ces techniques d'évaluation de l'exposition directe ou indirecte par la réalisation de frottis de surface ou l'analyse de prélèvements représentatifs de l'exposition cutanée. Cependant, ils se situent actuellement davantage dans le registre de la recherche appliquée que de l'évaluation au quotidien des expositions.

Des techniques très disparates, la nécessité d'une homogénéisation

En effet, ce domaine émergent d'évaluation des expositions humaines aux agents chimiques est confronté à de nombreux obstacles techniques liés à la très grande diversité des substances prélevables ainsi que des surfaces concernées. Compte tenu du peu de recul actuel dans ce domaine d'évaluation, ces difficultés entraînent un manque





© Serge Morillon/NRS

Dans un atelier de projection thermique de zinc et d'aluminium, un opérateur réalise un prélèvement sur sa joue à l'aide d'une lingette.

d'harmonisation et de standardisation des méthodologies et du matériel employés qui constitue un frein supplémentaire à l'utilisation et au développement de cette voie de caractérisation de l'exposition des travailleurs.

Un certain nombre de méthodes de prélèvements surfaciques, décrites dans les guides et documents techniques proposés par des organismes scientifiques ou de normalisation (NIOSH, OSHA, ASTM, ISO, CEN, AFNOR, etc.), sont actuellement disponibles. Elles sont généralement spécifiques de substances ou de conditions de prélèvement très particulières (substances données, surface donnée, conditions précises, etc.), ce qui multiplie leur nombre. La plupart concerne le domaine des métaux-métalloïdes et des particules. Le prélèvement des composés organiques semble nettement moins documenté, hormis pour certaines classes bien spécifiques d'intérêt plutôt environnemental (pesticides, herbicides, dioxines, HAP, etc.) ou médical et médico-légal (antibiotiques, médicaments cytotoxiques, métamphétamine, etc.).

Par ailleurs, la plupart des travaux a concerné des

surfaces modèles lisses non poreuses (verre, feuille aluminium, acier inox) ne reflétant pas forcément la nature réelle des surfaces contaminées (peau, bois, surface poreuse ou rugueuse, etc.). En conséquence, les guides méthodologiques de prélèvements cutanés sont quasiment inexistantes (en raison peut-être de la complexité des mécanismes mis en jeu).

D'une façon générale, deux méthodologies principales de prélèvements de surface émergent depuis quelques années :

- Des prélèvements à l'aide de lingettes, parfois appelés frottis de surface ou prélèvements par essuyage, utilisés pour tout type de composés chimiques (organiques et inorganiques).

En pratique, les supports de prélèvements de type lingettes peuvent être de natures très variées d'une étude à l'autre. Ils sont généralement utilisés humidifiés à l'aide de mélanges adaptés aux substances ciblées. Selon des études comparatives, l'efficacité du prélèvement est meilleure avec une lingette humidifiée qu'avec une lingette sèche, et encore meilleure en utilisant un alcool (éthanol ou iso-propanol par exemple) plutôt que de l'eau pure.

- Des prélèvements effectués sur filtres par aspiration (ou micro-aspiration) à débit constant à l'aide de pompes ou d'autres dispositifs (canisters par exemple).

Ce type de prélèvement, mieux adapté au prélèvement sur surfaces rugueuses, est réservé aux métaux, métalloïdes (béryllium, plomb, oxydes, etc.) ou autres composés particuliers (poudres organiques, silice, amiante). Là encore, les pratiques varient (débit de prélèvement, durée du prélèvement, longueur de la canule de prélèvement, angle de cette canule, etc.). Bien que les supports de prélèvement soient des filtres secs de faible porosité ($< 1 \mu\text{m}$), la nature et la marque peuvent varier selon les études et les guides.

Concernant ces deux méthodologies, il semble se dégager un consensus sur la surface de prélèvement optimale - un carré de 10 x 10 cm - qui correspond à environ une à deux fois la surface d'une paume de main.

Ces dernières années, des méthodes alternatives d'évaluation de l'exposition cutanée aux substances chimiques (prélèvement de substances organiques par gaze adhésive, prélèvement de pesticides par perméation par exemple) ont été utilisées. Encore expérimentales, elles semblent moins concluantes et moins universelles. En outre, l'impact de la surface n'a pas été étudié sur ces protocoles de prélèvement.

Une fois les prélèvements sur une surface réalisés, les échantillons doivent être analysés de manière qualitative ou quantitative. D'une manière générale, le traitement post-prélèvement dépend du (des) composé(s) recherché(s), ainsi que de la précision souhaitée. Classiquement, les échantillons prélevés

sont analysés avec des méthodes conventionnelles développées pour l'analyse des substances ciblées (méthodes MétroPol, méthodes ISO, etc.) avec utilisation d'étalons internes ou externes pour des études à but quantitatif. Dans le cadre d'analyses qualitatives, d'autres procédés sont aujourd'hui développés et testés.

Les tendances prévisibles de l'évolution de ces techniques

Pour l'heure, si le domaine du prélèvement de surface n'est pas assez structuré et manque d'harmonisation des pratiques, la volonté est forte d'aller vers une standardisation des méthodes de prélèvement afin, notamment, de pouvoir comparer les données inter-études.

L'efficacité du prélèvement dépendant d'une interaction complexe surface/composé/média collecteur et au regard des composés chimiques nombreux et de natures différentes, notamment sur les lieux de travail, une méthodologie universelle semble utopique. En revanche, une harmonisation des méthodologies de validation des prélèvements de surface semble plus réaliste. Par exemple, une méthode de validation simplifiée faisant appel à un nombre restreint de médias collecteurs et de surfaces modèles pourrait être pertinente. Lewis *et al.* (ASTM October Meeting, San Antonio, 14 et 15 octobre 2010) avancent la possibilité de proposer une surface de bois artificiel standard pour développer et valider les méthodes de prélèvement sur bois. Cette surface, pour le moment à l'étape de prototype, est obtenue après sondage d'un matériau réel par microscopie laser 3D, suivi d'un pressage hydraulique d'un matériau composite.

Un des freins sous-jacents à cette standardisation est sans doute lié à la difficulté d'interprétation des résultats et, principalement, dans la corrélation entre le résultat du prélèvement et l'absorption réelle des composés, à la fois par la peau mais aussi par ingestion. Des modèles mathématiques commencent à être proposés afin de relier les prélèvements cutanés à l'absorption par la peau en fonction de certains paramètres et coefficients de pénétration liés aux propriétés physico-chimiques des substances (lipophilie, pH, solubilité, taille des particules, etc.). En revanche, il reste très difficile de lier un résultat de prélèvement de surface à une absorption réelle qui dépendra en partie des pratiques de chaque opérateur. Cette technique reste cependant un outil d'évaluation simple des expositions potentielles et d'identification des sources de contamination. De plus, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de valeurs limites de référence – hormis pour le plomb, le béryllium et les polychlorobiphényles (PCB) pour lesquels l'Agence américaine de protection de l'environnement (USEPA) recommande des valeurs limites de prélèvement de sur-

face. Cette absence de valeurs réglementaires finit également par freiner le développement et l'utilisation de ces méthodes. La notion d'ASL (*Acceptable Surface Limit*), équivalent des VLEP atmosphériques, est aujourd'hui de plus en plus évoquée afin d'apporter un poids aux mesures issues de prélèvements de surface, et de pouvoir ainsi contribuer à leur développement et généralisation.

Enfin, dans le but d'établir un lien entre la mesure et l'absorption réelle, des analyses biologiques sur les composés ciblés et/ou leurs métabolites semblent indispensables, à la fois pour les composés organiques et inorganiques. Cette corrélation expérimentale devrait contribuer à la définition de valeurs limites réglementaires ou indicatives (notion d'ASLs).

Améliorer la connaissance du transfert des surfaces contaminées vers la peau

À plus long terme, pouvoir relier la mesure du prélèvement surfacique à une absorption réelle par l'organisme, permettrait de proposer des valeurs limites de contaminations surfaciques indicatives ou réglementaires.

Des travaux expérimentaux, ainsi que des modèles mathématiques concernant le passage trans-cutané existent. En revanche, l'étape de contamination de la surface vers la peau est souvent mal caractérisée. Même s'il existe des travaux portant sur le taux de passage (ou facteur de transfert) d'un point de vue mécanique, la notion de comportement individuel entre ici grandement en ligne de compte. Exposées au même environnement, deux personnes ne capteront pas nécessairement la même quantité de polluants sur elles. Rodes *et al.* ont mis en évidence l'influence de paramètres physiques sur les taux de transfert d'un agent traçant à partir de surfaces références contaminées. Ainsi, la masse de cet agent passant de la surface vers la peau par contact diminue lorsque la rugosité de la surface augmente, ou encore l'humidité des mains favorise le transfert de polluants.

Une étude expérimentale à plus grande échelle pour caractériser le taux de passage des contaminants des surfaces vers les salariés semble particulièrement indiquée. Il conviendrait d'évaluer le transfert par contact avec certaines surfaces représentatives pour différentes familles de contaminants. Ces résultats expérimentaux, couplés avec des critères ergonomiques à déterminer donneraient une information cruciale sur un taux de transfert moyen vers le salarié, et permettrait d'objectiver des valeurs limites de contaminants sur les surfaces. Ainsi, une meilleure connaissance de ce domaine charnière permettrait de faire un lien entre surfaces polluées et absorption par l'organisme, et de proposer, à terme, un système de valeurs limites. ●



FOCUS SUR... quelques exemples d'applications potentielles des prélèvements de surface et cutanés

Mesurer la concentration en plomb au sol

Déjà utilisés dans le cadre de la restitution après travaux de retrait de peintures contenant du plomb dans les habitations, les prélèvements surfaciques du plomb particulaire doivent être effectués sur les sols. La concentration des poussières au sol doit être inférieure à 1000 µg/m². La méthodologie du contrôle est définie dans l'arrêté du 12 mai 2009 relatif au contrôle des travaux en présence de plomb, réalisés en application de l'article L. 1334-2 du Code de la santé publique.

Évaluer l'efficacité des dispositifs d'aspiration des polluants

Les installations de ventilations des locaux de travail ont pour objectif de supprimer ou de limiter les polluants atmosphériques présents. En fonction de la nature des substances émises par les procédés de travail et de l'efficacité de l'aspiration, le dépôt sur les surfaces est donc variable. La performance de ces dispositifs (aspiration à la source, aspiration centralisée, etc.) dépend de nombreux paramètres et ne peut actuellement être vérifiée que par contrôle métrologique des concentrations des polluants présents dans l'atmosphère.

Le suivi qualitatif et quantitatif des substances déposées sur des surfaces en différents lieux d'un atelier par exemple, permettrait de mesurer l'efficacité de l'installation d'aspiration des polluants. Les prélèvements par essuyage à l'aide de lingettes sont beaucoup plus simples à mettre en œuvre et plus rapide que les prélèvements par pompage à poste fixe. Outre l'absence de contrainte liée à la mise en place de dispositifs de pompage (encombrement, bruit, maintenance sur site, etc.), la possibilité de collecter des polluants déposés sur une longue durée présente un réel intérêt en termes de sensibilité du diagnostic. Cette application n'est envisageable que si les méthodes sont stabilisées, validées indépendamment des surfaces de collecte et, surtout, reproductibles.

Identification de polluants sur des surfaces en contact avec les salariés

Par exemple, l'essuyage de poignées de portes, de rampes d'escaliers, de manche d'outils, de poignées d'accès à des installations... permettrait d'objectiver la présence de polluants et la contamination des salariés par contact cutané. Une telle démarche démontrerait,

non pas la contamination des salariés, mais le transfert indirect des polluants à différents endroits. L'intérêt de cette démarche a été montré lors des travaux sur l'exposition à des substances cytotoxiques en milieu hospitalier. La mise en évidence de ce type de contamination de surface devrait être suivie d'une analyse de l'activité qui aurait pour objectif d'identifier les pratiques existantes sources de la contamination.

Évaluer l'état de dégradation des matériaux contenant de l'amiante

Dans le cadre du programme de désamiantage des bâtiments et des installations et de la surveillance renforcée en santé publique (aspects environnementaux et aspects travail) des locaux amiantés et de leur capacité à générer des fibres dans l'atmosphère, un programme de surveillance est prévu par la réglementation en fonction de l'état de dégradation estimé à partir de constatations visuelles et de mesurages de la pollution atmosphérique. Les méthodes employées



© Grégoire Maisonneuve pour l'INRS

Un revêtement de peinture usé laisse affleurer un matériau amianté.

sont assez lourdes et interviennent dans un contexte où la capacité en nombre de prélèvements et d'analyses en France est limitée. Des pistes comme la réalisation de frottis de surface dans les locaux amiantés pourraient être envisagées pour permettre une évaluation probablement plus simple de l'état de dégradation des flocages et autres matériaux contenant de l'amianté. Si la technique se révélait effectivement plus simple et moins coûteuse (même avec des niveaux de précision et d'incertitude accrus), elle permettrait peut-être un suivi plus rapproché de l'état d'émission de ces matériaux. La priorisation des travaux s'en trouverait améliorée et les risques d'exposition professionnelle ou environnementale diminués. ●