

Notes techniques

LE PRÉLÈVEMENT SURFACIQUE: VERS UN NOUVEL OUTIL D'ÉVALUATION

Afin de répondre à la demande de méthodes d'évaluation de l'exposition aux polluants qui se déposent sur les surfaces de travail, l'INRS a entrepris de mettre au point des méthodologies d'évaluation standardisées, permettant d'envisager différentes actions de prévention. Une étude a été menée afin d'identifier les paramètres qui influent sur l'efficacité des prélèvements, ainsi que leur degré d'influence.

WILLIAMS
ESTÈVE
INRS,
département
Métrologie
des polluants

Lorsque des polluants émis par des activités professionnelles ne sont pas intégralement captés à la source par des systèmes de protection collective, l'atmosphère de travail est polluée. Après leur émission, les polluants peuvent se déplacer dans l'atmosphère, puis se déposer sous l'action de différents mécanismes physiques et également selon leur nature physico-chimique [1-5]. Les salariés présents dans cette atmosphère peuvent alors être exposés soit de façon directe par inhalation

et par dépôt des polluants sur les parties de leur peau non protégées telles que le visage ou les mains, soit de manière indirecte par contact avec les vêtements de travail et les surfaces professionnelles environnantes, eux-mêmes contaminées. Outre la pollution par déposition sur les surfaces, celles-ci peuvent également être souillées par des projections de matières contaminantes, comme des solvants, des peintures, des poudres, etc., selon l'activité professionnelle considérée. Une fois présents sur l'épiderme, ces polluants peuvent pénétrer

RÉSUMÉ

L'évaluation de l'exposition aux composés chimiques a longtemps été focalisée sur la seule mesure de la fraction volatile de ces composés, et donc à la voie d'exposition par inhalation. L'importance de la voie d'exposition par contact avec des surfaces contaminées semble aujourd'hui incontestable. Cependant, les méthodes d'évaluation des

contaminants présents sur les surfaces sont peu nombreuses et souvent spécifiques. Ce domaine émergent d'évaluation de l'exposition des travailleurs nécessite un effort d'harmonisation des pratiques, notamment pour pouvoir comparer les données de terrain. Dans le but de proposer une démarche méthodologique structurée et fondée sur des données concrètes,

une étude expérimentale a été menée et a permis d'évaluer l'influence de paramètres opératoires. Cette méthodologie, qui sera mise à disposition début 2018 dans la base de données Metropol, fait actuellement l'objet d'une phase validation sur des cas réels d'exposition.

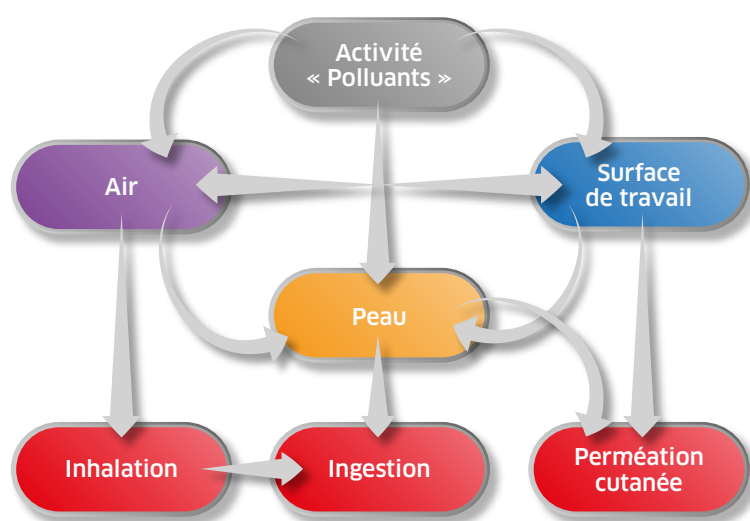
Surface sampling: towards a new assessment tool

For a long time, evaluation of exposure to chemical compounds was focused on measuring merely the volatile fraction of the compounds and thus, on exposure by inhalation. The significance of exposure through coming into contact with contaminated surfaces appears indisputable today. However, few

methods exist for assessing the contaminants present on surfaces, and those that do exist are often specific. This emerging field in worker exposure assessment needs an effort to be made to harmonize practices, in particular to enable field data to be compared. With the aim of proposing a methodological approach that is structured and

that is based on practical data, an experimental study was conducted and has made it possible to assess the influence of operating parameters. This methodology, which will be made available by the beginning of 2018 in the Metropol database, is currently undergoing a validation phase using real exposure cases.

dans l'organisme par passage transcutané [6, 7], voire par ingestion en cas de contact main-bouche. La figure 1 synthétise les différents modes possibles d'exposition des salariés aux agents toxiques. La complexité des mécanismes mis en jeu dans la contamination à partir de surfaces polluées peut expliquer le manque d'informations disponibles dans la littérature. Ce mode de contamination a été très largement sous-estimé en hygiène industrielle, ou du moins peu étudié et documenté, comparativement à l'exposition des salariés par inhalation. En effet, l'évaluation de l'exposition aux composés chimiques a longtemps été focalisée sur la seule mesure de la fraction volatile et aérosolisée de ces composés, et donc à la voie d'exposition par inhalation. Pourtant, l'utilisation de produits semi-volatils et particulaires, notamment les nanomatériaux, s'est développée dans de nombreux secteurs d'activité, favorisant l'exposition cutanée directe ou indirecte par dépôt sur les surfaces et les objets. Cette exposition peut alors entraîner des effets toxicologiques spécifiques aux polluants concernés et à ce mode d'exposition, tels que des effets cancérigènes et mutagènes, mais également allergiques [8-13]. De la même manière, l'établissement de valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) prend en compte les effets toxiques induits par l'inhalation des produits. Or, pour une même substance, les mécanismes d'absorption et de métabolisation sont souvent différents par voie cutanée et par inhalation, et impliquent des effets sur la santé différents. Depuis 2008, l'Agence nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation de l'environnement et du travail (Anses) a décidé d'attribuer la mention « peau » à certaines substances, en complément des VLEP, afin d'alerter sur les effets sanitaires potentiels d'une exposition cutanée à ces substances. En effet, l'exposition à certains de ces composés peut entraîner des effets sur la santé par contact, en dépit du respect des VLEP. Cette mention « peau » donne une information qualitative car, en l'absence de méthode d'évaluation de l'exposition, il est impossible d'établir un seuil limite d'exposition par cette voie. Le seul mode d'évaluation est la mesure des indicateurs biologiques d'exposition ou d'effet, qui ne sont pas toujours disponibles et, surtout, qui interviennent après l'exposition. Dans ce contexte, la demande d'évaluation des contaminations surfaciques est aujourd'hui grandissante, principalement en hygiène industrielle, et le besoin de méthodes opérationnelles et robustes est bien présent. Or, la littérature montre que ce domaine émergent n'est actuellement pas suffisamment structuré [14, 15], ce qui entraîne un manque d'harmonisation et de standardisation des méthodes utilisées et rend les comparaisons entre études délicates. L'absence de valeurs limites d'exposition aux pollutions surfaciques ou de valeurs



↑ FIGURE 1
Chemins possibles
d'exposition
professionnelle
à des agents
toxiques.

de référence témoigne de ce manque de maturité et de connaissance en la matière.

Afin de combler en partie ces lacunes méthodologiques, il apparaît nécessaire de proposer des méthodologies standardisées, permettant une évaluation quantitative des pollutions sur les surfaces de travail, afin d'envisager des actions de prévention comme la modification des postes de travail, l'amélioration des systèmes de ventilation et d'extraction ou le port d'EPI adaptés. L'étude présentée dans cet article décrit la démarche entreprise par l'INRS pour proposer des méthodologies d'évaluation des pollutions surfaciques, pour pouvoir répondre rapidement aux demandes des intervenants en prévention quant à l'évaluation de l'exposition des salariés aux surfaces contaminées. Une étude expérimentale a été menée pour identifier les paramètres influant potentiellement l'efficacité des prélèvements, mais également quantifier précisément le degré d'influence de chacun d'entre eux. Ces résultats expérimentaux ont ensuite été intégrés à une réflexion plus globale, couplée à une analyse de la littérature et des pratiques courantes, pour concevoir un guide méthodologique de développement de protocoles de prélèvements.

Les principales techniques pour évaluer les pollutions surfaciques

D'une façon générale, deux méthodologies principales de prélèvements surfaciques (Cf. Figure 2) sont fréquemment employées :

- des prélèvements à l'aide de lingettes, parfois appelés frottis de surface ou prélèvements par essuyage, utilisés pour tous types de composés chimiques (inorganiques ou organiques, particuliers ou semi-volatils). Ce type de prélèvement est réservé aux surfaces lisses ou peu rugueuses. En pratique, la nature des lingettes est variable d'une étude à l'autre. Ces supports de prélèvement sont généralement utilisés « humidifiés », à l'aide de mélanges adaptés aux substances





↑ FIGURE 2
Exemple de
prélèvements
surfaciques par
essuyage et par
aspiration.

prélevées. Les lingettes les plus couramment utilisées sont des lingettes commerciales pré-humidifiées, des tampons de coton, des compresses de coton tissé, du papier filtre, des éponges, etc. ;

- des prélèvements par aspiration à débit constant à l'aide de pompes ou de canisters, effectués sur des cassettes pourvues de filtres adaptés. Ce type de prélèvement, adapté à tous types de surfaces, vise essentiellement les composés particulaires, fibreux, poudreux ou pulvérulents, organiques ou inorganiques.

Les paramètres d'influence sur l'efficacité des prélèvements surfaciques

L'étude a tout d'abord consisté à évaluer l'influence de certains paramètres d'intérêt sur l'efficacité du prélèvement surfacique: entre autres, la nature physico-chimique du composé, l'état de surface, certains paramètres environnementaux, la nature de la lingette pour l'essuyage, ou encore le débit de prélèvement pour l'aspiration. En effet, à chaque situation de prélèvement correspondent des conditions opératoires optimales. Cependant, en pratique, la totalité de ces paramètres est rarement prise en compte. Des protocoles standards sont généralement appliqués, au risque de sous-évaluer la quantité prélevée, et donc de sous-estimer l'exposition des salariés.

L'étude a porté sur plusieurs composés-modèles appartenant à différentes familles chimiques:

- trois composés organiques de propriétés différentes, notamment quant à leur polarité: le bisphénol A (BPA), le di(2-ethylhexyl)-phtalate (DEHP) et l'anthracène;
- trois composés inorganiques dérivés du zinc, de natures différentes: l'oxyde de zinc, le sulfate de zinc et le zinc métallique en poudre micronique.

De la même manière, plusieurs surfaces-modèles représentatives des surfaces les plus couramment rencontrées en milieu professionnel ont été étudiées. Sept ont été retenues: carrelage lisse, carrelage rugueux, surfaces de type béton, tissu, moquette; deux surfaces mélaminées d'aspects différents. La superficie de prélèvement a été fixée à un carré de dix centimètres de côté, ce qui correspond à la valeur

la plus fréquemment rencontrée dans la littérature. L'objectif était d'évaluer les taux de récupération des polluants selon la méthodologie de prélèvement employée. Il était impératif de parfaitement contrôler les quantités déposées sur les surfaces. Pour y parvenir, deux techniques ont été utilisées selon les besoins opératoires:

- le dépôt de solutions ou de suspensions contenant les composés chimiques. Le solvant était ensuite évaporé naturellement sous atmosphère ventilée, pour obtenir une surface recouverte d'un dépôt sec de composés chimiques. Ce mode de contamination contrôlé a été utilisé pour les expériences de prélèvement par essuyage;
- le dépôt en banc de génération d'atmosphère contrôlée, plus lourd à mettre en œuvre, qui consiste à introduire de façon constante un composé particulaire dans une chambre de génération, à l'aide d'un réservoir à piston équipé en sortie d'une brosse tournante. La poudre introduite de façon contrôlée dans l'enceinte hermétique du banc se dépose ensuite naturellement et de façon homogène, par sédimentation sur les surfaces modèles. Ce mode de contamination contrôlé était particulièrement adapté aux expériences de prélèvement par aspiration de poudres inorganiques.

Exemples de résultats obtenus en laboratoire

Cette étude a intégré un grand nombre de situations et de paramètres, en dépit de l'utilisation de plans d'expériences pour réduire le nombre de manipulations et d'échantillons et tout en gardant une robustesse statistique. Par conséquent, pour simplifier la lecture, seuls trois exemples de résultats sont présentés ici.

Prélèvement par aspiration de poudre de zinc métallique de taille micronique

L'analyse statistique des résultats concernant le prélèvement par aspiration de particules de zinc d'un diamètre géométrique centré sur 20 µm met en évidence une influence variable des différents paramètres étudiés. L'état de surface, caractérisé notamment par la rugosité et la nature physique des surfaces-modèles considérées et le débit de prélèvement, ont une influence très significative sur la performance des prélèvements.

Pour le premier paramètre (nature des surfaces), une différence significative a été mise en évidence entre des surfaces dites « rigides », telles que le carrelage lisse et le carrelage très rugueux, et des surfaces textiles comme le tissu et la moquette (Cf. Figure 3). Les particules ont tendance à pénétrer plus profondément dans les matériaux textiles plus ou moins denses, ce qui rend leur récupération par aspiration difficile, même à fort débit de 10 l/min, contrairement aux deux autres matériaux durs, pour lesquels les particules restent déposées en surface.

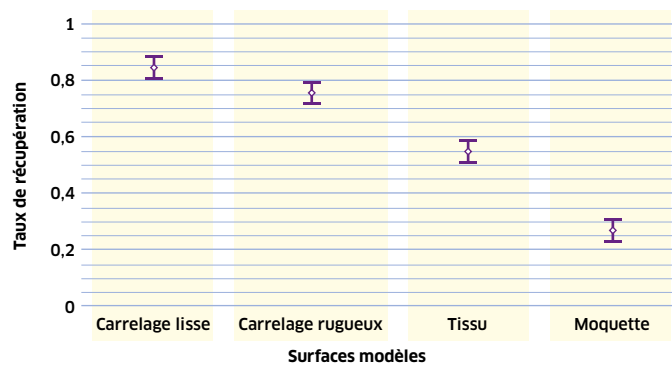
Le traitement statistique des résultats des plans d'expériences effectué sous Statgraphics® (version Centurion XVI) a permis d'étudier les interactions entre paramètres. À titre d'exemple, la figure 4 représente l'influence du débit de prélèvement sur les taux de récupération, surface par surface. Trois débits ont été étudiés: 2,5 l/min, qui est le débit couramment utilisé dans les méthodes de la littérature, 5 l/min et 10 l/min. Toutes surfaces confondues, ces expériences montrent un gain significatif d'efficacité du prélèvement de l'ordre de 33%, en passant de 2,5 l/min à 5 l/min. Entre 5 l/min et 10 l/min, ce gain s'avère moins marqué, avec moins de 8%. Ainsi, pour certains types de particules, le débit de 2,5 l/min, généralement utilisé, ne permet pas d'obtenir un rendement de récupération maximal. Dans le cas précis d'un développement de méthode portant sur le prélèvement de ces particules de zinc microniques, un débit minimal de 5 l/min doit être préconisé.

Prélèvement par essuyage de dérivés du zinc

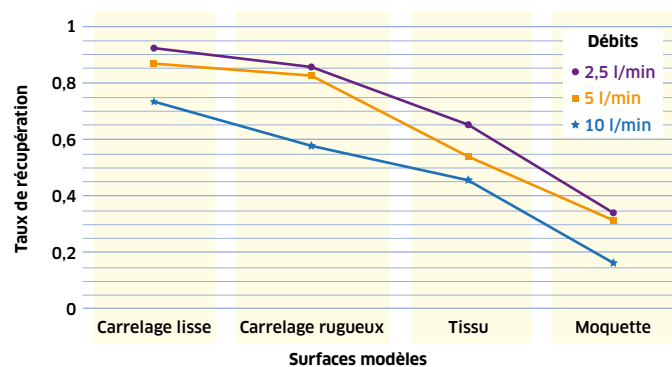
Pour illustrer l'étude des paramètres potentiellement influents sur l'essuyage de composés inorganiques, la figure 5 montre que, contre toute attente, certains composés peuvent présenter des rendements de récupération, par essuyage sur des surfaces très rugueuses, comparables à ceux obtenus sur des surfaces lisses. Ainsi, la nature saline du sulfate de zinc entraîne une solubilisation dans l'eau imprégnant la lingette et, par conséquent, un rendement de récupération relativement constant, indépendamment de la nature de la surface modèle. Le taux de récupération pour une surface lisse est de 49% contre 41% pour une surface très rugueuse. Les taux de récupération de la poudre de zinc et de l'oxyde de zinc, pour lesquels le prélèvement est davantage d'ordre mécanique, diminuent lorsque la rugosité des surfaces augmente. Le plan d'expérience met également en évidence une influence significative des lingettes utilisées.

Prélèvement par essuyage de composés organiques

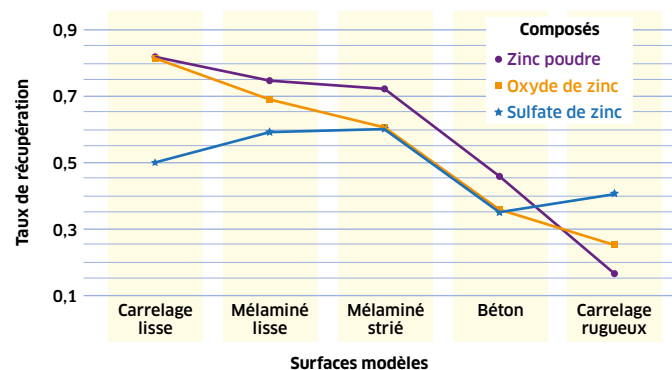
L'un des enseignements de l'analyse statistique des résultats du plan d'expériences réalisé pour l'étude concernant le prélèvement par essuyage de composés organiques, est l'importance du choix du solvant d'imprégnation des lingettes, et particulièrement l'adéquation entre la polarité du solvant et celle du composé prélevé. La figure 6 illustre l'influence significative de ce paramètre. Ainsi, dans le cas du bisphénol A qui est un composé polaire, les meilleurs rendements de récupération sont obtenus avec l'isopropanol, qui est le plus polaire des trois solvants étudiés. Inversement, le cyclohexane, qui est très apolaire, conduit à de très faibles taux de récupération. Enfin, comme pour le prélèvement par essuyage des composés inorganiques présenté précédemment, le plan d'expériences conclut à une



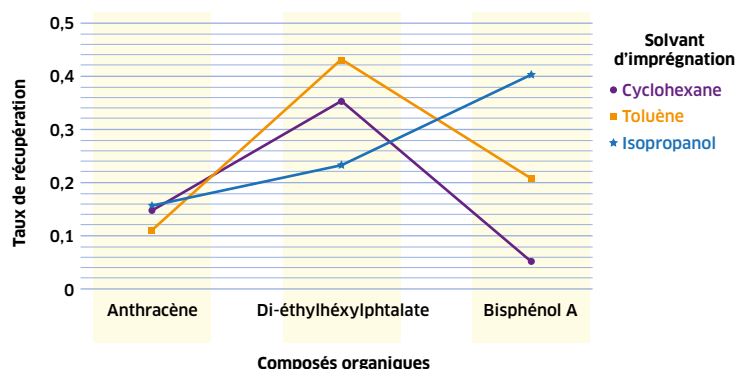
↑ FIGURE 3 Rendements de récupération par aspiration de poussière de zinc en fonction de la nature des surfaces.



↑ FIGURE 4 Rendements de récupération par aspiration de poussière de zinc en fonction du débit de prélèvement et des surfaces modèles.

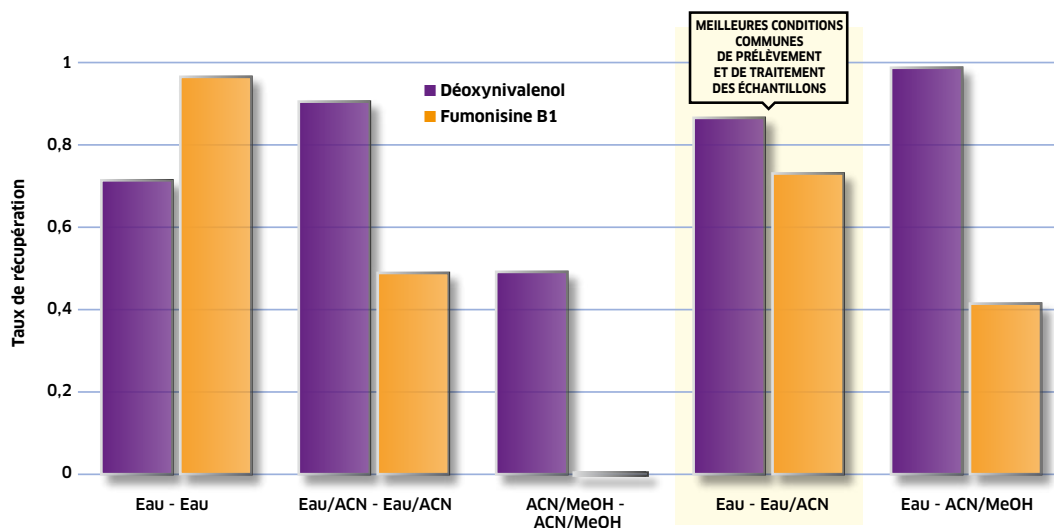


↑ FIGURE 5 Rendements de récupération en fonction des surfaces modèles et des composés chimiques dérivés du zinc étudiés.



↑ FIGURE 6 Rendements de récupération en fonction des solvants d'imprégnation des lingettes et des composés chimiques organiques étudiés.





↑ FIGURE 7 Taux de récupération du déoxynivalenol et de la fumonisine B1 obtenus dans la farine étalon pour différentes combinaisons « solvant d'imprégnation - solvant d'extraction » (parmi eau; eau/acétonitrile (75/25; v:v) notée Eau/ACN; acétonitrile/méthanol (50/50; v:v) notée ACN/MeOH).

influence significative de l'état de surface, et de la nature des lingettes employées.

Rédaction d'un guide méthodologique

Cette étude expérimentale à grande échelle a permis d'identifier et de quantifier précisément un certain nombre de paramètres essentiels, ayant une influence sur l'efficacité des prélèvements de surface. Couplés aux données et pratiques relevées dans la littérature, ces résultats ont été intégrés à une réflexion globale qui a abouti à la rédaction d'un guide méthodologique. Destiné aux utilisateurs désireux de réaliser des prélèvements surfaciques, ce document propose une démarche guidée et cadrée, permettant d'optimiser le développement de protocoles et de tendre vers davantage d'harmonisation. Cependant, avant sa mise à disposition définitive sur la base de données MétroPol, prévue pour début 2018, ce guide méthodologique doit être mis à l'épreuve de situations professionnelles réelles et d'éventuelles difficultés ou contraintes n'existant pas en situations simulées de laboratoire, telles que des atmosphères de travail complexes (présence de fluide de coupe, humidité ou température élevées, par exemple), des contaminants multiples, des niveaux de contamination ou des modes de contamination inattendus, des conditions de prélèvements difficiles, etc.

Exemple d'application de la méthodologie à une situation professionnelle réelle¹

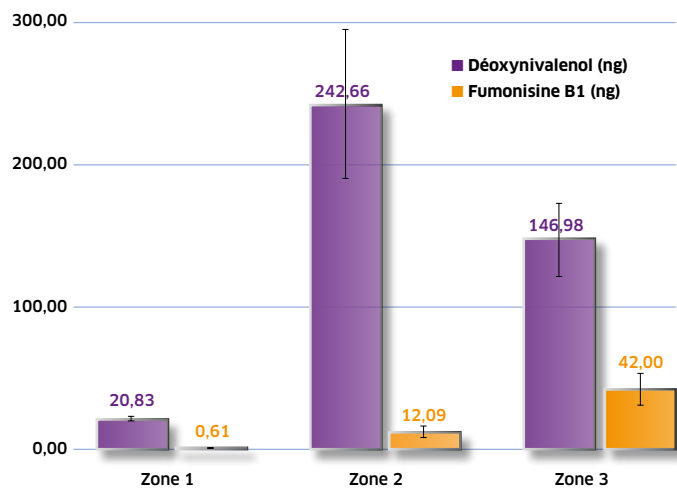
La phase d'application du guide méthodologique à des situations professionnelles réelles a débuté en 2017. Cette étape est indispensable, afin de valider la méthodologie proposée et de la corriger ou de l'améliorer si nécessaire. À titre d'illustration, les résultats de prélèvements réalisés lors d'une intervention dans une entreprise de transformation céréalière sont présentés ci-dessous. L'analyse des postes de travail réalisée lors d'une

visite préliminaire a montré que les surfaces concernées par les pollutions en poussières céréalières étaient essentiellement des surfaces métalliques brutes ou peintes, de faible rugosité. Une surface mélaminée de rugosité équivalente (rugosité Ra = 1,75 ± 0,25 µm) a donc été choisie pour réaliser le développement de la méthode de prélèvement. Le prélèvement par essuyage a été préféré, compte tenu de la nature peu rugueuse des surfaces concernées. La première étape a été de déterminer les solvants utilisés pour l'imprégnation des lingettes et pour leur extraction après prélèvement sur les surfaces. La validation a été réalisée sur un étalon de farine contaminée en mycotoxines (*Mycotin reference material, Trilogy Analytical Laboratory*). La farine a été déposée de manière uniforme et en quantités contrôlées sur les surfaces modèles avant prélèvement. La figure 7 résume les conditions de prélèvement et d'analyse étudiées pour les deux principales mycotoxines retenues pour ces travaux: le déoxynivalenol et la fumonisine B1. La difficulté réside dans la nature chimique variable des mycotoxines. Le prélèvement et l'analyse étant des phases communes à toutes les mycotoxines, les conditions opératoires retenues résultent donc d'un compromis. Pour l'ensemble des mycotoxines étudiées, les meilleures conditions communes de prélèvement et de traitement des échantillons sont l'utilisation de l'eau comme solvant d'imprégnation des lingettes et d'un mélange eau/acétonitrile (75/25, v:v) comme solvant d'extraction. Les rendements de récupération atteignent respectivement 87% et 73% pour le déoxynivalenol et la fumonisine B1. Ces taux sont sensiblement inférieurs au taux minimal de validation de 90% du guide méthodologique. Dans un tel cas de figure, ce dernier prévoit la possibilité d'appliquer un facteur de correction aux résultats des prélèvements, pour évaluer au mieux l'exposition des personnels.

Sur le site industriel, trois zones représentatives d'exposition ont été choisies. Pour chacune d'elles, trois prélèvements ont été effectués dans un périmètre restreint de moins de 50 cm. Les analyses ont été réalisées par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse dans un délai compatible avec la durée de conservation [16]. La figure 8 représente les résultats des analyses. Bien qu'étant visuellement couvertes de façon homogène, les surfaces concernées par les prélèvements présentent inévitablement une variabilité spatiale. Dans ce contexte, les écarts-types relatifs contenus montrent la robustesse de la méthode appliquée. La variation des teneurs et des répartitions en mycotoxines sur les trois zones indique le caractère hétérogène de la contamination dans les poussières de mélanges de céréales de nature différente.

Conclusions et perspectives

Cette étude expérimentale sur des cas représentatifs de situations professionnelles a permis d'identifier et de quantifier précisément un certain nombre de paramètres significativement influents sur l'efficacité des prélèvements surfaciques tels que le débit de prélèvement par aspiration, la nature de la surface, le type de lingettes utilisées pour l'essuyage, la nature du solvant d'imprégnation de ces dernières, etc. Ces données expérimentales, couplées aux éléments et pratiques relevés dans les documents existants, ont servi de base



↑ FIGURE 8
Quantités de mycotoxines (en ng) dans les prélèvements de poussières dans une usine de transformation céréalière.

à la rédaction d'un guide méthodologique destiné, en particulier, aux acteurs de la prévention souhaitant évaluer les expositions professionnelles à partir de surfaces contaminées. Ayant vocation à harmoniser les pratiques dans le domaine récent et encore peu structuré des prélèvements surfaciques, ce guide méthodologique facilitera la comparaison des données provenant d'études différentes et favorisera, par conséquent, la mise en place d'éventuelles valeurs limites d'exposition surfacique. ●

1. L'auteur souhaite remercier le laboratoire Biométrie (INRS) et, tout particulièrement, Guillaume Antoine et Flavien Denis de leur aide technique précieuse pour les analyses de mycotoxines.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BOULAUD D., CHOUARD J. C., FRAMBOUT C., MADELAINE G. - Study of a sedimentation battery, *Proceedings of the 10th Annual Conference of the Association for Aerosol Research*, (1982), 421-424.
- [2] CHARUAU J. - Étude du dépôt des particules dans les conduits. Optimisation des tubes de prélèvement des aérosols radioactifs. Rapport CEA-R-5158, 1982.
- [3] LIU BYH, AGARWAL J. K. - Experimental observation of aerosol deposition in turbulent flow. *Aerosol Science*. (1974) 5, 145-155.
- [4] PUI DYH, ROMAY-NOVAS F., LIU BYH - Experimental study of particle deposition in bends of circular cross section. *Aerosol Science and Technology*. (1987) 7:3, 301-315.
- [5] CHEN F., YU SCM, LAI ACK - Modeling particle distribution and deposition in indoor environments with a new drift-flux model. *Atmospheric Environment*. (2006) 40, 357-367.
- [6] DENNERLEIN K., SCHNEIDER D., GOEN T., SCHALLER K. H., DREXLER H., KORINTH G. - Studies on percutaneous penetration of chemicals - Impact of storage conditions for excised human skin. *Toxicol In Vitro*. (2013), 27(2); pp 708-713.
- [7] LLEWELYN V. K., BERGER L., GLASS B. D. - Percutaneous absorption of chemicals: developing an understanding for the treatment of disease in frogs. *J Vet Pharmacol*
- [8] ERIKSSON K., WIKLUND L. - Dermal exposure to styrene in the Fibreglass reinforced plastics industry. *Ann. Occ. Hyg.* (2004), 48, 3; pp. 203-208.
- [9] GIJSBERS J., TIELEMANS E., BROUWER D., VAN HEMMEN J. - Dermal exposure during filling, loading and brushing with products containing 2-(2-butoxyethoxy)ethanol. *Ann. Occ. Hyg.* (2004), 48, 3, pp. 219-227.
- [10] LE COZ C. J., LEPOITTEVIN J. P. - Dictionary of Contact Allergens: Chemical Structures, Sources, and References. In: FROSCHE PJ, MENNÉ T, LEPOITTEVIN JP (Eds). *Contact Dermatitis 4th edition*. Berlin: Springer-Verlag, 943-1105, 1136 p.
- [11] CREPY M. N. - Dermatoses professionnelles aux fluides de coupe. TA 61. *Documents pour le Médecin du Travail*. (2000), 83, 3^e trimestre 2000: 295-304.
- [12] CREPY M. N. - Dermatoses professionnelles allergiques aux métaux. Première partie: allergie au contact du nickel. TA 84. *Doc Méd Trav.* (2010), 121, 91-104.
- [13] CREPY M. N. - Dermatoses professionnelles allergiques aux métaux. Quatrième partie: allergie de contact aux autres métaux. TA 90. *Doc Méd Trav.* (2011), 121, 1-21.
- [14] ESTEVE W., BELUT E., BEMER D., ROUSSET D. - Etude transversale d'instruction sur l'évaluation des contaminations de surface. Etude INRS ET 2012-001 (2012).
- [15] BRISSON M. - Surface and dermal sampling: Availabilities and needs. In: BRISSON M., ASHLEY K. LESAGE J., 2010 ASTM meeting. Symposium on Surface and Dermal Sampling, 2010 Oct. 14-15, San Antonio (TX), USA.
- [16] NDAW S., ROBERT A. - Exposition professionnelle aux mycotoxines: biométrie et évaluation atmosphérique. Etude INRS ET 2014-021 (2014).