

Efficacité des combinaisons de protection chimique

Constat de l'efficacité de protection chimique
des combinaisons de type 3 et 4
au regard de la perméation

- Avis de l'Afsset
- Rapport d'appui scientifique et technique



Efficacité de protection chimique des combinaisons de type 3 et de type 4

Constat de l'efficacité de protection chimique des combinaisons de type 3 et 4 au regard de la perméation

Saisine n°« 2007/AC018 »

RAPPORT d'appui scientifique et technique

Janvier 2010

Mots clés

Equipement de protection individuelle, perméation, pénétration, exposition cutanée, combinaison, produit chimique, norme, efficacité, protection chimique

Présentation des intervenants

PARTICIPATION AFSSET

Coordination scientifique

Mme Céline DUBOIS – Chef de projet scientifique – unité sources et procédés - Afsset

Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet scientifique – unité expologie professionnelle - Afsset

Contribution scientifique

M. Olivier BRIAND – Chef de l'unité résidus de pesticides – Afsset

Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet scientifique – unité expologie professionnelle - Afsset

Mme Antoinette SERBAN – unité veille, documentation, archives - Afsset

Relecteurs

Mme Dominique BRUNET – Chef de l'unité expologie professionnelle – Afsset

M. Dominique GOMBERT – Chef du département Expertises en Santé Environnement Travail-
Afsset

M. Gérard LASFARGUES – Directeur général adjoint scientifique – Afsset

L'Afsset tient également à remercier Mme Céline MELCHIOR et M. David VERNEZ pour leur relecture de ce rapport dans sa version intermédiaire.

Secrétariat administratif

Mme Véronique QUESNEL - Afsset

AUDITION DE PERSONNALITES EXTERIEURES

Association de Coordination Technique Agricole

M. Philippe DELVAL – Ingénieur Technique

Union des Industries de la Protection des Plantes

M. Ronan VIGOUROUX - Chef de projet Bonnes pratiques pharmaceutiques

M. Hans FELBER - Project Manager

M. Michel URTIZ BERA – Adhérent à l’UIPP via BASF Agro

Mme Isabelle DELPUECH – Adhérent à l’UIPP via Syngenta

Union des entreprises pour la Protection des Jardins et Espaces Verts

M. Jacques MY – Directeur Général

Du Pont De Nemours

M. Patrice SAVIN - responsable France distribution des produits Tyveck et Tychem.

M. Helmut EICHINGER, Technical Manager, représentant dans les commissions de normalisation CEN et ISO.

BEST France

M. Serge DENIS – Commercial

SPERIAN PROTECTION

Mme Céline MOREAU – Product Manager

Caisse Centrale de la Mutualité Sociale Agricole

Mme Magali JOST - Ingénieur conseil en prévention des risques professionnels et risque phytosanitaire exploitant agricole

Institut Français du Textile et de l’Habillement

Mme Carole GARBOWSKI – Responsable de la certification EPI

M. Jacques Hervé LEVY – Directeur Régional

CEMAGREF

Mme Sonia GRIMBHULER - Sécurité des opérateurs agricoles - Etudes et recherche

CNAMTS

M. Jean François CERTIN – Ingénieur Conseil

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Abréviations	8
Abréviations	8
Liste des tableaux	8
Liste des figures	9
1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine	10
1.1 Contexte.....	10
1.2 Objet de la saisine.....	10
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation	11
2 Synthèse bibliographique	12
2.1 Champ de la synthèse bibliographique	12
2.2 Evaluation de l'exposition cutanée	12
2.2.1 Définitions	12
2.2.2 Schématisation de l'exposition cutanée.....	12
2.2.3 Méthodes de mesure quantitative.....	14
2.2.3.1 Méthodes employant des « peaux de substitution ».....	14
2.2.3.1.1 <i>Méthode des patchs</i>	14
2.2.3.1.2 <i>Méthode globale</i>	14
2.2.3.2 Méthode visuelle : traceurs fluorescents	15
2.2.3.3 Méthodes de lavage et essuyage.....	16
2.2.3.4 Méthodes de mesures biologiques (biométrie).....	16
2.2.4 Modélisation.....	16
2.2.5 Stratégie d'évaluation de l'exposition cutanée	18
2.3 Evaluation des performances des vêtements de protection individuelle en terme de protection chimique.....	18
2.3.1 Contexte réglementaire et normatif	18
2.3.1.1 Classification	18
2.3.1.2 Certification/ marquage CE	19
2.3.1.3 Obligations du fabricant.....	19
2.3.1.4 Obligations de l'employeur	21
2.3.1.5 Guides pour le choix et l'utilisation des vêtements de protection contre les produits chimiques liquides.....	21
2.3.2 Evaluation de la protection chimique en laboratoire.....	22
2.3.2.1 Préambule.....	22
2.3.2.2 Mesure de la perméation.....	24
2.3.2.2.1 <i>Définitions</i>	24
2.3.2.2.2 <i>Principe</i>	24
2.3.2.2.3 <i>Méthodes d'essai</i>	25
2.3.2.2.4 <i>Classement des matériaux</i>	27
2.3.2.2.5 <i>Observations</i>	28
2.3.2.3 Mesure de la résistance à la pénétration.....	29
2.3.2.3.1 <i>Sur combinaison entière (vêtement de type 3 et 4)</i>	30
2.3.2.3.2 <i>Sur matériau (vêtement de type 6)</i>	30
2.3.2.3.3 <i>Diversité des méthodes d'essais de résistance à la pénétration</i>	31
2.3.3 Evaluation de la protection chimique en conditions réelles	31
2.3.3.1 Méthodes de mesure de l'efficacité de la protection chimique en conditions réelles.....	31

2.3.3.2	Retours d'expériences sur le terrain	32
2.3.3.2.1	<i>Performances et comparaison de différents types de vêtements de protection individuelle</i>	32
2.3.3.2.2	<i>Facteurs d'influence des performances des vêtements de protection</i>	33
2.3.4	Comparaison des méthodes d'évaluation en laboratoire et en conditions réelles	35
2.3.4.1	Etudes comparatives	35
2.3.4.2	Difficultés d'extrapolation des résultats de laboratoire aux conditions réelles	36
2.3.5	Perspectives d'évolution	37
2.3.5.1	Des approches théoriques et pratiques remises en question	37
2.3.5.1.1	<i>Expression des performances</i>	37
2.3.5.1.2	<i>Normes et techniques de mesures</i>	38
2.3.5.2	Les pistes d'amélioration	38
2.3.5.2.1	<i>Modification des textes réglementaires</i>	38
2.3.5.2.2	<i>Perfectionnement des tests et techniques de mesures</i>	39
2.3.5.2.3	<i>Evolution du système normatif</i>	39
2.3.5.2.4	<i>Introduction de facteurs de protection sur le lieu de travail</i>	40
2.3.5.2.5	<i>Amélioration des vêtements de protection</i>	41
2.4	Bilan	41
3	Campagne d'essai n°1 : Contrôle de conformité des combinaisons	43
3.1	Rappel des objectifs	43
3.2	Descriptif de l'étude	43
3.2.1	Choix des combinaisons	43
3.2.2	Choix du prestataire	44
3.2.3	Descriptif des essais réalisés	45
3.2.3.1	Mode opératoire technique.....	45
3.2.3.2	Essais sur les matériaux	45
3.2.3.3	Essais sur les coutures, jonctions et assemblages	46
3.2.4	Déroulement de l'étude.....	49
3.3	Résultats	49
3.3.1	Résultats des essais sur les matériaux	49
3.3.2	Résultats des essais sur les coutures, jonctions et assemblage.....	53
3.3.3	Observations sur les notices d'instructions.....	55
3.4	Conclusion.....	57
4	Campagne d'essais n°2 : tests avec des produits chimiques divers	60
4.1	Objectif.....	60
4.2	Descriptif de l'étude.....	60
4.2.1	Choix des substances chimiques et des combinaisons	60
4.2.2	Choix du prestataire	62
4.2.3	Déroulement de l'étude.....	62
4.2.4	Descriptif des essais réalisés	62
4.2.4.1	Essais en circuit ouvert	63
4.2.4.2	Essais en circuit fermé	63
4.3	Résultats	65
4.3.1	Résultats des essais réalisés en circuit ouvert.....	65
4.3.2	Résultats des essais réalisés en circuit fermé : peinture, huile minérale, produits phytosanitaires.....	66
4.4	Discussion	69
5	Conclusions et recommandations.....	70

6	Bibliographie	75
6.1	Publications	75
6.2	Normes et réglementation	78
6.2.1	Réglementation	78
6.2.2	Normes / guides techniques	78
ANNEXES	81
Annexe 1	: Lettre de saisine	82
Annexe 2	: Notices d’instruction concernant les instructions relatives à la perméation	85
Annexe 3	: Liste des combinaisons de type 3 et de type 4 recensées par l’Afsset.....	88
Annexe 4	: Suivi des mises à jour du rapport	90

Abréviations

AFNOR : Association Française de NORmalisation

DESET : Département des Expertises en Santé – Environnement – Travail

DGT : Direction Générale du Travail

ECD : Electron capture detector

EPI : Equipement de Protection Individuelle

FID : Flamme Ionisation Detector

GC : Gas chromatography

HCl : Acide chlorhydrique

HF : Acide fluorhydrique

HNO₃ : Acide nitrique

H₂SO₄ : Acide Sulfurique

K₂CrO₄ : Chromate de potassium

LC : Liquid chromatography

MEK : Méthyl Ethyl Cétone

MS : Mass Spectrometry

NaOH : Hydroxyde de sodium

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

US EPA : U.S. Environment Protection Agency

Liste des tableaux

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des méthodes d'évaluation de l'exposition cutanée du corps entier 15

Tableau 2 : Normes harmonisées définissant 6 types de vêtements de protection _____ 19

Tableau 3 : Comparatif des normes harmonisées d'essais de résistance à la perméation _____ 26

Tableau 4 : Classes de résistance à la pénétration et à la répulsion _____ 30

Tableau 5 : Combinaisons retenues dans le cadre de la saisine _____ 44

Tableau 6 : Descriptif des coutures, jonctions et assemblages des modèles de combinaisons étudiées ____ 47

Tableau 7 : Essais réalisés par modèles de combinaisons _____ 48

Tableau 8 : résultats des tests de résistance à la perméation sur le matériau constitutif des combinaisons 50

Tableau 9 : Résultats des tests de résistance à la perméation sur les coutures, jonctions et assemblages des combinaisons _____ 54

Tableau 10 : Résultats des tests de résistance à la perméation sur la fermeture éclair de la combinaison B55

Tableau 11 : Récapitulatif des résultats de la première campagne d'essais de résistance à la perméation (essais sur les matériaux et sur les coutures) _____ 59

Tableau 12 : Essais de résistance à la perméation réalisés pour la seconde campagne _____	62
Tableau 13 : Techniques d'extraction et d'analyse pour les essais en circuit fermé _____	64
Tableau 14 : Résultats des essais de résistance à la perméation en circuit ouvert (acétone, formaldéhyde, diéthylamine, white spirit) _____	65
Tableau 15 : Résultats des essais de résistance à la perméation en circuit fermé (peinture, huile minérale, produits phytosanitaires) _____	67
Tableau 16 : Récapitulatif des classes de perméation obtenues lors de la deuxième campagne d'essais (nt = non testé) _____	69

Liste des figures

Figure 1 : Modèle conceptuel (Schneider et al, 1999). (E = Emission, Dp = déposition, L = Resuspension/évaporation, T=transfert, R=retrait, Rd = redistribution, D=décontamination, P = pénétration/perméation) _____	13
Figure 2 : Hiérarchisation normative conduisant aux méthodes d'essai pour la mesure de la résistance à la perméation et la pénétration (normes harmonisées au titre de la directive EPI) _____	21
Figure 3 : Phénomènes de pénétration et perméation (source INRS) _____	23
Figure 4 : Schéma de principe de la mesure de la résistance à la perméation _____	25
Figure 5 : Classes de perméation _____	28
Figure 6 : Exemples de flux de perméation d'une substance à travers deux matériaux _____	37

1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine

1.1 Contexte

Quel que soit le secteur d'activité, la protection individuelle des travailleurs est le dernier rempart de protection contre les nuisances auquel il peut recourir, après que toutes les autres mesures de prévention aient été mises en place, notamment la suppression du danger, la limitation des expositions au niveau le plus faible possible puis le recours à la protection collective. Les équipements de protection individuelle se présentent sous différentes formes (casques, chaussures, lunettes, gants, vêtements, etc....).

La directive européenne 89/686/CEE du 21 décembre 1989 fixe les conditions de leur mise sur le marché, de leur libre circulation et les exigences essentielles auxquelles les équipements de protection individuelle (EPI) doivent satisfaire en vue de préserver la santé et la sécurité des utilisateurs.

Des normes européennes harmonisées sont élaborées par les organismes européens de normalisation : ces normes, mises au point par le Comité Européen de Normalisation (CEN), traduisent les exigences essentielles de la directive en des spécifications techniques détaillées. Le fabricant n'est pas tenu d'adopter une norme harmonisée mais en la mettant scrupuleusement en œuvre il s'évite d'avoir à établir que son équipement respecte bien les exigences essentielles.

Tout EPI fabriqué conformément aux normes harmonisées est donc présumé conforme aux exigences essentielles de sécurité couvertes par les normes concernées.

1.2 Objet de la saisine

Suite à une note d'alerte relative à l'inefficacité des combinaisons de protection portées par des salariés à l'occasion de traitements phytosanitaires rédigée par deux scientifiques de l'université de Bordeaux (Isabelle Baldi et Alain Garrigou), la Direction Générale du Travail a demandé à l'Afsset un appui scientifique et technique visant à dresser un constat objectif de l'efficacité des combinaisons de protection contre les produits chimiques en s'appuyant sur des tests de laboratoire. Elle précisait en outre que :

- le constat porterait sur les combinaisons destinées à protéger des produits chimiques sous forme de liquides et d'aérosols liquides, c'est-à-dire les combinaisons de type 3 et 4, telles que définies dans la norme harmonisée NF EN 14605 ;
- les essais devraient être réalisés par des laboratoires habilités ;
- une revue bibliographique sur l'exposition cutanée des salariés et professionnels aux produits chimiques, notamment biocides et phytosanitaires devrait être réalisée.

Ce rapport vise à évaluer la protection chimique offerte par les combinaisons de protection de types 3 et 4 c'est-à-dire les combinaisons de protection étanches aux produits chimiques liquides ou sous forme de pulvérisation. Il s'intéresse plus particulièrement à leur « résistance aux produits chimiques », c'est-à-dire leur capacité à empêcher un contaminant d'atteindre la surface cutanée.

La demande de la DGT précisait que la conformité des combinaisons, de même que l'efficacité de protection vis-à-vis de produits chimiques réellement utilisés en situation de travail (objet de la seconde campagne d'essai), devait être vérifiées en termes de pénétration et de perméation.

Or, les essais de pénétration tels qu'exigés par la norme NF EN 14605 : 2005 (qui fixe les exigences des combinaisons type 3 et 4) sont réalisés avec une solution aqueuse contenant un additif fluorescent ou coloré indépendamment de la nature du produit chimique pour lequel le vêtement est censé apporter une protection. Ces tests n'apportent donc pas de réponse à la question spécifique des produits chimiques. Le seul critère discriminant au regard de la protection chimique est alors la perméation. Le contrôle de conformité des combinaisons, de même que l'étude de l'efficacité vis-à-vis de produits chimiques réellement utilisés en milieu professionnel n'ont donc portés que sur la résistance à la perméation

Les autres tests auxquels sont soumis ces équipements (résistance mécanique, résistance au feu etc...), et les protocoles des tests biologiques, visant à mesurer la pénétration du contaminant au sein de l'organisme, n'ont pas été abordés dans le cadre de ce travail.

Les gants et masques de protection respiratoire sont également exclus de cette étude, ainsi que les données ayant trait à la protection offerte par ces équipements (ex : exposition cutanée des mains).

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

Le traitement de cette saisine a été confié au département expertises en santé environnement-travail (DESET). Cette saisine, qui permet de dresser le constat de l'efficacité des combinaisons, a été classée en « expertise hors évaluation de risque » au sens du protocole de traitement des saisines signé dans le cadre du Contrat d'Objectifs et de Moyens 2008-2011. Son instruction a été menée par des experts internes et externes, sous la coordination de l'Afsset. Par ailleurs, le comité d'experts spécialisés « évaluation des risques liés aux substances chimiques » a été tenu informé de la saisine et de la méthodologie de travail envisagée.

2 Synthèse bibliographique

2.1 Champ de la synthèse bibliographique

Compte tenu du champ de la saisine, la recherche bibliographique a été orientée sur les méthodes d'évaluation de l'efficacité de protection chimique offerte par les vêtements de protection (les gants ont été exclus de la synthèse bibliographique).

Néanmoins, une première partie présente brièvement ce qu'est l'exposition cutanée et comment elle peut être évaluée. Cette première partie permet d'introduire les méthodes d'évaluation de la protection chimique.

2.2 Evaluation de l'exposition cutanée

2.2.1 Définitions

Les définitions suivantes sont issues du guide OCDE pour la conduite d'études d'exposition professionnelle aux pesticides pendant les opérations d'application agricoles (OCDE, 1997) :

- Exposition : condition de contact oral, cutané, respiratoire ou oculaire entre une personne et un produit chimique.
- Exposition cutanée potentielle : quantité de produit chimique totale en contact avec le vêtement de protection individuelle, le vêtement de travail et la peau. Elle représente la quantité maximale de produit pouvant être en contact avec la peau, en l'absence de protection.
- Exposition cutanée réelle : quantité de produit chimique en contact avec la peau, malgré la protection. Elle représente la quantité de produit chimique ayant traversé les vêtements de protection individuelle et les vêtements de travail, ainsi que la quantité de produit chimique en contact avec la peau non protégée.
- Absorption cutanée : mouvement d'un produit chimique à travers la peau. Elle représente la quantité de produit chimique ayant pénétré dans l'organisme via la barrière cutanée. Elle comprend la quantité de produit présente dans la circulation systémique et celle retenue dans le compartiment de la peau.

2.2.2 Schématisation de l'exposition cutanée

Schneider (Schneider et al., 1999) a proposé un modèle conceptuel schématisant l'exposition cutanée. Ce modèle met en évidence les différents phénomènes mis en jeu lors d'une exposition cutanée à un produit chimique. Il décrit la dose interne comme résultant d'un transport de masse de contaminant à travers différents compartiments (la source d'exposition, les surfaces contaminées, l'air, l'extérieur du vêtement de protection, l'intérieur du vêtement de protection et la peau) (figure 1).

Ce modèle constitue une trame pour une terminologie harmonisée et permet d'améliorer la compréhension des voies et facteurs d'exposition (Makinen, 2003). Ce modèle sert actuellement de base aux travaux de normalisation dans le domaine de l'évaluation de l'exposition cutanée (voir paragraphe 2.3.5.2.3).

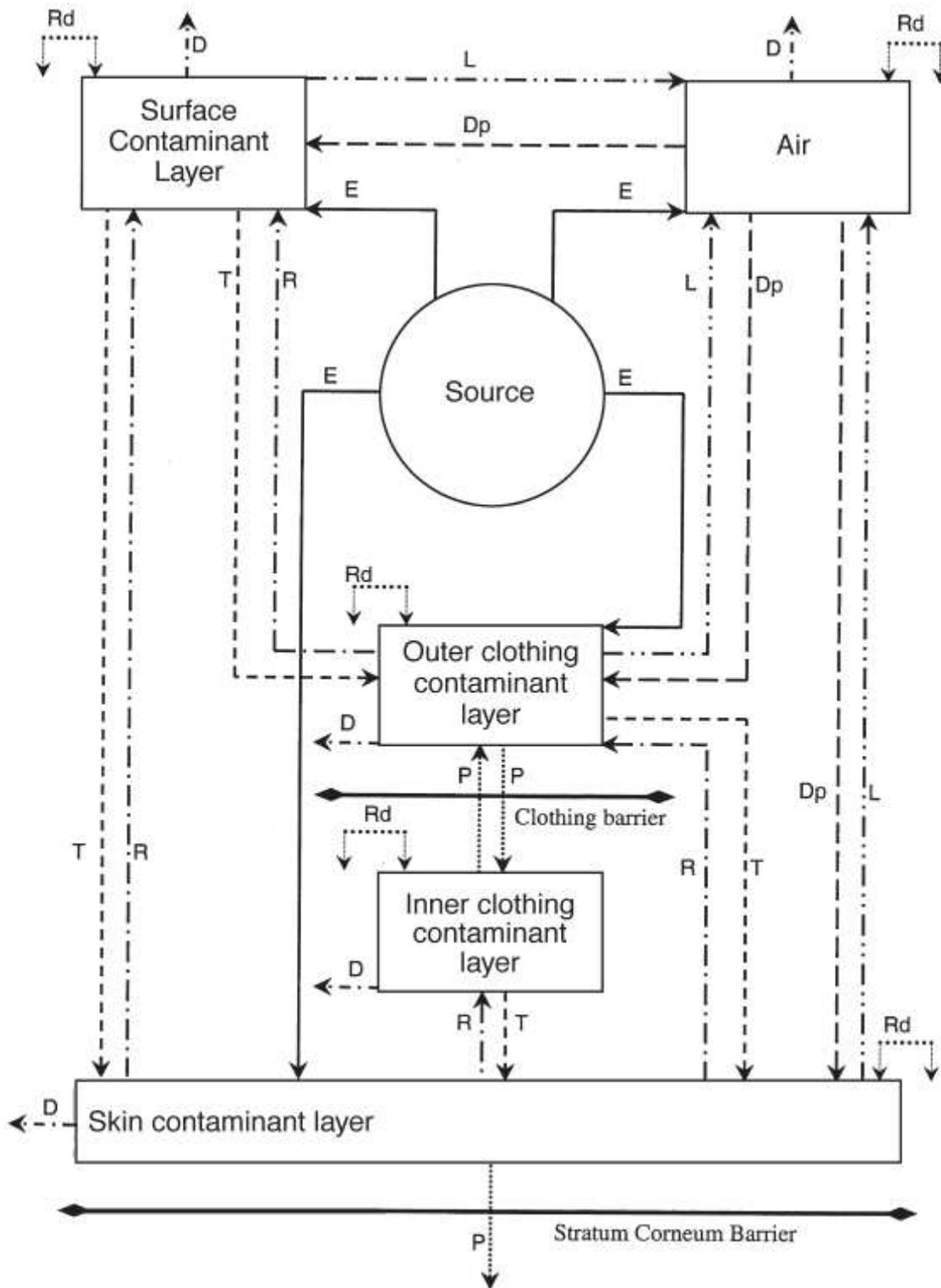


Figure 1 : Modèle conceptuel (Schneider et al, 1999). (E = Emission, D_p = déposition, L = Resuspension/évaporation, T=transfert, R=retrait, R_d = redistribution, D=décontamination, P = pénétration/perméation)

2.2.3 Méthodes de mesure quantitative

Le guide OCDE de 1997 pour la conduite d'études d'exposition professionnelle aux pesticides pendant les opérations d'application agricoles présente une revue comparative des différentes méthodes d'évaluation de l'exposition cutanée : méthodes employant des peaux de substitution, méthodes visuelles et méthodes ayant recours à des mesures biologiques.

Ces méthodes de mesures quantitatives de l'exposition cutanée ont été résumées par Schneider et al. (2000) et Makinen (2003).

2.2.3.1 Méthodes employant des « peaux de substitution »

Le milieu de collecte est placé contre la peau ou les vêtements, puis fait l'objet d'une analyse après exposition. Le milieu collecteur peut être constitué de patches, qui couvrent de petites surfaces, ou d'échantillonneurs couvrant des régions entières voire l'ensemble du corps.

Soutar et al (2000) présente une revue de ces techniques et souligne les avantages et inconvénients liés à leur mise en œuvre et interprétation des résultats.

2.2.3.1.1 Méthode des patches

Les patches servent de milieu collecteur. Ils sont disposés sur différentes parties du corps définies, à l'intérieur et à l'extérieur du vêtement de protection. Les patches situés à l'intérieur permettent d'estimer la pénétration du produit chimique, et donc l'exposition réelle.

La quantité de produit chimique déposée sur les différentes régions corporelles est extrapolée à partir de la quantité de produit sur les patches et des surfaces standardisées des régions corporelles, par exemple celles proposées par l'US EPA (1987). Cette extrapolation suppose une exposition uniforme des régions corporelles c'est-à-dire que le taux de déposition sur le patch est représentatif de la déposition sur l'ensemble du corps. Cette extrapolation des résultats peut toutefois conduire aussi bien à des sous-estimations qu'à des surestimations. Pour pallier cet inconvénient, il est possible de placer un plus grand nombre de patches dans les zones supposées les plus exposées (Soutar, 2000).

Il existe trois protocoles proposés respectivement par l'OMS (WHO, 1982), l'US EPA (US EPA, 1987) et l'OCDE (OCDE, 1997), chacun préconisant un nombre différents de patches (OMS : 6, US EPA : 10, OCDE : 13).

Ces protocoles recommandent d'utiliser des patches en α -cellulose. Néanmoins, ces patches ne sont pas adaptés pour le piégeage des composés volatils en raison de problèmes d'évaporation et de rétention (Lindsay, 2006). Cohen et Pependorf (1989) ont proposé un patch en charbon actif. Le HSE (1999) recommande des patches en polymères, papier, charbon actif ou composite. Lindsay et al (2006) présente un nouveau patch constitué de différentes couches dont une en charbon actif pour améliorer la rétention des composés volatils et diminuer leur évaporation.

L'utilisation de patches de nature différente peut conduire à des résultats différents en fonction des propriétés d'adsorption, de rétention et de répulsion des matériaux (Soutar, 2000).

2.2.3.1.2 Méthode globale

Un opérateur porte un vêtement d'échantillonnage (par exemple des combinaisons en coton) sous sa tenue de travail. Au terme de l'essai, le vêtement est découpé et analysé. Cette méthode permet ainsi de déterminer l'exposition cutanée en évitant les biais d'erreur liés à une extrapolation (cf. méthode des patches).

Les principaux inconvénients de cette technique sont l'extraction du contaminant (importance du volume de solvant nécessaire, conduisant à une concentration faible du contaminant à analyser) et

le temps nécessaire à la réalisation à cette opération (Soutar, 2000). Soutar souligne également le problème potentiel de l'inconfort thermique lié à cette méthode.

2.2.3.2 Méthode visuelle : traceurs fluorescents

Cette méthode est basée sur la détection du produit étudié grâce à sa fluorescence. Certains composés sont naturellement fluorescents ; il est cependant souvent nécessaire d'introduire des traceurs fluorescents (éléments qui permettent de détecter la substance sur laquelle ils sont fixés) dans le produit testé.

La méthode est essentiellement utilisée à des fins qualitatives puisqu'elle permet d'identifier les sources d'exposition primaires et secondaires (Cherrie, 2000). Les observations peuvent être visuelles ou effectuées à partir d'un enregistrement vidéo.

L'utilisation d'un enregistrement vidéo peut permettre d'effectuer des mesures quantitatives de l'exposition après numérisation des images. (Fenske, 1986 ; Fenske, 1988 ; Fenske, 2002 ; Roff, 1994 ; Cherrie, 2000). L'observation de dépôts fluorescents sur le vêtement ou sur la peau permet d'évaluer, après exposition, la masse de contaminant et contrairement aux autres méthodes la surface de peau atteinte (Brouwer, 2000).

Cette méthode peut donc être utilisée en complément de la méthode des patches afin d'améliorer l'évaluation de l'exposition cutanée (Cherrie, 2000 ; Fenske, 2002).

Par ailleurs, une autre limite concerne le comportement des contaminants étudiés et du traceur introduit qui ne sont pas toujours identiques en raison du manque d'homogénéité du traceur en suspension et de sa différence d'adhérence à la surface de la peau. Ceci peut causer des problèmes dans l'interprétation de résultats. Enfin, l'emploi de traceurs fluorescents ne donne pas de résultats aussi précis que l'analyse de la substance chimique pour des expositions à faibles doses (Makinen, 2003 ; Fenske, 2002).

Le tableau 1 résume les principaux avantages et limites des méthodes de mesure de l'exposition cutanée présentées dans cette synthèse. Il faut cependant noter que les mesures donnent des résultats variables selon la méthode utilisée.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des méthodes d'évaluation de l'exposition cutanée du corps entier

Méthode d'évaluation de l'exposition cutanée	Principaux avantages	Principales limites
Patch	Facilité d'analyse	La technique suppose une déposition uniforme ou de disposer d'un nombre de patches important
Méthode globale	Pas d'extrapolation nécessaire pour la région du corps ou la surface concernée	Difficulté d'extraction du contaminant, Analyse encombrante et volumineuse, inconfort pour l'opérateur
Méthode visuelle par traceur fluorescent	Analyse visuelle et quantitative. Exposition cutanée mesurée directement. Mesure de la surface corporelle exposée	La technique suppose un transfert et une perméation identique du marqueur et du contaminant à travers le vêtement

2.2.3.3 Méthodes de lavage et essuyage

Ces méthodes consistent à laver avec de l'eau ou un solvant approprié ou essuyer la surface contaminée pour ensuite déterminer la masse de contaminant retirée. Ces méthodes ne sont pas facilement applicables pour la mesure de l'exposition du corps entier (Brouwer et al. 2000b, Van Hemmen et Brouwer, 1995).

2.2.3.4 Méthodes de mesures biologiques (biométrie)

La biométrie permet d'évaluer l'exposition humaine à des produits chimiques par la mesure de ces produits ou de leurs métabolites dans le sang, l'urine, la salive ou dans les tissus.

Ces mesures permettent de déterminer la dose interne en produit chimique.

L'inconvénient de cette approche est qu'elle ne permet pas de distinguer l'apport respectif de chacune des voies d'exposition : orale, respiratoire ou cutanée (Makinen, 2003).

Pour être certain de déterminer la charge corporelle consécutive à une exposition cutanée, il faut s'assurer au préalable que toute exposition respiratoire ou orale a été éliminée (par le port de masques respiratoires par exemple).

Makinen (2003) cite d'autres inconvénients liés à cette méthode :

- l'absence d'informations sur les autres sources d'exposition ;
- la nécessité de connaître la pharmacocinétique de la substance chez l'homme ;
- le nombre limité de valeurs limites biologiques actuellement disponibles ;
- la nécessité de recourir à des techniques de collecte des échantillons biologiques pouvant être invasives ;
- la nécessité de disposer d'une base de valeurs de référence ;
- la non-applicabilité de la méthode pour les effets cutanés locaux.

Il souligne également que si la biométrie est envisagée en complément d'une méthode de mesure de l'exposition cutanée, cette dernière ne doit pas perturber l'absorption naturelle de la peau sous peine de fausser les résultats des mesures biologiques.

2.2.4 **Modélisation**

Les méthodes de mesures quantitatives de l'exposition cutanée peuvent être longues et coûteuses dans leurs mises en oeuvre.

Différents modèles ont donc été développés pour évaluer l'exposition professionnelle (cutanée et respiratoire) et pallier le manque de données quantitatives (par exemple les modèles EASE (Estimation and Assessment of Substance Exposure) ou DREAM (Wandel-de-Joode, 2003) etc....)

Plus récemment, le projet de recherche Riskofderm (Risk Assessment for Occupational Dermal Exposure to Chemicals ; 2001-2004) a été financé par la commission européenne dans le cadre d'une action santé-environnement. Cette étude de grande ampleur a réuni 15 institutions de 10 pays européens (Pays-Bas, Angleterre, Espagne, Suède, Allemagne, France, Italie, Portugal, Autriche et Finlande).

L'objectif de ce projet de recherche était double :

- Réaliser un modèle prédictif d'évaluation de l'exposition professionnelle cutanée pouvant être utilisé dans les évaluations de risques des substances chimiques ;
- Réaliser un outil pratique d'évaluation et de gestion du risque cutané pour les situations de travail réelles, utilisable par les petites et moyennes entreprises.

L'étude s'est déroulée en quatre phases :

- Enquête qualitative des lieux de travail européens afin d'obtenir un aperçu des tâches, procédés et facteurs d'influence pertinents pour l'exposition cutanée
- Enquête quantitative afin d'obtenir des données détaillées sur l'exposition cutanée et les facteurs d'influence dans les tâches et procédés les plus pertinents.
- Développement d'un modèle prédictif d'exposition cutanée utilisant l'ensemble des paramètres pertinents.
- Développement d'un outil d'évaluation et de gestion des risques à partir des données de dangers, d'absorption cutanée, d'exposition cutanée et d'efficacité des mesures de contrôle pour une utilisation sur les lieux de travail

Des mesures d'exposition (mains et corps) ont été effectuées sur 85 lieux de travail (industriels et autres) dans 5 pays d'Europe (Rajan-Sithamparanadarajah, 2004).

Les différentes étapes et résultats de cette études ont été largement publiées en 2003 (Van Hemmen, 2003 ; Goede, 2003, Marquart, 2003 ; Warren, 2003 ; pour n'en citer que quelques uns).

Le modèle RISKOFDERM est utilisé pour évaluer l'exposition cutanée potentielle à un produit ou une substance mise en œuvre ou manipulée dans un procédé ou lors d'une tâche sur une journée de travail. L'objectif principal est de fournir une information sur l'exposition pour les évaluations de risques des produits chimiques réglementaires (TNO, 2006 ; Warren 2006)

La modélisation issue de ces travaux met en œuvre des niveaux d'exposition attribués à des tâches particulières (DEO – Dermal Exposure Operations), divisées en unités attribuées à un type d'activité (ex : manipulation d'objets), elles-mêmes divisées en scénarios (ex : dilution/mélange) (Kromhout, 2004).

De grandes différences existent entre les scénarios dans une même unité DEO ainsi qu'au sein d'un même scénario. Ces différences sont dues aux conditions spécifiques de chaque situation locale (habitudes de travail, formation des travailleurs, contrôles des mesures de prévention etc...). L'ensemble de ces facteurs n'est pas pris en compte dans le modèle. L'exposition cutanée potentielle d'une situation locale devrait néanmoins pouvoir être évaluée à partir des scénarios génériques du modèle en les complétant par des mesures d'exposition cutanée en conditions réelles et par une collecte d'informations détaillées sur les conditions d'exposition (Kromhout, 2004).

En outre, dans une perspective de santé publique et à des fins épidémiologiques, les estimations de l'exposition cutanée réelle et, éventuellement la mesure de la dose interne, seront nécessaires afin de préserver la population active des effets néfastes consécutifs à une exposition cutanée aux substances chimiques (Vermeulen et al., 2002).

2.2.5 Stratégie d'évaluation de l'exposition cutanée

Evaluer de façon représentative l'exposition cutanée réelle ou potentielle nécessite la mise en place d'une stratégie d'évaluation. En effet, la validité et la représentativité des méthodes d'échantillonnage sont à prendre en compte dans l'interprétation des résultats. Par ailleurs, la durée de l'activité, la répartition des contaminants, la variation temporelle, la durée de l'exposition, l'efficacité des vêtements de protection, le comportement humain, etc..., sont autant de facteurs pouvant influencer l'exposition cutanée dont il faut tenir compte.

Ces dernières années, on note des travaux visant à proposer différentes stratégies d'évaluation de l'exposition cutanée (Makinen, 2003 ; Schneider et al., 2000) et à harmoniser cette démarche comme cela est fait dans le cadre de l'évaluation de l'exposition par inhalation (EN 689 : 1995).

Un rapport technique édité en 2006 par le CEN (Comité Européen de Normalisation) décrit les stratégies pour évaluer l'exposition de la peau à des agents chimiques et biologiques qualitativement et quantitativement en fonction de l'objectif visé de l'évaluation (évaluation d'un procédé ou des voies d'exposition, évaluation de l'efficacité des mesures de prévention, évaluation de risques, recherches épidémiologiques, comparaison à d'éventuelles valeurs limites) (CEN TR 15278 : 2006, voir § 2.3.5.2.3).

2.3 Evaluation des performances des vêtements de protection individuelle en terme de protection chimique

2.3.1 Contexte réglementaire et normatif

La directive 89/686/CEE concerne le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux équipements de protection individuelle. Elle fixe les obligations requises pour la mise sur le marché, la libre circulation intracommunautaire ainsi que les exigences essentielles de santé et de sécurité auxquelles les EPI doivent satisfaire en vue de préserver la santé et d'assurer la sécurité des utilisateurs.

Des normes européennes harmonisées sont élaborées par le Comité Européen de Normalisation (CEN) afin de traduire les exigences essentielles de la directive en des spécifications techniques détaillées.

La directive 89/686/CEE a été transposée en droit français essentiellement par la loi n°91-1414 du 31 décembre 1991 et les décrets n°92-765, 92-766 et 92-768. Les dispositions législatives et réglementaires figurent dans la quatrième partie du Code du Travail, livre III, consacrée aux équipements de travail et moyens de protection.

2.3.1.1 Classification

Les EPI sont répertoriés soit en fonction des parties du corps qu'ils visent à protéger (tête, yeux, voies respiratoires, corps, pieds, etc...) soit en fonction des risques qu'ils visent à prévenir (chutes de hauteur, rayonnement, froid, substances dangereuses, etc...).

Ils sont classés en trois catégories en fonction du niveau de risque duquel ils sont censés protéger :

- **Catégorie I** : Il s'agit d'EPI de « conception simple dont l'utilisateur peut juger par lui-même de l'efficacité contre des risques minimes dont les effets, lorsqu'ils sont graduels, peuvent être perçus en temps opportun par l'utilisateur et sans danger » (Directive 89/686/CEE, article 8 point 3).

- **Catégorie II** : Cette catégorie ouverte couvre tous les EPI qui ne sont pas recensés explicitement dans les deux autres catégories. La majorité des EPI rentrent dans cette catégorie.
- **Catégorie III** : Les EPI « de conception complexe destinés à protéger contre des dangers mortels ou susceptibles de nuire gravement et de façon irréversible à la santé et dont le concepteur présume que l'utilisateur ne peut déceler à temps les effets immédiats » (Directive 89/686/CEE, article 8 point 4). Il s'agit des EPI couvrant les risques graves (mortels ou irréversibles pour la santé).

Les vêtements de protection contre les produits chimiques appartiennent à la catégorie III.

Des normes européennes harmonisées définissent les exigences de performances de 6 types de vêtements de protection en fonction de la forme physique des produits chimiques et du niveau de protection souhaité.

Tableau 2 : Normes harmonisées définissant 6 types de vêtements de protection

NF EN 13034	Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides - Exigences relatives aux vêtements de protection chimique offrant une protection limitée contre les produits chimiques liquides (Équipement de type 6 et Type PB [6])
NF EN ISO 13982-1	Vêtements de protection à utiliser contre les particules solides - Partie 1 : exigences de performance des vêtements de protection contre les produits chimiques offrant une protection au corps entier contre les particules solides transportées par l'air (vêtements de type 5)
NF EN 14605	Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides - Exigences de performances relatives aux vêtements dont les éléments de liaison sont étanches aux liquides (Type 3) ou aux pulvérisations (Type 4) , y compris les articles d'habillement protégeant seulement certaines parties du corps (Types PB (3) et PB (4))
NF EN 943-1	Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides et gazeux, y compris les aérosols liquides et les particules solides - "Partie 1 : exigences de performance des combinaisons de protection chimique ventilées et non ventilées " étanches aux gaz (Type 1) et " non étanches aux gaz (Type 2) "

2.3.1.2 Certification/ marquage CE

Le marquage CE sur un EPI est obligatoire. Il atteste que l'équipement est conforme aux exigences de la réglementation en vigueur dans l'union européenne (performance, efficacité et confort) et qu'il satisfait aux procédures de certification qui lui sont applicables et qui sont fonction de la catégorie de l'EPI. Les essais réalisés dans le cadre de l'évaluation de la conformité doivent être effectués par un organisme habilité et notifié à la Commission européenne.

2.3.1.3 Obligations du fabricant

La directive 89/686/CEE indique que le fabricant est responsable de la conformité du vêtement de protection et lui impose d'établir et signer une déclaration de conformité CE.

Les normes européennes harmonisées au titre de cette directive traduisent les exigences essentielles de santé et de sécurité en des spécifications techniques détaillées. Le fabricant n'est pas tenu d'adopter une norme harmonisée mais le recours aux normes harmonisées est le moyen le plus simple pour le fabricant d'établir que son équipement respecte les exigences essentielles de santé et de sécurité.

En ce qui concerne plus particulièrement les vêtements de protection de type 3 et 4, les exigences relatives à ce type de vêtement de protection sont définies dans la norme harmonisée NF EN 14605.

Ces exigences portent sur le matériau constitutif du vêtement, sur les coutures, jonctions et assemblages, sur la combinaison complète ainsi que sur le marquage et la notice d'instructions accompagnant le vêtement.

On note des exigences de performance en termes de résistance à l'abrasion, à la fissuration par flexion, au déchirement trapézoïdal, à la traction, à la perforation, la perméation par des liquides, à la pénétration.

La norme NF EN 14605 renvoie à différentes normes d'essai pour l'évaluation des performances de ces vêtements au regard de ces différentes exigences.

Parmi ces exigences, la perméation et la pénétration traduisent la résistance chimique du vêtement de protection (Cf. §2.3.2). La figure 2 présente la hiérarchisation normative conduisant aux méthodes d'essai pour la mesure de la résistance à la perméation et la pénétration pour les vêtements de protection de type 3 et de type 4.

Le fabricant doit également fournir une notice d'instructions, essentielle à l'utilisateur pour juger du caractère approprié de l'équipement.

Cette notice doit notamment préciser :

- les performances obtenues lors d'examens techniques visant à s'assurer des niveaux ou classes de protection des équipements de protection individuelle ; les classes de protection appropriées à différents niveaux de risques et les limites d'utilisation correspondantes,
- les instructions de stockage, d'emploi, de nettoyage, d'entretien, de révision et de désinfection ; la date ou le délai de péremption des EPI ou de certains de leurs composants.

Les vêtements de protection individuelle peuvent être réutilisables (par exemple vêtements pouvant être lavés et réutilisés, mais nécessitant un traitement pour retrouver leurs propriétés après un nombre défini de cycles de lavage), ou à usage unique (vêtements ne résistant pas au lavage, ne pouvant pas être réutilisés). La notice d'instructions du vêtement définit les limites d'utilisation auxquelles l'utilisateur doit se conformer.

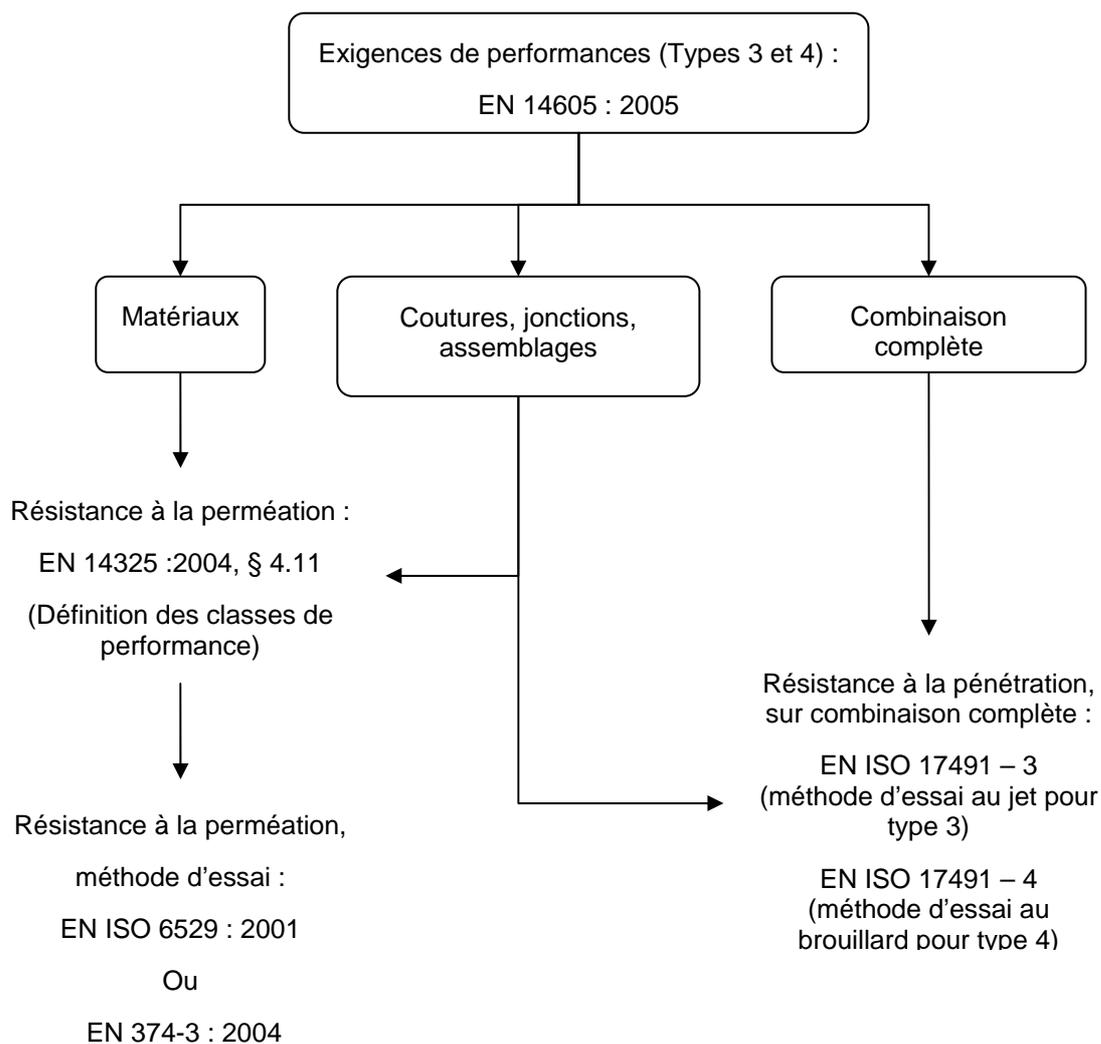


Figure 2 : Hiérarchisation normative conduisant aux méthodes d'essai pour la mesure de la résistance à la perméation et la pénétration (normes harmonisées au titre de la directive EPI)

2.3.1.4 Obligations de l'employeur

Le Code du travail (art. R4321-1 à 5, R4323-91 à 106) précise les obligations du chef d'entreprise en matière de mise à disposition des EPI, caractéristiques, conditions d'utilisation, vérifications périodiques, information et formation des travailleurs.

Après avoir évalué les risques, l'employeur doit mettre à la disposition de ses salariés, si nécessaire, les équipements de protection appropriés aux risques et aux conditions de travail et veiller à leur maintien en état de conformité.

2.3.1.5 Guides pour le choix et l'utilisation des vêtements de protection contre les produits chimiques liquides

- Différents guides ont été établis afin d'aider l'employeur à choisir les EPI adaptés aux risques encourus par ses salariés.

L'INRS a édité différents guides relatifs aux choix et à l'utilisation des EPI (casques, chaussures, masques respiratoires, etc...). Le guide ED 995 (INRS, 2007) présente une démarche en trois étapes visant à aider l'utilisateur à choisir le vêtement de protection adapté à la situation exposante :

- Phase 1 – Analyse des risques et des contraintes au poste de travail.
- Phase 2 – Choix des protecteurs appropriés.
- Phase 3 – Achat et mise à disposition des protecteurs.
- En ce qui concerne les vêtements de protection contre les produits chimiques, l'INRS précise que « le choix de ce type de vêtement doit reposer sur une évaluation précise des risques prenant en compte tous les paramètres pertinents tels que : la nature du produit chimique, sa concentration, sa température, la durée et le mode d'exposition, les parties du corps à protéger, les conditions climatiques, l'intensité du travail, etc. Cette évaluation du risque donnera des indications importantes sur les types de matériaux appropriés, la conception des vêtements et la composition de la solution la plus efficace. Le guide TR 15419 « Sélection, utilisation, précautions d'emploi et d'entretien des vêtements de protection chimique » donne des éléments d'informations utiles sur les modalités d'évaluation de ces risques. »
-
- Il existe également des guides d'appui spécifiques à certains secteurs d'activité. Par exemple, pour les traitements phytosanitaires, le fascicule « FD S74-600 : 2006 – Equipements de protection individuelle – Traitements phytosanitaires – Recommandations pour le choix, l'utilisation, l'entretien, le stockage et l'élimination des équipements de protection cutanée », préconise les vêtements de type 3 et 4 dans les situations suivantes :
 - pulvérisation par projection violente de liquide (jets violents), ou pulvérisation haute et forte (absence de cabine, pulvérisateur à dos) : type 3 ou type 4
 - pulvérisation (ruissellement), ou pulvérisation moyenne ou basse (absence de cabine, pulvérisateur à dos) : type 4.

L'US EPA a publié en 1994 (US EPA, 1994) un guide pour la sélection des vêtements de protection pour les opérations de traitements phytosanitaires. Ce guide présente notamment les différents critères à prendre en compte pour le choix du vêtement approprié (protection chimique, confort, coût, etc....) ainsi que l'impact du port de ces EPI sur l'activité. Ce guide étudie également les performances en matière de résistance chimique des vêtements de protection aux produits phytosanitaires.

-

De manière générale, le choix des vêtements de protection individuelle résultera du meilleur compromis possible entre le plus haut niveau de sécurité que l'on peut atteindre et la nécessité d'exécuter une tâche dans des conditions de confort maximal. Il est donc important, pour faciliter le port et l'acceptation de protections, de prendre en compte les caractéristiques de l'utilisateur et celles de son poste de travail.

-

2.3.2 Evaluation de la protection chimique en laboratoire

2.3.2.1 Préambule

Le matériau d'un vêtement de protection constitue une barrière contre les produits chimiques. L'efficacité de cette barrière dépend de nombreux paramètres dont (source : guide EPA, 1994) :

- La composition chimique du matériau

- L'épaisseur du matériau
- Le poids par unité de surface du matériau
- Les traitements subis par le matériau (finitions)
- La perméabilité à l'air ou la porosité
- La composition chimique du produit chimique
- La forme physique du produit chimique (vapeur, gaz, solide, brouillard, liquide, etc....)
- La quantité de produit chimique
- La durée de la période de contact entre le produit chimique et le matériau
- La force de contact (ruissellement ou bien contact sous la forme d'un jet par exemple)
- La température
- La présence d'humidité

A ces nombreux facteurs peut également s'ajouter l'usure ou l'état de dégradation du matériau du vêtement de protection.

Le passage d'un produit chimique ou d'un mélange à travers le matériau peut se produire selon deux processus : la pénétration et la perméation.

La pénétration est l'écoulement d'un produit chimique, à une échelle non moléculaire, à travers les fermetures, porosités, assemblages et trous ou autres imperfections d'un matériau (norme NF EN ISO 6529).

La perméation est le processus par lequel un produit chimique traverse le matériau d'un vêtement de protection à une échelle moléculaire (norme NF EN ISO 6529). Elle implique 3 étapes :

- La sorption des molécules par la surface de contact d'un matériau : incorporation des molécules dans le matériau par le phénomène conjoint d'adsorption et d'absorption.
- La diffusion des molécules adsorbées dans le matériau :
- La désorption des molécules par la surface intérieure

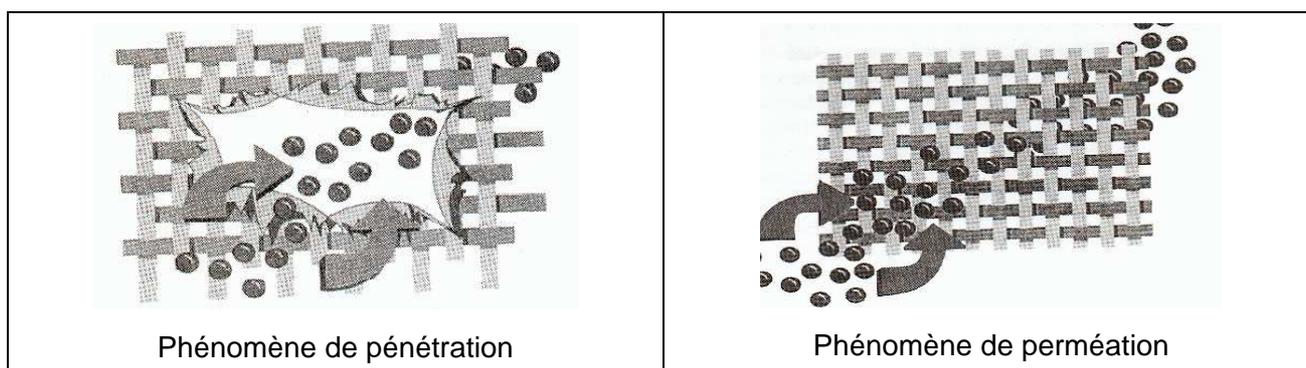


Figure 3 : Phénomènes de pénétration et perméation (source INRS)

La résistance aux produits chimiques est ainsi évaluée grâce à des tests de résistance à la perméation et à la pénétration.

Les tests de perméation sont généralement effectués sur des matériaux non poreux, et les tests de pénétration sur des matériaux poreux.

Ainsi au niveau européen, compte tenu des différents types de vêtements de protection, les tests de perméation sont requis pour les matériaux des vêtements de type 3 et 4, et les tests de pénétration pour les matériaux des vêtements de type 6.

Les exigences générales de performances pour les vêtements de protection individuelle de type 3 et 4 décrites dans la norme EN 14605 imposent des essais de perméation sur le matériau, les coutures, jonctions et assemblage, et des tests de pénétration sur la combinaison complète (Cf. figure 2, et paragraphes suivants).

2.3.2.2 Mesure de la perméation

2.3.2.2.1 *Définitions*

Les définitions suivantes sont issues de la norme NF EN ISO 6529.

Temps de détection du passage : intervalle de temps mesuré entre le début de l'essai et l'instant qui précède immédiatement, au cours de l'échantillonnage, l'instant où le produit chimique d'essai a été détecté la première fois.

Temps de détection du passage normalisé :

- circuit ouvert : instant où le flux de perméation atteint la valeur du flux de perméation normalisé
- circuit fermé : instant où la masse de produit chimique diffusée atteint la valeur de la masse de perméation normalisée

Flux de perméation : quantité de produit chimique qui traverse le matériau pour une surface exposée donnée par unité de temps.

Flux de perméation normalisé : flux de perméation utilisé pour déterminer le temps de détection du passage normalisé dans un essai de perméation en circuit ouvert.

2.3.2.2.2 *Principe*

Un échantillon du matériau à tester, appelé éprouvette, est placé dans une cellule à double compartiment. Le produit chimique est introduit dans un compartiment et un milieu collecteur (liquide ou gaz) dans l'autre compartiment. La face externe du matériau est en contact avec le produit chimique. Le milieu collecteur est choisi pour être inerte vis-à-vis du matériau et doit permettre de solubiliser le produit chimique ayant traversé le matériau. Ce milieu collecteur est analysé quantitativement pour déterminer sa concentration en produit chimique ayant traversé la barrière, en fonction du temps écoulé depuis le premier contact avec le matériau.

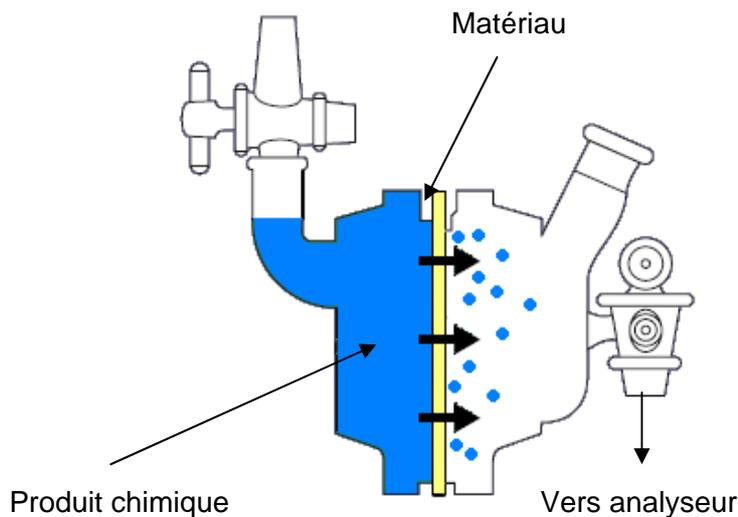


Figure 4 : Schéma de principe de la mesure de la résistance à la perméation

La résistance à la perméation d'un matériau à un produit chimique est déterminée par la mesure du temps de passage du produit chimique à travers le matériau et la mesure du flux de perméation.

2.3.2.2.3 Méthodes d'essai

La norme NF EN ISO 14605 renvoie vers deux normes d'essai possibles pour évaluer les performances d'un matériau au regard de la perméation : la norme NF EN ISO 6529 et la norme NF EN 374-3, et plus précisément aux méthodes A et B décrites dans ces normes.

Les méthodes A et B décrivent une mise en œuvre de l'essai avec des produits chimiques liquides (A) ou gazeux (B) avec un contact continu.

Il existe une troisième méthode (méthode C) qui met en œuvre un essai avec un contact intermittent du produit chimique avec le matériau. Cette dernière méthode ne fait pas partie des exigences de performances pour la mise sur le marché des vêtements de protection de type 3 ou 4.

Ces deux normes sont semblables dans le principe, néanmoins des différences existent. Le tableau 3 présente les principales caractéristiques de chacune de ces méthodes.

Différentes configurations d'essais peuvent être utilisées en fonction du produit d'essai, du milieu collecteur et des conditions d'essai choisies.

La norme NF EN ISO 6529 rappelle sous différentes notes :

- « La comparaison des résultats nécessite des informations spécifiques sur la cellule d'essai, les modes opératoires et les techniques d'analyse. Il peut ne pas être possible de comparer directement les résultats obtenus en circuit fermé et en circuit ouvert. »
- « La sensibilité de la méthode d'essai de détection du flux ou de la masse de perméation de produit chimique de faible niveau est fonction des choix faits en matière de technique

d'analyse et de système de collecte ainsi que du rapport entre la surface de l'éprouvette et le volume ou le débit du milieu collecteur ».

- « L'augmentation du rapport entre la surface de l'éprouvette et le volume ou le débit du milieu collecteur permet d'accélérer la détection du passage et de déceler des flux de perméation plus faibles, car des concentrations élevées en produit chimique d'essai se diffusent plus vite que des concentrations plus faibles. »
- « Il convient que les opérateurs réalisant l'essai ou les personnes interprétant l'essai soient conscients que les résultats de l'essai de perméation sont notablement affectés par la température, et que les matériaux d'un vêtement de protection soumis à essai peuvent être utilisés dans des conditions non ambiantes. »

Tableau 3 : Comparatif des normes harmonisées d'essais de résistance à la perméation

Paramètre	NF EN ISO 6529	NF EN 374-3
Caractéristique de la cellule	Diamètre : 25 mm ou 51 mm Autorise des variantes de la cellule de perméation	51 ± 2 mm
Nombre d'essai	3 éprouvettes testées par essai	
Température d'essai	Minimum 20°C. Température ambiante 20-27°C	23°C ± 1°C
Milieu collecteur	Gaz ou liquide	
Réalisation de l'essai	Circuit ouvert ou circuit fermé	
Technique d'analyse	La technique d'analyse et le milieu collecteur doivent être combinés de manière à obtenir une sensibilité maximale de détection du produit chimique utilisé pour l'essai, et à reproduire de façon aussi étroite que possible les conditions réelles de travail	
Taux de renouvellement du contenu de la chambre de collecte	5/min en circuit ouvert Agitation satisfaisante pour milieu collecteur liquide en circuit fermé	5/min pour milieu collecteur gazeux Agitation satisfaisante pour milieu collecteur liquide
Eprouvette	Mesure de l'épaisseur	
	Mesure de la masse surfacique	-
Prise en compte des résultats	Moyenne des 3 essais (une série de contre essai doit être menée si une variation de plus de 20% sur la série est observée et ne peut pas être explicitée)	Minimum des 3 essais

Paramètre	NF EN ISO 6529	NF EN 374-3
Informations à reporter dans le rapport d'essai	<p>Flux minimum détectable pour essai en circuit ouvert</p> <p>Masse minimale détectable pour circuit fermé</p> <p>Temps de détection du passage et moyenne</p> <p>Temps de détection du passage normalisé et moyenne</p> <p>Si régime stable : flux de perméation en régime stable et moyenne</p> <p>Flux maximal de perméation et moyen</p> <p>Perméation cumulée à quatre instants régulièrement échelonnés pendant la durée de l'essai et la moyenne des 3 essais correspondant à chaque série d'essai</p> <p>La courbe de concentration chimique d'essai, du flux de perméation ou de la perméation cumulée en fonction du temps</p>	<p>Temps de passage normalisé</p> <p>Si le flux normalisé n'est pas atteint, noter la durée de l'essai</p>
Substances chimiques	Une liste indicative de substances chimiques à tester est fournie en annexe A de la norme	-

2.3.2.2.4 Classement des matériaux

Les résultats des essais de résistance à la perméation permettent de classer les matériaux. La norme NF EN 14325 définit 6 classes de performances en fonction du temps de passage du flux de perméation normalisé (figure 5).

Il est à noter que le nombre de tests de résistance à la perméation à effectuer pour un vêtement de protection de type 3 ou 4 n'est pas fixé dans la norme. Le fabricant est libre de ne tester qu'un seul produit chimique, mentionné ou non dans la norme NF EN ISO 6529.

Pour être mis sur le marché, un vêtement de protection doit être au minimum de classe 1 en ce qui concerne la résistance à la perméation.

Classes	Temps de passage normalisé (min)
6	> 480
5	> 240
4	> 120
3	> 60
2	> 30
1	> 10

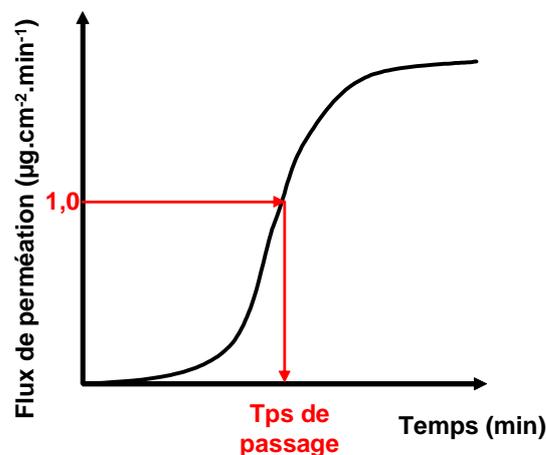


Figure 5 : Classes de perméation

2.3.2.2.5 Observations

Normes d'essai :

Les deux normes d'essai de résistance à la perméation sont semblables dans le principe de la méthode à suivre. Elles présentent néanmoins des différences pouvant conduire à des résultats différents telle que par exemple la température d'essai. Il ressort de cette analyse des méthodes d'essai de perméation qu'il est indispensable de connaître l'ensemble des paramètres d'essai pour pouvoir comparer différents résultats d'essai entre eux.

Temps de passage normalisé et protection :

La détection du temps de passage se fait lorsque le flux de perméation atteint le flux de perméation normalisé de $1,0 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Ce temps peut être confondu avec la durée de protection. Or, il s'agit de deux notions très différentes.

La mesure du temps de passage normalisé permet de comparer les matériaux entre eux (sous réserve de conditions d'essai par ailleurs identiques), mais ne permet pas à elle seule d'estimer la durée de la protection offerte par ce matériau (voir § 2.3.4.2 Extrapolation des résultats de laboratoire aux conditions réelles).

Par ailleurs, l'information unique du temps de détection du passage normalisé ne permet pas d'évaluer la quantité de produit chimique qui est passée au travers du matériau.

Perméation des mélanges

Il est impossible de prédire de façon théorique la perméation des mélanges de produits chimiques à partir des données de perméation de chaque composé pris séparément car les processus complexes mis en jeu ne permettent pas de déterminer précisément le temps de passage du mélange. (Mickelsen et al. 1986).

Néanmoins, l'US EPA (1994) présente une étude de la perméation d'une vingtaine de formulations de pesticides et de sept matériaux constitutifs de gants couramment utilisés. Le temps de passage et les masses cumulées du principe actif et des solvants ayant perméées, ont été mesurés. Cette

étude montre que la perméation du solvant est un indicateur généralement conservateur de la performance pour ce qui est de la perméation de la formulation.

L'IRSST a publié en 2002 les résultats d'une étude sur la résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriels visant à développer un outil de sélection. D'une façon générale, la perméation d'un liquide pur à travers une membrane dépend de l'affinité entre le solvant et la membrane. L'étude de l'IRSST suggère que, pour un mélange de solvants, le comportement du mélange dépend surtout des interactions entre les solvants et qu'il est fortement indépendant de la nature de la membrane en l'absence de dégradation de celle-ci.

Facteurs influençant les résultats des mesures de perméation

Le phénomène de perméation est étudié depuis le début des années 1980. En effet, le comité en charge des EPI à l'ASTM (American Society for Testing and Materials) a été constitué en 1977 avec pour objectif de développer des normes relatives aux vêtements de protection chimique. La première norme d'essai de résistance à la perméation a été développée en 1981. Cette norme a depuis été révisée de nombreuses fois. En parallèle, des méthodes d'essais similaires ont été développées en Europe (norme EN 374-3) et au niveau international (ISO 6529).

En 1988, Schwope (Schwope et al., 1988) présente une revue de l'état de l'art des essais de perméation et de l'interprétation des résultats. Même si depuis, les méthodes qu'il décrit ont évoluées, il note tout de même que le report du temps de passage sans autre information sur les paramètres expérimentaux mis en œuvre n'a aucune signification.

Il pointe également du doigt la nécessité, dans un but d'évaluation de la dose cumulée de produit chimique susceptible d'être adsorbée, de mentionner la masse totale qui passe (pour les essais en circuit fermé) ou le flux de perméation à tout instant avant l'état stationnaire pour les essais en circuit ouvert.

Evans (Evans et al., 2001) a étudié les effets de la température sur les essais de perméation menés en laboratoire. Une cellule d'essai a été mise au point pour permettre de réaliser des essais de perméation avec un gradient de température, reflétant ainsi au mieux les conditions réelles (température à l'intérieure du vêtement plus élevée qu'à l'extérieur). Trois séries d'essais ont été menées : la première avec une température de 23°C dans chaque compartiment, la deuxième avec le compartiment extérieur à 23°C et le compartiment intérieur à 35°C et la dernière avec une température de 35°C dans chaque compartiment. Cette étude met en évidence qu'un gradient de température intérieure/extérieure induit une augmentation du flux de perméation et une diminution du temps de passage. Les différences pouvant être significatives selon les solvants et les matériaux utilisés. Néanmoins, il n'est pas possible de prévoir ces modifications en terme de perméation à partir d'essais réalisés uniquement à deux températures différentes.

D'autres travaux ont démontré une relation exponentielle entre les flux de perméation et les temps de passage avec la température. (Vahdat, 1989 ; Zellers, 1993). Perkins (1992) démontre que les effets de la température sur la perméation peuvent être prédits si le flux de perméation ou le temps de passage du régime stable et l'épaisseur du matériau sont connus.

2.3.2.3 Mesure de la résistance à la pénétration

Les tests de résistance à la pénétration peuvent être réalisés sur une combinaison entière ou bien sur des échantillons de matériaux composant le vêtement de protection individuelle. Les méthodes d'essais à mettre en œuvre sont alors différentes.

2.3.2.3.1 Sur combinaison entière (vêtement de type 3 et 4)

Principes

Un jet ou brouillard aqueux, contenant un traceur fluorescent ou un colorant visible est dirigé, dans des conditions contrôlées, sur un vêtement de protection chimique porté par un mannequin ou un sujet d'essai humain. L'inspection de la surface intérieure du vêtement et de la surface extérieure du vêtement absorbant porté dessous permet d'identifier tout point de fuite vers l'intérieur.

Méthodes d'essais applicables aux vêtements de type 3 et de type 4

Au niveau européen, la norme harmonisée NF EN 14605 précise que les essais de performance à la pénétration doivent être réalisés selon deux normes harmonisées : NF EN 463 (méthode au jet pour le type 3) et NF EN 468 (méthode au brouillard pour le type 4). Ces deux normes ont respectivement été remplacées par les normes NF EN ISO17491-3 et NF EN ISO 17491-4 en novembre 2008.

Classement des matériaux

Les résultats des essais de résistance à la pénétration permettent de classer les matériaux : pour que l'essai soit considéré comme satisfaisant, il faut que la surface totale tachée de chaque sous-vêtement soit moindre ou égale à trois fois la surface totale de la tache étalon.

Le critère de performance est alors formalisé de manière binaire : le matériau « passe » ou ne « passe pas ».

Remarque :

Les normes NF EN ISO 17491-3 et -4 précisent qu'un essai interlaboratoire préliminaire a démontré que les critères de « passe » ou de « passe pas » pouvaient être répétés mais que plusieurs variables influencent les résultats et rendent nécessaires des essais complémentaires.

2.3.2.3.2 Sur matériau (vêtement de type 6)

La norme harmonisée NF EN ISO 6530 décrit la méthode requise au niveau européen pour la mise sur le marché des vêtements de protection individuelle de type 6. Le liquide est appliqué sous forme d'un filet ou d'un jet mince sur une éprouvette de matériau placée dans une gouttière inclinée. La détermination des proportions de liquide appliqué qui pénètre dans le matériau (indice de pénétration), qui est repoussée à la surface (indice de répulsion) et qui est adsorbé dans le matériau permet de définir les capacités du matériau.

Classement des matériaux :

Trois classes de résistance à la pénétration et 3 classes de répulsion sont définies en fonction des résultats des essais (tableau 4).

Tableau 4 : Classes de résistance à la pénétration et à la répulsion

classe	Indice de pénétration	classe	Indice de répulsion
3	< 1%	3	> 95%
2	< 5%	2	> 90%
1	< 10%	1	> 80%

2.3.2.3.3 Diversité des méthodes d'essais de résistance à la pénétration

Au niveau international, il existe de nombreuses normes pour la mesure de la pénétration mettant en œuvre des essais différents. Les principales méthodes sont les suivantes : méthode de la gouttière (NF EN ISO 6530), méthode de la pipette (ISO 22608, norme non harmonisée au titre de la directive EPI), méthode de l'atomiseur (EN 14786).

La norme ISO 22608 prend en compte le caractère spécifique des formulations de produits phytosanitaires et de leur utilisation. Le principe de la méthode consiste à appliquer un liquide à l'aide d'une pipette sur la surface testée constituée d'un matériau de vêtement de protection et d'un papier absorbant revêtu sur l'envers d'un film de polyéthylène. Au terme d'une durée déterminée, un autre papier absorbant, également revêtu d'un film de polyéthylène est appliqué sur la surface de l'éprouvette afin d'éliminer le liquide résiduel. La quantité de liquide dans chaque couche est analysée par gravimétrie ou par une méthode d'analyse appropriée. Les données ainsi obtenues permettent de calculer le pourcentage de répulsion, de rétention et la pénétration.

Shaw et al. (2001, 2004) ont réalisé une étude comparative des 3 méthodes d'essais de pénétration : Six matériaux différents ont été testés avec un pesticide selon les trois méthodes d'essais. L'étude met en évidence une différence dans les résultats des indices de pénétration, de répulsion et d'adsorption selon la méthode utilisée. L'auteur conclut à la nécessité d'harmoniser les définitions de ces indices.

2.3.3 Evaluation de la protection chimique en conditions réelles

2.3.3.1 Méthodes de mesure de l'efficacité de la protection chimique en conditions réelles

L'efficacité d'un vêtement de protection individuelle peut être évaluée par la mesure de l'exposition cutanée lors du port de celui-ci en situation réelle.

Ainsi les méthodes décrites pour l'évaluation quantitative de l'exposition cutanée peuvent être utilisées à des fins d'évaluation de l'efficacité de la protection chimique.

Les méthodes les plus utilisées sont la méthode des patchs (en positionnant des patchs à l'intérieur et à l'extérieur du vêtement de protection), du traceur fluorescent et le biomonitoring.

Concernant la méthode avec un traceur fluorescent, la principale limite de cette méthode est qu'elle suppose que le traceur de la substance ait une diffusion identique au sein du vêtement de protection individuelle.

Il est à noter qu'en fonction de la méthode utilisée, la mesure de l'efficacité de la protection chimique ne sera pas la même :

- les méthodes des patchs et traceur fluorescent permettent de quantifier l'efficacité de la barrière offerte par le matériau par comparaison des quantités retrouvées à l'intérieur et à l'extérieur du vêtement
- la méthode de biométrie permet de quantifier l'efficacité globale de la protection offerte par le vêtement : en mesurant la dose interne, on intègre la protection du matériau et le passage cutané. En effet certains auteurs ont souligné que le port d'une combinaison pouvait augmenter le passage cutané et ainsi contrebalancer l'efficacité de la protection offerte par le matériau (Brouwer, 2001)

2.3.3.2 Retours d'expériences sur le terrain

2.3.3.2.1 *Performances et comparaison de différents types de vêtements de protection individuelle*

Des études ont cherché à analyser l'efficacité des vêtements de protection individuelle sur le terrain, mais elles ont toutes leurs limites. Il est difficile de généraliser les résultats d'efficacité d'un vêtement en situation réelle et de comparer les performances de différents vêtements entre eux, tant le nombre de variables « externes » influant finalement sur l'exposition sont nombreuses : durée de travail, comportements individuels, éléments caractéristiques du lieu de travail (travail en milieu fermé, sens du vent...), nature de l'activité, quantité de produit utilisé... De telles études présentent ainsi une large gamme de résultats pour un même type de vêtement ou entre types de vêtements. De plus, une grande précaution doit être adoptée face aux données issues des tests d'efficacité relative tant les méthodes de calculs et techniques de mesures employées peuvent donner des résultats différents (Fenske et al, 1990 ; Nigg et al, 1992 ; Ojanen et al, 1992 ; Methner and Fenske, 1994).

A l'heure actuelle, les études comparant différents vêtements de protection ne permettent pas de tirer de conclusions générales (IOM, 2000). En revanche, il est important de retenir qu'aucun vêtement ne peut garantir une protection totale. Un vêtement de protection individuelle atténue l'exposition plutôt qu'il ne l'empêche, et ce pour un temps ou une activité donnés. Il doit donc être changé - ou si besoin jeté à intervalles réguliers.

Concernant l'efficacité réelle de la protection offerte par les vêtements de protection, on observe des données contradictoires dans la littérature.

Certains articles valident la protection apportée par les vêtements de protection individuelle, et font le constat d'une réduction substantielle de l'exposition cutanée. Fenske et al. (1990) montre au travers d'une étude de l'exposition cutanée sur des travailleurs manipulant du lindane une réduction de l'exposition potentielle (ratio quantité retrouvée à l'intérieur du vêtement et quantité retrouvée à l'extérieur du vêtement) pouvant aller jusqu'à 90%. Selon Davies par exemple (Davies, 1982), des vêtements de protection individuelle changés régulièrement apportent une protection efficace contre les pesticides, ce que confirment des mesures de pénétration du pesticide au travers du vêtement de protection et des mesures biologiques (d'excrétion urinaire).

Néanmoins, des auteurs soulignent que la surveillance biologique montre en général une réduction de la dose interne plus faible que celle estimée à partir de la réduction de l'exposition potentielle, c'est-à-dire liée au contaminant ayant traversé l'équipement de protection, et au contact direct de la peau (Brouwer 2001). Ainsi, Brouwer et Van Hemmen (1997) ont étudié l'exposition cutanée réelle et l'exposition interne à des pesticides pour des personnes travaillant dans des serres, avec des conditions normales d'utilisation des vêtements de protection individuelle. La réduction de l'exposition cutanée réelle par les vêtements de protection individuelle s'est avérée élevée (90%) mais la réduction de la dose interne a été relativement plus faible (40%). Les auteurs ont suggéré que la protection offerte par la combinaison était contrebalancée par une sudation accrue, et donc une charge plus importante de pesticides traversant la barrière cutanée. Cette hypothèse a été vérifiée par une étude sur volontaires qui a consisté à appliquer sur la peau la substance chimique (propoxur) dans diverses conditions d'humidité et à mesurer la variation de la dose interne (Meuling, 1997).

Les études de Brouwer et al (1997, 2001) soulignent l'importance d'appréhender l'efficacité d'un vêtement de protection comme étant le résultat sur la baisse de la dose interne et non pas seulement sur la baisse de la quantité de produit chimique potentiellement disponible pour le passage cutané.

Des études relèvent les risques liés à une utilisation non conforme des vêtements de protection individuelle, qui pourrait, au-delà de l'absence de protection, engendrer des expositions supérieures à celles subies sans combinaison (Baldi, 2006 ; Brouwer 2001).

Il ressort de l'ensemble des études que les vêtements de protection individuelle sont susceptibles de contribuer, s'ils sont employés correctement, à une réduction de l'exposition cutanée. Néanmoins une attention particulière doit être portée sur l'interprétation des résultats et sur l'expression des performances des vêtements de protection (réduction de l'exposition potentielle ou réduction de la dose interne).

2.3.3.2 Facteurs d'influence des performances des vêtements de protection

L'acceptabilité des vêtements de protection individuelle est une question majeure pour le choix des mesures de protection des travailleurs : problèmes de dextérité, inconfort, sudation, problèmes d'image liée au port de protection (« agriculture qui pollue » par exemple), sont autant de facteurs qui peuvent faire renoncer au port du vêtement de sécurité, et qui sont cités dans la littérature (Baldi, 2006 ; Brouwer, 2001). Cette question de l'acceptabilité des vêtements de protection a également été soulevée lors des auditions de la Caisse Centrale de la Mutualité Sociale Agricole ou des fédérations professionnelles.

Utilisation incorrecte

Les performances des vêtements de protection individuelle sont susceptibles d'être altérées si les conditions d'utilisation ne sont pas respectées : équipements mal entretenus, utilisés au-delà de la durée d'activité pour laquelle ils ont été conçus, déchirés, non appropriés à une substance ou à une activité, stockés dans des endroits contaminés ou encore employés pour une substance non testée vis-à-vis de ces équipements...

Les notices d'instructions peuvent également contribuer à une utilisation incorrecte des vêtements de protection. Elles doivent répondre à une réglementation stricte en matière de renseignements à transmettre à l'utilisateur final. Mais les informations concernant la protection offerte par le vêtement, le cadre de leur utilisation et leur entretien ne sont en réalité pas toujours accessibles ou explicites. Ainsi, les indications fournies par ces notices, d'un caractère technique complexe, ne s'adressent pas à tous les publics (voir § 3.3.3).

Il est par ailleurs indispensable de recueillir les informations relatives à la protection en terme de perméation et/ou pénétration vis-à-vis des substances auxquelles sont exposés les salariés. L'étude Pestexpo (Baldi et al., 2001) portant sur l'exposition de viticulteurs aux pesticides, a montré que lors de certaines phases de travail, les personnes ayant porté des combinaisons de protection sont globalement plus contaminées que celles qui n'en portaient pas. Il s'est avéré que ces combinaisons, recommandées pour l'agriculture par le ministère de l'agriculture et la Mutualité Sociale Agricole dans un guide relatif au choix, à l'utilisation et à l'entretien des EPI pour les opérations de traitements phytosanitaires (MSA, 2006 ; Afnor 2006), n'avaient pas fait l'objet d'essais de perméation spécifiques pour les produits chimiques manipulés (formulation de pesticides). Des tests réalisés ultérieurement avec différentes formulations de pesticides ont mis en évidence que ces combinaisons n'étaient pas résistantes à la perméation vis-à-vis de ces produits. Ainsi même si la perméation n'est pas le seul critère permettant de juger du niveau de protection offert, ce phénomène entre en jeu dans la protection globale assurée par le vêtement. Il convient de s'assurer avant d'utiliser un vêtement de protection des capacités techniques offertes par le matériau et de l'adéquation entre un vêtement de protection et le risque contre lequel on cherche à se protéger.

On note également que les combinaisons peuvent être réutilisables ou à usage court. La notion d'usage limité peut ne pas être appréhendée de manière convenable par les utilisateurs finaux. Ainsi lors des auditions de la Caisse Centrale de la Mutualité Sociale Agricole, il a été rapporté que les agriculteurs pouvaient réutiliser des vêtements dits « jetables ».

Cette utilisation incorrecte peut conduire à un triple risque d'augmenter l'exposition :

- d'une part, les utilisateurs remettent un vêtement déjà souillé et sont donc exposés aux produits chimiques déposés sur le vêtement,
- d'autre part, le vêtement n'étant pas conçu pour des usages longs, le phénomène de perméation a pu continuer pendant le temps où le vêtement n'était pas porté, ce qui augmente la quantité de produit chimique ayant potentiellement traversé.
- de même, le matériau a pu se dégrader et peut donc être plus sujet au phénomène de pénétration.

Utilisation correcte :

Même dans le cas d'une utilisation conforme, de nombreux facteurs peuvent infléchir les performances des vêtements de protection individuelle :

La température, l'humidité :

De nombreux auteurs (Perkins, 1992 ; voir § perméation) ont démontré que la perméation augmente avec la température.

Links (2007) suggère que l'humidité peut affecter également les performances du vêtement de protection en augmentant la pénétration de celui-ci lors de l'application de peinture antisalissure.

Par ailleurs, la chaleur provoquée par le port de combinaison peut augmenter la sudation, ce qui affecte les propriétés naturelles de barrière de la peau, et peut augmenter l'absorption cutanée (Brouwer, 2001 ; HSE, 2005).

La pression d'application :

Les opérateurs effectuant des activités de décapage au sable et de projection de peinture ont présenté une exposition cutanée plus importante que les opérateurs effectuant de la peinture au rouleau (Hughson, 2004). Machera et al. (2003) dans une étude menée dans des serres observe une augmentation de l'exposition cutanée potentielle en fonction de l'augmentation de la pression d'application du produit chimique.

La mobilité, la friction, les déformations des vêtements de protection individuelle :

Machera et al. (2003) montrent dans une étude d'exposition à des pesticides dans des serres que la pénétration à travers le vêtement de protection est accrue par des activités donnant lieu à des frictions du vêtement de protection.

Le transfert à partir de surfaces contaminées, le type d'activités :

D'une façon générale, la contamination est en étroite relation avec l'activité menée et le cadre de travail.

Des mesures effectuées dans une usine d'application de peintures anti-salissures (Links, 2007) ou dans un chantier naval et trois laboratoires médicaux (Hughson, 2004) ont ainsi montré que le transfert à partir de surfaces contaminées est très fréquent.

Les auteurs expliquent en grande partie ces résultats par l'humidité des combinaisons ou la pression induite par les deux premières activités, qui auraient joué sur les performances des vêtements de protection individuelle (Links, 2007).

Ces exemples montrent l'importance de l'environnement de travail et de l'organisation des tâches dans l'exposition cutanée et la surexposition possible de certaines parties du corps ; les quantités de produit manipulé, la durée des manœuvres, et la nature de l'activité menée impliquent une plus ou moins grande exposition, plus ou moins concentrée sur certaines parties du corps (Hughson, 2004).

Les contacts avec les vêtements de protection individuelle :

Des contaminations peuvent se produire lors du retrait des vêtements de protection individuelle (Glass, 2005). La facilité à mettre et retirer les vêtements de protection individuelle déterminera le transfert de la surface externe des vêtements de protection individuelle vers la peau.

Les comportements individuels

L'impact psychologique du port de protections individuelles ne doit pas être négligé : se croyant protégé, l'utilisateur s'expose davantage ; par exemple en plongeant les mains vêtues de gants imperméables dans des solutions de contaminant (Hughson, 2004).

Le port de vêtements contaminés sous les vêtements de protection est également une source d'exposition à prendre en compte (Quinlan, 1995) ; l'hygiène personnelle est un facteur à part entière de la protection individuelle.

Il ressort de cette analyse que le choix des vêtements de protection est complexe et doit faire l'objet d'une analyse de risque préalable. Il paraît difficile de généraliser les recommandations pour une activité donnée à un type de vêtement compte tenu de la multiplicité des facteurs influençant la protection offerte par la combinaison.

2.3.4 Comparaison des méthodes d'évaluation en laboratoire et en conditions réelles

2.3.4.1 Etudes comparatives

Quelques études ont essayé de comparer des essais de perméation/pénétration en laboratoire et des essais en conditions réelles.

L'IOM (2000) par exemple étudie l'efficacité des 3 types de combinaisons de protection (3 matériaux différents : un mélange polyester/coton, un matériau non-tissé à faible perméabilité, un matériau non-tissé à haute perméabilité) lors de la pulvérisation des pesticides pour la préservation du bois. L'efficacité en laboratoire a été évaluée à partir des essais de perméation et pénétration normalisés, et l'efficacité sur le terrain a été estimée à partir de la méthode des patchs. Dans les deux cas, il s'agit d'évaluer la barrière offerte par le matériau, et non pas l'absorption cutanée. Dans cette étude, les essais laboratoire suggéraient une meilleure efficacité des combinaisons en non-tissé mais sur le terrain il s'est avéré qu'il n'y avait quasiment pas de différence entre les 3 modèles testés. Les auteurs concluent que la pénétration à travers un vêtement de protection dans les conditions réelles se produit indépendamment du type de combinaison porté.

Glass et al. (HSE 2005) a comparé la pénétration d'un vêtement en coton et d'une combinaison de type 6 en laboratoire et sur le terrain. Les vêtements de travail peuvent offrir dans certaines conditions d'utilisation une meilleure protection que les combinaisons de type 6.

Il existe peu de données comparatives, et aucune n'a visé à étudier les performances des vêtements de protection de type 3 et 4 en réalisant les essais de laboratoire et les essais sur le terrain avec une même substance.

2.3.4.2 Difficultés d'extrapolation des résultats de laboratoire aux conditions réelles

Les études comparatives montrent que de simples tests en laboratoire, s'ils sont importants pour déterminer la perméation et la pénétration d'un vêtement de protection individuelle dans un cadre donné, ne reflètent pas totalement sa performance en conditions réelles.

En effet, la protection dépend de nombreux facteurs (quantité de produit chimique, durée de la période de contact entre le produit chimique et le matériau, force de contact, température, présence d'humidité (US EPA, 1994), usure etc....). Par ailleurs, les tests sont effectués sous des conditions de température, de pression et d'humidité qui ne sont pas forcément celles dans lesquelles l'équipement sera finalement utilisé.

Il est possible d'avoir un temps de perméation court, mais une quantité de produit passant la barrière faible, et inversement.

Par exemple, la figure 6 présente deux profils de perméation possibles pour deux combinaisons de protection différentes (1 et 2). Ces profils sont théoriques mais issus des types de comportement de perméation présentés dans la norme NF EN ISO 6529.

Dans cet exemple, le temps de passage normalisé à travers le matériau de la combinaison 1 est inférieur à 30 min. La classe de perméation correspondante est la classe 1. Le temps de passage normalisé à travers le matériau de la combinaison 2 est supérieur à 480 min, ce qui correspond à une classe de perméation 6.

Un utilisateur pourrait donc penser que choisir la combinaison 2 lui offrirait une meilleure protection que la combinaison 1.

Or la masse ayant passé la barrière de la combinaison 1 au bout de 8h est nettement inférieure à la masse ayant passé la barrière de la combinaison 2 au bout de 8h. Donc, si la combinaison est sensée être portée sur un poste de travail de 8h, l'utilisateur portant la combinaison 2 est exposé à une quantité de produit plus importante que l'utilisateur portant la combinaison 1.

Ainsi le risque encouru par l'opérateur ne dépend pas uniquement du temps de détection du passage normalisé. Le degré de la protection offerte varie également en fonction de : la masse de produits passant la barrière en fonction du temps, la durée du port de l'EPI, les propriétés physico-chimiques du produit chimique, la réutilisation éventuelle de la combinaison, la dégradation du matériau, la durée de période de contact, la force de contact, la température, etc....)

Brouwer et al. (2001) souligne que la prédiction de la réduction de l'exposition uniquement à partir des tests exigés pour la mise sur le marché, peut conduire à une surestimation de l'efficacité des vêtements de protection en conditions réelles.

Le niveau de protection offert par ces vêtements de protection ne peut donc pas être estimé à partir uniquement des résultats des essais de perméation.

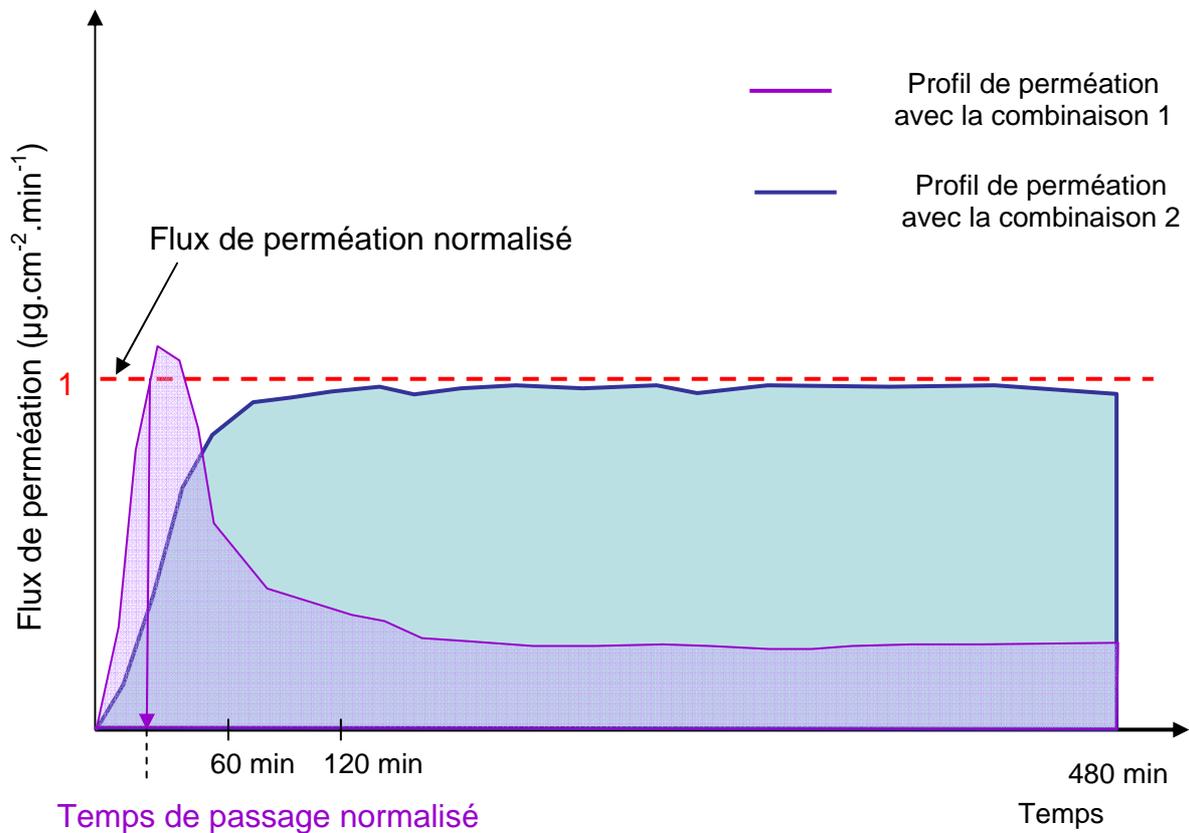


Figure 6 : Exemples de flux de perméation d'une substance à travers deux matériaux

2.3.5 Perspectives d'évolution

2.3.5.1 Des approches théoriques et pratiques remises en question

2.3.5.1.1 Expression des performances

L'expression et la définition actuelles des performances d'un vêtement de protection font l'objet de différentes discussions. Il est ainsi possible de considérer la réduction de l'exposition réelle ou bien la réduction de la dose interne pour évaluer l'efficacité d'un vêtement de protection.

Le critère de la perméation est une composante de cette efficacité, mais, telle que déterminée en laboratoire actuellement, elle ne peut servir qu'à comparer les matériaux entre eux (sous-réserve de conditions d'essais par ailleurs identiques).

L'efficacité d'un vêtement de protection peut être estimée à partir de la réduction de l'exposition cutanée réelle en comparant la quantité de contaminant à l'extérieur de la combinaison et à l'intérieur de la combinaison. Cette approche suppose ainsi une relation linéaire décroissante entre l'exposition et la protection individuelle croissante. Or cela ne semble pas toujours être le cas, car la rétention de la contamination par les vêtements de protection individuelle est déterminée par des facteurs de temps et de capacité qui varient. Il semble dès lors difficile de proposer un « facteur de réduction fixe » de l'exposition. Qui plus est, l'expression de « facteurs de réduction »

risque de simplifier trop fortement le processus de réduction de l'exposition cutanée et d'absorption du contaminant dans les scénarios d'exposition cutanée (Brouwer 2001)

Il semble par ailleurs erroné d'évaluer la performance d'un vêtement, à travers les mesures de perméation et de pénétration, à la seule « barrière » qu'il constitue face au contaminant ; car le port d'un vêtement de protection peut induire une augmentation de la température corporelle et une sudation accrue ayant pour conséquences des modifications d'absorption cutanée et donc d'exposition corporelle (Brouwer, 2001). De plus la méthode d'évaluation sur le terrain doit être judicieusement choisie. En effet, les méthodes de mesure d'exposition cutanée faisant appel à des méthodes visuelles ou à des peaux de substitution permettent des études sur l'occurrence d'effets locaux en relation avec l'exposition. Cependant, si l'on s'intéresse aux effets systémiques de l'exposition cutanée, ces méthodes ne sont intéressantes que si elles permettent d'évaluer la quantité capable de passer à travers le tissu et d'atteindre la surface cutanée pour pouvoir être ensuite absorbée par la peau. La quantité absorbée dépend des propriétés des substances chimiques et par conséquent ne peut pas simplement être estimée à partir de la quantité susceptible d'atteindre la surface cutanée. Quand le degré d'absorption de la peau n'est pas connu, il est préférable d'avoir recours à des mesures biologiques (Van Hemmen, 1995).

2.3.5.1.2 Normes et techniques de mesures

Les tests de laboratoire sont l'objet de questionnements tant sur la précision des mesures, des conditions de mise en œuvre (température et humidité de l'air à laquelle les tests doivent être effectués), que de leur représentativité avec les situations réelles.

Les mesures d'exposition cutanée sont également discutées, notamment la fiabilité et la représentativité des méthodes de mesures basées sur les peaux de substitution et sur la méthode visuelle (Hughson, 2004). Ainsi, ces techniques mesurent la masse de produit déposé sur le corps, et non leur concentration, ce qui empêche une évaluation correcte de l'absorption cutanée, élément dépendant de la concentration et essentiel pour la connaissance de l'exposition (Soutar, 2000). Autre point faible, la méthode des patches et la méthode globale prennent en compte différemment la contamination par déposition sur la peau découverte, ce qui fausse les mesures d'exposition.

2.3.5.2 Les pistes d'amélioration

2.3.5.2.1 Modification des textes réglementaires

La directive 89/686/CEE est en cours de révision afin de préciser le champ d'application et les modalités d'évaluation.

Du point de vue technique et normatif, des problématiques clés et axes d'amélioration ont été répertoriés dans un guide émis par le Comité Européen de Normalisation en 2007 (CEN, 2007). On peut citer entre autres les propositions suivantes :

- du point de vue technique :
 - Restituer les résultats obtenus aux tests de performance sous la forme la plus précise possible (en intégrant si possible des notions de répétabilité, de reproductivité, d'incertitude)
 - Donner des instructions plus précises pour la mise en œuvre des tests (quels sont les résultats et/ou valeurs limites pour « passer » le test ; indiquer quel test utiliser pour vérifier que les exigences des standards sont bien remplies)
 - Avant d'introduire ou de valider une méthode, s'assurer de sa représentativité grâce à des utilisations en situations réelles
 - Harmoniser autant que possible les méthodes d'analyse

- du point de vue normatif : Intégrer des exigences en matière d'ergonomie (générales, anthropométriques, biomécaniques, confort thermique,...) et préciser les méthodes d'essais ou de vérification applicables.
- du point de vue des utilisateurs : Faciliter le choix des EPI par des documents guides clairs et précis, et éviter les erreurs de sélection en réduisant au minimum le nombre de classes de vêtements de protection

2.3.5.2.2 Perfectionnement des tests et techniques de mesures

Des scientifiques cherchent à améliorer les méthodes de mesure de la perméation et de la pénétration, pour les rendre plus précises et/ou plus proches des situations réelles que les tests cherchent à reproduire. Les travaux s'orientent vers une prise en compte accrue des spécificités des produits testés, par exemple pour les pesticides (Krzeminska, 2004) ou les mélanges de solvants (IRSST, 2002) auxquels il faut adapter les paramètres des essais. Les déformations du matériau liées à l'usage (déformations non uniformes), sont également en cours d'intégration dans les tests de laboratoire (Schiels, 2005).

En ce qui concerne les mesures de l'exposition cutanée, les recherches se poursuivent pour améliorer les techniques ou en proposer de nouvelles. On note par exemple le développement de méthodes d'échantillonnage des composés volatils à l'aide de patchs contenant une couche de charbon actif de manière à améliorer leur rétention et limiter leur évaporation (Lindsay, 2006).

2.3.5.2.3 Evolution du système normatif

Normes d'essais (perméation, protection) :

Le système normatif évolue pour s'adapter et répondre au mieux aux exigences essentielles de sécurité de la directive 89/686/CEE et reproduire au mieux les conditions réelles. Par exemple, des nouvelles normes ont récemment remplacées les normes EN 463 et EN 468 pour les mesures de pénétration. Le test au brouillard est désormais proposé sous deux versions plus « réalistes » dans la norme 17491-4 : test pour brouillard de faible intensité et test pour brouillard d'intensité élevée.

Des réflexions sont menées au niveau européen et international pour l'élaboration de normes d'essais spécifiquement dédiées à l'agriculture et à l'horticulture, de manière à tenir compte du caractère particulier de ces domaines d'activités (formulation des produits, conditions d'expositions...) :

- Norme DIN 32781 (non harmonisée au titre de la directive EPI) : développée en Allemagne elle s'applique aux combinaisons de protection qui sont utilisées pour l'application de produits phytopharmaceutiques et / ou des travaux ultérieurs dans le domaine des cultures arables et de terrain, mais aussi à des combinaisons requises pour les applications en serres. Concernant les essais de résistance chimique, elle met en œuvre un essai de pénétration (méthode de l'atomiseur conformément à l'EN 14786) avec cinq formulations différentes de pesticides.
- Norme ISO 22608 (non harmonisée au titre de la directive EPI) : elle spécifie une méthode d'essai permettant de mesurer la répulsion, la rétention et la pénétration d'un volume connu de pesticide liquide appliqué sur un matériau de vêtement de protection. Aucune pression hydrostatique ou mécanique externe n'est appliquée à l'éprouvette pendant ou après l'application du pesticide liquide. Comme le niveau d'exposition peut varier considérablement, cette méthode est conçue pour évaluer la performance relative des matériaux d'équipements de protection individuelle (EPI) à deux niveaux de contamination. Le faible niveau de contamination correspond à l'application d'une formulation liquide de 0,1 ml et le niveau élevé à 0,2 ml.
- Norme ISO/DIS 27605 (non harmonisée au titre de la directive EPI) : elle définit les exigences de performance pour les vêtements de protection portés par les opérateurs

appliquant des pesticides. Cette norme est en cours de finalisation. Elle définit trois classes de combinaisons de protection et pour chacune d'elle les exigences et essais requis au niveau du matériau, des coutures et de la combinaison entière : par exemple des tests de pénétration (pipette, atomiseur, avec pression d'application), de perméation... Des formulations de pesticides sont précisées pour la mise en œuvre des tests.

Travaux de normalisation dans le domaine de l'évaluation de l'exposition cutanée :

Dans un objectif d'harmonisation des concepts de bases, des pratiques et des méthodes d'évaluation de l'exposition cutanée, on remarque un développement récent des travaux de normalisation.

Au niveau européen, le CEN a édité en 2006 deux guides relatifs à l'évaluation de l'exposition cutanée à destination des préventeurs :

- CEN TR 15278 : 2006 : ce rapport technique¹ donne des conseils sur les différentes approches pour la connaissance et l'évaluation de l'exposition cutanée en milieu de travail. Il décrit les stratégies pour évaluer l'exposition de la peau aux agents chimiques et biologiques qualitativement et quantitativement en fonction de l'objectif visé de l'évaluation (évaluation d'un procédé ou des voies d'exposition, évaluation des mesures de prévention, évaluation de risques, recherches épidémiologiques, comparaison à d'éventuelles valeurs limites).
- CEN TS 15279 : 2006 : cette spécification technique² décrit les principes et les méthodes de mesurage de l'exposition cutanée en milieu de travail. Elle donne des conseils sur les approches couramment utilisées, précise leurs avantages et leurs limites et décrit les exigences en fonction desquelles les méthodes d'échantillonnage doivent être évaluées. L'objectif visé est de fournir un cadre pour l'évaluation des performances des méthodes de mesurages permettant à l'utilisateur d'adopter une démarche cohérente pour la validation de ces méthodes.

Ces deux guides sont basés sur le modèle conceptuel élaboré par Schneider et al. (Schneider et al., 1999). Ils n'ont pas été repris dans la collection française Afnor.

Au niveau international, un projet de rapport technique est en cours d'élaboration à l'ISO sur les principes et méthodes de mesure de l'exposition cutanée (ISO/NP TR 14294) dans le but d'aider les hygiénistes du travail et les chercheurs à développer une stratégie d'évaluation de l'exposition par voie cutanée, en accord avec les objectifs visés.

2.3.5.2.4 Introduction de facteurs de protection sur le lieu de travail

Les tests en laboratoire ne reflètent pas la réalité des expositions en milieu professionnel. Il s'agit donc de trouver un moyen alternatif de quantifier l'efficacité de l'équipement sur le lieu de travail.

¹ Un rapport technique est un document informatif contenant des informations d'un type différent de celles qui font normalement l'objet d'un document normatif. Il peut être édité quand il est considéré urgent ou nécessaire de fournir des informations supplémentaires aux membres nationaux du CEN, à la Commission européenne, ou autres agences gouvernementales ou organismes extérieurs.

² Une spécification technique (TS) est un document normatif élaboré et approuvé par un comité technique. Elle peut être élaborée par les comités techniques du CEN comme une pré-norme qui contient des exigences techniques pour des technologies innovantes, ou lorsque diverses solutions de rechange coexistent dans l'attente d'une harmonisation future et qu'un consensus ne se dégage pas suffisamment pour permettre un accord sur une norme européenne (EN).

Des réflexions sont menées pour dériver des « facteurs de protection professionnels » ou des « facteurs de réduction par défaut », principalement dans le domaine agricole (Van Hemmen, 1998).

Brouwer et al. (2001, 2005) propose par exemple d'établir des « facteurs de protection assignés » pour la protection cutanée. Cette notion est similaire aux facteurs de protection assignés pour les masques de protection respiratoires qui a été introduite pour quantifier leur efficacité en conditions réelles (un facteur de protection assigné correspond au niveau de protection atteint en situation de travail par 95 % des opérateurs formés au port des appareils de protection respiratoire et utilisant correctement, après contrôle, l'appareil considéré bien entretenu et bien ajusté. Il est différent du facteur de protection nominal qui est calculé d'après la fuite totale vers l'intérieur de l'appareil de protection respiratoire complet et qui est mesuré selon des essais normalisés (INRS, 2008).

D'autres auteurs insistent sur l'utilisation du facteur « dose interne » pour mieux évaluer le risque lié à l'exposition cutanée à des substances dangereuses. Schneider (Schneider et al., 2000) souligne l'avantage d'une mesure de l'exposition cutanée prenant en compte la dose interne qui pourrait être utilisée pour établir des valeurs limites totales (intégrant les différentes voies d'exposition) pour contrôler simultanément l'exposition par inhalation et cutanée.

2.3.5.2.5 Amélioration des vêtements de protection

Des recherches sont en cours pour améliorer les performances des vêtements de protection, sans toutefois compromettre le confort du vêtement. Par exemple, des traitements chimiques peuvent améliorer les performances en terme de perméation du vêtement sans l'alourdir (Csiszar, 1998).

L'acceptation passant par l'ergonomie et le confort des vêtements de protection individuelle, il a été suggéré de développer des combinaisons hybrides (différentes protections selon les parties du corps exposées) qui seraient mieux supportées par le travailleur (ex : pantalon type 3 et haut type 6).

Les discussions en cours aux niveaux réglementaire et normatif témoignent de la prise de conscience des limites et problèmes d'utilisation des vêtements de protection individuelle, notamment :

- les incertitudes et lacunes scientifiques. La précision, l'adaptation aux cas rencontrés et la représentativité des concepts et techniques de mesures sont discutées et font l'objet d'études;
- l'efficacité des mesures préventives sur le terrain. Ces dernières peuvent être diminuées par une information insuffisante ou peu claire, et donc difficilement exploitable.

Les travaux actuels témoignent de la prise de conscience des lacunes ou incertitudes réglementaires, techniques et normatives dans le domaine des vêtements de protection individuelle. Des améliorations substantielles sont attendues de la révision des textes et des recherches en cours.

2.4 Bilan

Les vêtements de protection individuelle sont soumis à de nombreux tests en vue de leur mise sur le marché. Pourtant, ces tests ne reflètent pas l'efficacité de protection de l'équipement en cours d'utilisation. De nombreux facteurs sont susceptibles d'altérer leurs performances : l'exposition cutanée mesurée, par exemple, est hautement dépendante de la tâche effectuée, des conditions environnementales, du type d'exposition et des comportements individuels. La lisibilité et le respect des instructions données dans la notice d'utilisation constituent également des éléments de première importance contribuant à l'efficacité des vêtements de protection.

Des mesures de terrain ont été entreprises pour évaluer le niveau de protection apporté par les vêtements de protection individuelle au poste de travail. Si certaines ont confirmé la protection offerte par l'équipement, d'autres ont eu des résultats plus nuancés voire contradictoires lorsque les consignes d'utilisation n'étaient pas respectées. Le seul port d'un vêtement ne garantit pas la protection des travailleurs.

Au vu de la multiplicité des situations de travail rencontrées et du faible nombre de mesures disponibles, divers projets de modélisation de l'exposition ont été entrepris. Cette modélisation peut donner une première estimation de l'exposition professionnelle et aider à l'évaluation des mesures de protection à mettre en place. Cet outil a cependant des limites et ne dispense pas d'investigations sur le lieu de travail pour obtenir des informations plus nombreuses et précises sur les activités (afin d'identifier par exemple les tâches les plus exposantes), les méthodes de travail, les conditions d'exposition...

La maîtrise et la connaissance des caractéristiques de la situation de travail sont d'autant plus importantes que l'évaluation des vêtements de protection est régulièrement questionnée. L'expression et la mesure des performances font l'objet de recherches et de réflexions dans un objectif constant d'amélioration.

L'adoption de vêtements de protection doit cependant intervenir non à la place, mais en complément d'une protection collective et d'une organisation du travail adaptées. Ce n'est en effet que l'ultime mesure à mettre en place dans le dispositif de prévention des risques en milieu de travail après substitution des produits dangereux par des produits moins dangereux, optimisation des procédés et équipements de travail et mise en place de la protection collective. Le succès de l'introduction de vêtements de protection dépendra du choix d'équipements adaptés à la tâche impartie, de la sensibilisation et de la formation des utilisateurs, de l'acceptation du port des protections, du respect scrupuleux des consignes de la notice et donc de leur pertinence.

Ceci peut être souligné par le fait que les informations fournies à l'utilisateur doivent être correctes et claires afin de permettre le choix de la combinaison adéquate.

Enfin, l'adéquation des combinaisons mises sur le marché face aux substances ou mélanges de substances utilisées en conditions réelles reste une question primordiale puisque les produits testés sur les combinaisons et indiqués sur la notice d'instruction diffèrent des produits utilisés sur le terrain, de même que les conditions de laboratoires ne reflètent pas les conditions réelles.

3 Campagne d'essai n°1 : Contrôle de conformité des combinaisons

3.1 Rappel des objectifs

La campagne de contrôle de conformité des combinaisons menée par l'Afsset a deux objectifs principaux :

- Réaliser des essais de résistance à la perméation avec les produits chimiques listés dans les notices d'instructions des combinaisons testées et comparer les classes de performance obtenues avec les classes revendiquées par le fabricant.
- Vérifier les informations relatives à la perméation mentionnées dans les notices d'instructions des combinaisons testées.

3.2 Descriptif de l'étude

3.2.1 Choix des combinaisons

L'Afsset a recensé quarante cinq combinaisons de type 3 et/ou 4 (annexe 3) qui ont pu être classées selon :

- leur type : regroupement en deux classes (les types 4 ad minima et les types 3 ad minima de l'autre) ;
- la nature du matériau constitutif ;
- leur présence sur le marché.

L'objectif de cette étude n'est pas de tester de manière exhaustive l'ensemble des combinaisons existantes sur le marché. Ainsi, parmi les 45 combinaisons recensées, l'Afsset a retenu 10 modèles différents pour mener son étude : 5 combinaisons de type 3 et 5 de type 4. Les critères retenus pour le choix des modèles à tester ont été :

- le matériau constitutif des combinaisons : dans la mesure du possible, il a été décidé de tester des matériaux de nature ou d'épaisseur différentes ;
- la présence sur le marché : les combinaisons testées sont des combinaisons que l'on trouve aisément dans le réseau de distribution des EPI. De ce fait, les combinaisons retenues sont des combinaisons à usage limité, plus couramment rencontrées que les combinaisons réutilisables.

Par ailleurs, une attention particulière a été portée à ce que l'ensemble des combinaisons retenues ne soit pas produit par un seul fabricant.

Afin de pouvoir caractériser la représentation des différentes combinaisons sur le marché, l'Afsset s'est rapprochée du Syndicat national des matériels et articles de protection (Synamap) pour obtenir des informations sur les volumes respectifs de vente. Ces données ayant été indiquées comme très peu accessibles, la présence sur le marché a été estimée en se basant sur la fréquence de référencement des combinaisons dans les catalogues des principaux fournisseurs d'EPI. Dans la mesure où certains fabricants assurent eux-mêmes la vente de leur production sans

avoir recours à des réseaux de distribution, ce biais de sélection possible a été corrigé en prenant également en compte les produits des principaux fabricants de matériel de protection individuelle.

Afin de respecter la neutralité des essais réalisés, les combinaisons testées ont été rendues anonymes.

Ainsi, les modèles de combinaisons retenus pour le traitement de la saisine sont les suivants :

Tableau 5 : Combinaisons retenues dans le cadre de la saisine

Modèles de combinaisons	Matériau constitutif	Epaisseur (µm)	Types
A	Film protecteur sur matière non tissée	nr	3 / 5
B	Tychem (non tissé PEHD recouvert polymère)	237	3 / 4 / 5 / 6
C	Tychem (non tissé PEHD recouvert polymère)	235	3 / 4 / 5 / 6
D	Polyéthylène tri-couches	150	3 / 5
E	tissu laminé 5 couches 108g.m ⁻²	nr	3 / 4 / 5
F	film aéré sur une matière non-tissée	nr	4 / 5
G	Non tissé de fibres de PEHD (0,5 à 10 µm)	nr	4 / 5 / 6
H	matériau auquel est ajouté un film microporeux	240	4 / 5
I	matériau microporeux laminé PP/PE	nr	4 / 5 / 6
J	Polypropylène laminé recouvert d'un film microporeux 63g.m ⁻²	nr	4 / 5 / 6

Légende : PE : Polyéthylène, PEHD : Polyéthylène haute densité, PP : Polypropylène, nr : non renseigné

3.2.2 Choix du prestataire

La réalisation de ces tests devait être confiée à un organisme notifié pour procéder aux examens de type CE et délivrer des attestations d'examens de type CE pour les vêtements de protection. Le CTC, organisme notifié n°0075 (arrêté du 25 octobre 2007 paru au JO du 23 novembre 2007), a

été retenu pour la réalisation des campagnes d'essais de résistance à la perméation suite à un appel d'offres conforme aux procédures du code des marchés publics. Le CTC est également accrédité par le COFRAC (Comité Français d'Accréditation) pour la réalisation des essais de perméation selon la norme NF EN 374-3.

3.2.3 Descriptif des essais réalisés

La notice d'instructions qui doit obligatoirement accompagner les combinaisons de protection doit mentionner les noms des produits vis-à-vis desquels le vêtement de protection a été soumis à essai et les niveaux de performance obtenus lors de l'essai de perméation (NF EN 14605 : 2005). Ainsi, les produits chimiques, ainsi que les niveaux de performance lors des essais de perméation ont été recherchés dans les notices accompagnant les modèles de combinaisons de l'étude.

Les essais réalisés dans le cadre de cette étude ont portés sur le matériau et sur les coutures, jonctions et assemblage des modèles retenus, conformément aux exigences de la norme NF EN 14605 : 2005.

3.2.3.1 Mode opératoire technique

Les essais de perméation ont été réalisés par le CTC sur les 5 combinaisons de type 3 et les 5 combinaisons de type 4, conformément à la méthode A de la norme NF EN 374-3 : 2004.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température : 23°C ± 1°C
- Flux minimal détectable de perméation : 1,0 µg.cm⁻².min⁻¹
- Circuit ouvert
- Dimension de la cellule : 21,2 cm² (soit un diamètre de cellule de 52 mm)
- Acides/bases :
 - milieu collecteur : eau ultrapure
 - débit : 10 mL.min⁻¹
 - Brassage par agitation
 - Nombre de renouvellement de la cellule par min : 0,13
 - Analyse par conductimétrie
- Solvants :
 - milieu collecteur : air
 - débit : 450 mL.min⁻¹
 - Nombre de renouvellement de la cellule par min : 5
 - Analyse par FID

Trois essais par modèle et produit chimique ont été réalisés conformément à l'EN 374-3 :2004.

3.2.3.2 Essais sur les matériaux

Dans un premier temps, les essais ont été réalisés sur le matériau de chaque modèle de combinaison.

Pour chaque modèle, l'ensemble des produits chimiques mentionnés dans la notice d'instructions a été testé (Cf. tableau 7).

3.2.3.3 Essais sur les coutures, jonctions et assemblages

Au vu des résultats obtenus sur le matériau des combinaisons, les modèles pour lesquels les essais étaient non conformes aux performances annoncées dans la notice d'instructions n'ont pas été testés au niveau des coutures, jonctions et assemblages.

De ce fait, les 3 combinaisons qui n'étaient pas conformes aux informations figurant sur les notices d'instruction n'ont pas été testées à savoir les modèles H, I et J.

Par ailleurs, les coutures, jonctions et assemblages de la combinaison G n'ont pas été testés dans la mesure où le type de couture de cette combinaison était déjà testé sur d'autres modèles du même fabricant à savoir les modèles B et C. Le tableau 6 présente un descriptif des types de coutures et assemblage de chaque modèle.

Les 6 modèles retenus pour réaliser les tests de perméation sur les coutures, jonctions et assemblages sont donc les modèles A, B, C, D, E et F.

Enfin, l'ensemble des produits chimiques initialement testés sur les matériaux de ces modèles n'a pas fait l'objet d'essai de perméation sur les coutures, jonctions et assemblage. Pour le choix des produits à tester, il a été tenu compte des premières constatations effectuées suite aux résultats obtenus sur le matériau en matière de résistance à la perméation aux solvants ou aux acides et bases.

Le tableau 7 présente les essais réalisés par modèles de combinaisons.

Tableau 6 : Descriptif des coutures, jonctions et assemblages des modèles de combinaisons étudiées

Modèle de Combinaison	Type	Commentaires concernant la confection				
		Bas des jambes Bas des manches	Fermeture	Rabat fermeture	Capuche	Type d'assemblage
A	3	Elastiques simples	Simple et cousue	Double (soufflet) Scratch	Oui	Soudure (type HF)
		/				
B		Elastiques simples	Simple et cousue	Double et Autocollant	Oui et patte de serrage	Couture et bande à chaud transparente
		/				
C		Elastiques simples	Simple et cousue	Triple autocollant	Oui et patte de serrage	Couture et bande à chaud transparente
		/				
D		Elastiques simples	Simple et soudée	Simple Autocollant	Oui	Soudure à impulsion à plat
		/				
E		Elastiques simples	Double cousue	Double (soufflet)	Oui	Soudure et bande à chaud
		Double manche				
F	4	Elastiques simples	Simple cousue	Simple et non autocollant	Oui	Coutures protégées par des biais
		/				
G		Elastiques simples	Simple Cousue	Simple autocollant	Oui et patte de serrage	Coutures et bande à chaud
		/				
H		Elastiques simples	Simple et cousue	Simple autocollant	Oui	Soudure
		/				
I		Elastiques simples	Simples cousue	Simple autocollant	Oui/patte de serrage	Couture et bande à chaud rouge
		/				
J		Elastiques simples	Simple cousue	Simple autocollant	Oui/Patte de serrage	Couture protégée par des biais

Tableau 7 : Essais réalisés par modèles de combinaisons

produit chimique		Modèles de combinaisons									
Désignation	N°CAS	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Acétonitrile	75-05-8			M							
acide perchlorique	7601-90-3								M		
ammoniaque	1336-21-6					M					
butanol	71-36-3								M		
chlorobenzène	68411-45-0			M / C							
H ₂ SO ₄ 18%	7664-93-9							M			
H ₂ SO ₄ 30 %					M / C		M / C	M			
H ₂ SO ₄ 65%									M		
H ₂ SO ₄ 96%		M / C	M / C								
H ₂ SO ₄ 98%						M / C					
H ₂ SO ₄ , sel Cr 80% ⁽¹⁾											
HCl 37%	7647-01-0		M / C						M		
HCIO 13%	7790-92-3		M								
hexane	110-54-3.			M / C							
HF 48%	7664-39-3		M								
HF 70%				M							
HNO ₃ 70%	7697-37-2		M / C						M		
K ₂ CrO ₄ (solution saturée)	7789 - 00 - 6		M								
MEK	78-93-3				M						
Méthanol	67-56-1			M / C		M / C					
NaOH 10%	1310-73-2	M / C					M / C			M	M
NaOH 20%					M / C						
NaOH 40%								M			
NaOH 42%			M / C								
Oléum 30%	8014-95-7		M								
perchloroéthylène	127-18-4				M						
Toluène	50646-98-5			M / C		M / C					
White spirit	63394-00-3				M						
Mélange sulfochromique ⁽¹⁾	-		M								

⁽¹⁾ Un mélange sulfochromique a été testé en remplacement de la substance « H₂SO₄, sel Cr 80% » mentionnée dans la notice d'instructions car cette substance n'a pu être identifiée.

(M : essai réalisé sur le matériau, C : essai réalisé sur les coutures, jonctions et assemblages)

3.2.4 Déroulement de l'étude

Une réunion de lancement a été effectuée le 7 août 2008, afin de présenter au prestataire le projet dans sa globalité et de lui fournir les combinaisons anonymisées.

Une réunion de restitution des travaux a eu lieu le 29 Septembre 2008 au cours de laquelle le prestataire a rendu son rapport sur les tests de conformité concernant les matériaux des 10 modèles de combinaison.

Une réunion finale concernant la restitution des travaux sur les coutures, jonctions et assemblages s'est tenue le 14 novembre 2008 au cours de laquelle les résultats définitifs des deux parties de la campagne d'essai ont été discutés.

3.3 Résultats

3.3.1 Résultats des essais sur les matériaux

L'examen des notices d'instructions accompagnant les combinaisons retenues pour l'étude a permis d'effectuer un recensement des résultats d'essais de résistance à la perméation mentionnés. Ainsi les différents produits chimiques testés et déclarés par les fabricants, la classe de résistance à la perméation et le temps de passage correspondant revendiqués ont été relevés.

Le tableau 8 présente ces données pour chaque modèle de combinaisons.

Ce tableau a été fusionné avec celui des résultats afin de faciliter la comparaison entre les informations des notices d'instruction et les résultats des essais de perméation et rendre compte des concordances et / ou des irrégularités relevées.

Remarques :

- En ce qui concerne la combinaison H, seul le test à la soude 40% est à prendre en compte. En effet, les autres tests étaient, initialement prévus pour une combinaison qui n'a pu être retenue et qui a été remplacée par la H. Cette combinaison n'était pas accompagnée d'une notice d'instructions (Cf. §3.3.3). Néanmoins lors de son audition par l'Afsset, le fabricant a revendiqué un temps de passage de 212 min, ce qui correspond à une classe 4, pour des essais de perméation réalisés avec de la soude 40%.
- Pour la combinaison D, la notice d'instructions indique certains résultats de tests de perméation par la mention « non classés », ce qui signifie que les produits chimiques concernés ont été testés mais que le matériau ne protège pas de la perméation de ces produits. Il est à noter qu'il n'est pas obligatoire de faire figurer les résultats négatifs de tests de perméation dans la notice d'instructions. Les exigences minimales sont de faire figurer au moins un essai de résistance à la perméation avec un produit chimique, avec pour résultat un temps de passage > 10min (classe 1).
- Il est à noter que la classe de perméation issue des résultats des tests de perméation et indiquée dans le tableau 3 est déterminée par le résultat (temps de perméation) le plus faible sur les 3 essais qui sont réalisés par produit chimique et par combinaison, conformément à l'EN 374-3.
- Enfin, il est à noter que les produits chimiques testés sont exprimés en pourcentage massique.

Tableau 8 : résultats des tests de résistance à la perméation sur le matériau constitutif des combinaisons

Modèles de combinaison	Informations disponibles sur les notices d'instruction			Résultats des tests effectués par le prestataire							Concordance notice d'instruction – résultats des tests
	Produit chimique	Temps de passage théorique (min)	Classe (1 à 6)	Epaisseur (mm)			Temps de passage (min)			Classe (0 à 6)	
				Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3		
A	H ₂ SO ₄ 96%	>480	6	0,30	0,30	0,30	>480	>480	>480	6	Concordance
	NaOH 10%	>480	6	0,30	0,30	0,30	>480	>480	>480	6	Concordance
B	H ₂ SO ₄ 96%	>480	6	0,20	0,18	0,20	>480	>480	>480	6	Concordance
	HCl 37%	269	5	0,19	0,20	0,20	134	270	168	4	Déclassement
	NaClO 13%	>480	6	0,19	0,20	0,15	>480	>480	>480	6	Concordance
	HF 40%	>480	6	0,14	0,14	0,14	>480	>480	>480	6	Concordance
	HNO ₃ 70%	390	5	0,19	0,20	0,20	>480	>480	>480	6	Concordance
	K ₂ CrO ₄ sol. Sat.	>480	6	0,21	0,19	0,16	>480	>480	>480	6	Concordance
	NaOH 42%	>480	6	0,14	0,15	0,20	>480	>480	>480	6	Concordance
	Oléum (H ₂ SO ₄ 30%SO ₃)	96	3	0,14	0,18	0,19	28	31	25	1	Déclassement Dégradation du matériau
	Mélange sulfochromique	/	/	0,20	0,20	0,19	>480	>480	>480	6	Concordance
C	Acétonitrile	>480	6	0,18	0,22	0,21	>480	>480	>480	6	Concordance
	Chlorobenzène	>480	6	0,20	0,20	0,20	>480	>480	>480	6	Concordance
	Hexane	>480	6	0,20	0,18	0,19	>480	>480	>480	6	Concordance
	HF 70%	390	5	0,14	0,14	0,14	70	72	72	3	Déclassement
	Méthanol	>480	6	0,18	0,14	0,21	>480	>480	>480	6	Concordance
	Toluène	>480	6	0,20	0,19	0,20	>480	>480	>480	6	Concordance
D	H ₂ SO ₄ 30%	>480	6	0,12	0,12	0,12	>480	>480	>480	6	Concordance
	MEK	non classé	0	0,12	0,12	0,12	6	6	7	0	Concordance
	NaOH 20%	>480	6	0,12	0,12	0,12	>480	>480	>480	6	Concordance
	Perchloréthylène	non classé	0	0,12	0,12	0,12	4	4	3	0	Concordance
	White Spirit	non classé	0	0,12	0,12	0,12	15	16	16	1	Concordance

Modèles de combinaison	Informations disponibles sur les notices d'instruction			Résultats des tests effectués par le prestataire							Concordance notice d'instruction – résultats des tests
	Produit chimique	Temps de passage théorique (min)	Classe (1 à 6)	Épaisseur (mm)			Temps de passage (min)			Classe (0 à 6)	
				Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3		
E	Ammoniaque 28%	60	3	0,40	0,42	0,40	>480	>480	>480	6	Concordance
	H ₂ SO ₄ 95%	>480	6	0,38	0,42	0,40	>480	>480	>480	6	Concordance
	Méthanol	>480	6	0,39	0,48	0,41	>480	>480	>480	6	Concordance
	Toluène	>480	6	0,38	0,42	0,42	>480	>480	>480	6	Concordance
F	H ₂ SO ₄ 30%	>30	2	0,26	0,29	0,29	105	65	53	2	Concordance
	NaOH 10%	>10	1	0,22	0,30	0,31	>480	>480	>480	6	Concordance
G	H ₂ SO ₄ 18%	>480	6	0,14	0,11	0,12	>480	>480	>480	6	Concordance
	H ₂ SO ₄ 30%	290	5	0,11	0,18	0,14	>480	>480	>480	6	Concordance
	NaOH 40%	>480	6	0,13	0,18	0,10	261	>480	>480	5	Déclassement
H	NaOH 40%	212	4	0,12	0,12	0,17	5	5	3	0	Perméation immédiate
I	NaOH 10%	>95	3	0,18	0,20	0,22	1	2	3	0	Perméation immédiate
J	NaOH 10%	>480min	6	0,18	0,24	0,28	2	3	7	0	Perméation immédiate

Observation vis-à-vis des résultats obtenus :

La plupart des produits testés sont mentionnés dans l'annexe A de la norme NF EN 6529.

On note la forte prédominance des acides et des bases dans les produits testés (probablement pour des raisons de simplicité de mise en œuvre des produits testés). Ces acides et/ou bases ne sont cependant pas représentatifs des usages en conditions réelles puisque sont utilisés majoritairement en milieu professionnel des molécules organiques ou des mélanges complexes.

Modèles A, D, E, F : Les tests de perméation réalisés par le prestataire correspondent aux résultats avancés par le fabricant sur sa notice d'instruction.

Modèle B : Les tests de perméation de l'oléum et de l'acide chlorhydrique (HCl 37%) ne correspondent pas aux résultats figurant sur les notices d'instruction. En effet, les résultats des essais donnent respectivement des classes de perméation de 1 et 4 alors que la notice mentionne les classes 3 et 5.

Modèle C : Le test à l'acide fluorhydrique (HF 70%) ne correspond pas aux résultats figurant sur la notice d'instruction. Le résultat des essais correspond à une classe de perméation 3 alors que la notice d'instruction mentionne une classe de perméation de 5.

Modèle G : La résistance du matériau au test de perméation à la soude à 40 % ne correspond pas aux résultats indiqués par le fabricant sur sa notice d'instruction. La classe de perméation obtenue est de 5 alors que celle figurant dans la notice est de 6 c'est-à-dire que le matériau ne résiste à la soude que 240 minutes maximum contrairement aux 480 minutes indiquées dans la notice d'instruction. Il est à noter que ce classement est basé, conformément à la norme NF EN 374-3 :2004, sur le résultat minimum des trois essais réalisé (261 min) alors que les deux autres essais conduisaient à un temps de perméation supérieur à 480min.

Modèle H : Cette combinaison, dont le seul test à prendre en compte est celui concernant la soude à 40%, ne donne pas de résultat concordant à ce qui a été indiqué par le fabricant lors de son audition à l'Afsset (classe 0 soit une perméation du produit chimique en moins de 10 minutes contre une classe 4 soit un temps de passage au flux normalisé de 212 minutes annoncé par le fabricant). Pour mémoire, aucune notice n'était fournie avec cette combinaison, de même, aucun test de perméation n'est mentionné sur les fiches techniques transmises par le fabricant.

Modèle I : Le test de perméation n'est pas en concordance avec ce qui est indiqué dans la notice d'instruction du fabricant. La classe de perméation obtenue est de 0 c'est-à-dire que la soude passe en moins de 10 minutes alors que sur la notice, la classe de perméation indiquée est de 3 (la résistance à la perméation maximum est de 60 minutes).

Modèle J : Les tests de perméation ne sont pas en concordance avec ce qui figure dans la notice d'instruction du fabricant.

Il apparaît que la majorité des combinaisons ne respectent pas les classes de perméation figurant sur leurs notices respectives. Les écarts de classe de performance sont variables.

Ainsi pour la combinaison G, le résultat d'une seule substance parmi les trois testées diffère de ce qui est indiqué sur la notice. Il s'agit de l'essai avec la soude. Et il est à noter que seul un résultat sur les 3 essais menés avec la soude diffère de ce qui est avancé par le fabricant.

Cependant, pour d'autres combinaisons telles que les modèles H, I et J pour lesquelles le seul produit chimique testé est la soude à une faible concentration, les résultats des essais sont extrêmement différents de ceux revendiqués par le fabricant : par exemple pour la combinaison J, les résultats attendus sont de classe 6 soit la plus haute classe de résistance à la perméation alors que les tests par le prestataire montrent des résultats de classe 0 c'est-à-dire que le produit chimique passe quasiment instantanément au travers du matériau de la combinaison.

Il peut également être souligné le fait que pour certaines combinaisons, les épaisseurs de chaque éprouvette prélevée pour chaque essai varient fortement (variation de quelques dixièmes de millimètres- exemple de la combinaison J). Il est alors possible d'en déduire que la combinaison subissant de fortes variations d'épaisseurs, l'utilisateur de cette combinaison peut ne pas être protégé de manière uniforme. Cette constatation est d'autant plus vraie que la combinaison est fine et que la moindre variation d'épaisseur induira une modification en terme de perméation et de protection plus fortement observable.

On peut noter que :

- Les matériaux des combinaisons H, I et J offrent une faible résistance en terme de perméation chimique : le seul produit testé (soude diluée) passe quasiment immédiatement. Il est à craindre que le matériau ne résiste pas en matière de perméation à de la soude plus concentrée mais également à d'autres produits chimiques.
- Le matériau de la combinaison D offre une faible résistance en matière de perméation aux solvants mais une bonne résistance aux acides/bases.
- Les matériaux des combinaisons A, B, D et G offrent une bonne résistance en matière de perméation aux acides et aux bases,

- Le matériau de la combinaison F offre une bonne résistance en matière de perméation aux acides/bases mais n'est pas testé vis-à-vis des solvants,
- Enfin les matériaux des combinaisons C et E offrent une bonne résistance en matière de perméation aux acides, bases et solvants.

3.3.2 Résultats des essais sur les coutures, jonctions et assemblage

De la même manière que précédemment, les résultats des essais sur les coutures, jonctions et assemblages sont présentés dans le tableau 9 qui rappelle les informations relevées dans les notices d'instruction.

Les modes d'assemblages utilisés pour les combinaisons A, B et C sont adaptés à la protection revendiquée à savoir que le niveau de résistance à la perméation est identique au niveau obtenu sur le matériau.

A contrario, les modes d'assemblages de la combinaison D et de la combinaison F (c'est-à-dire respectivement soudure et impulsion à plat, et couture protégée par des biais), ne sont pas adaptés à la protection revendiquée : le niveau de résistance à la perméation est inférieur au niveau obtenu sur le matériau.

Tableau 9 : Résultats des tests de résistance à la perméation sur les coutures, jonctions et assemblages des combinaisons

Modèles de combinaison	Informations disponibles sur les notices d'instruction			Résultats des tests effectués par le prestataire							Observation du prestataire
	Produit chimique	Temps de passage théorique (min)	Classe (1 à 6)	Epaisseur (mm)			Temps de passage (min)			Classe (0 à 6)	
				Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3		
A	H ₂ SO ₄ 96%	>480	6	0,31	0,32	0,31	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
	NaOH 10%	>480	6	0,32	0,32	0,33	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
B	H ₂ SO ₄ 96%	>480	6	0,2	0,2	0,18	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
	HCl 37%	269	5	0,21	0,19	0,2	288	204	365	4	
	HNO ₃ 70%	390	5	0,19	0,2	0,2	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
	NaOH 42%	>480	6	0,14	0,2	0,2	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
C	Chlorobenzène	>480	6	0,2	0,21	0,2	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
	Hexane	>480	6	0,2	0,2	0,19	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
	Méthanol	>480	6	0,2	0,2	0,2	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
	Toluène	>480	6	0,19	0,2	0,21	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
D	H ₂ SO ₄ 30%	>480	6	0,14	0,14	0,14	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
	NaOH 20%	>480	6	0,14	0,14	0,14	>480	>480	>480	6	Aucune perméation détectée
E	H ₂ SO ₄ 95%	>480	6	0,41	0,42	0,4	120	139	5	0	le film sur la couture fond
	Méthanol	>480	6	0,39	0,48	0,41	0	0	0	0	passage instantané
	Toluène	>480	6	0,38	0,42	0,42	0	0	0	0	passage instantané
F	H ₂ SO ₄ 30%	>30	2	0,19	0,2	0,19	115	0	0	0	le liquide collecteur passe au travers de l'échantillon avant même d'introduire le produit d'essai
	NaOH 10%	>10	1	0,19	0,2	0,2	>480	37	168	2	

Résultats sur fermeture éclair :

Enfin, un test de perméation a été réalisé sur la fermeture éclair d'un seul modèle de combinaison, la combinaison B. En effet, toutes les combinaisons ont des fermetures identiques ce qui implique que le résultat de l'essai de perméation sur une combinaison peut à priori être reporté à l'identique pour les autres combinaisons. Dans le tableau 10 sont présentés les résultats obtenus.

Tableau 10 : Résultats des tests de résistance à la perméation sur la fermeture éclair de la combinaison B

Modèle de combinaison	Informations recensées sur les notices d'instruction			Epaisseur (mm)			Temps de passage (min)			Classe de perméation (0 à 6)	Observation du prestataire
	Produit chimique testé	Temps de passage théorique (min)	Classe de résistance perméation (1 à 6)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3		
B	H ₂ SO ₄ 96%	>480	6	1.88	1.85	1.86	0	0	0	0	Le liquide collecteur passe au travers de l'échantillon avant même d'introduire le produit d'essai

Ce test montre que les zones des fermetures des combinaisons sont des endroits sensibles à la perméation des produits chimiques et qu'elles ne sont pas adaptées à la protection revendiquée sur les notices d'instruction et valables sur les matériaux.

Remarque :

Le fait que le liquide collecteur passe au travers de l'échantillon avant même d'introduire le produit d'essai montre que le phénomène mis en jeu n'est pas un phénomène de perméation mais de pénétration.

Cet essai a été réalisé sur la fermeture éclair non recouverte de la bande de matériau prévue pour la protéger. Il indique que lorsque ce type de combinaison est réutilisé, l'opérateur est fortement exposé par cette fermeture puisque le rabat initialement autocollant ne protège plus de manière hermétique la fermeture éclair.

3.3.3 Observations sur les notices d'instructions

La notice d'instructions constitue l'une des exigences essentielles de santé et de sécurité définies dans la directive européenne 89/686/CEE. Elle doit obligatoirement accompagner la combinaison et mentionner notamment les noms des produits vis-à-vis desquels le vêtement de protection a été soumis à essai et les niveaux de performance obtenus lors de l'essai de perméation (NF EN 14605 : 2005).

Il n'a pas été réalisé de contrôle strict de conformité des notices d'instructions, puisqu'elles ne font pas l'objet de la présente saisine. Néanmoins, la demande portant sur les performances en terme de perméation, les notices accompagnant les différents modèles de combinaisons testées ont été examinées au regard des exigences vis-à-vis de la perméation.

Les observations formulées lors de cet examen sont reportées ci-après.

Combinaison A :

La notice mentionne les résultats des essais de résistance à la perméation. On peut toutefois noter que l'information est très peu lisible pour une personne ne connaissant pas les normes relatives à la perméation des combinaisons de protection de type 3 car le terme « perméation » n'apparaît nulle part. La seule mention relative à la perméation est le numéro de la norme face aux produits chimiques testés et les classes de perméation correspondantes.

Combinaisons B, C, D et G :

Aucune irrégularité sur la notice d'instruction n'a été relevée vis-à-vis de la perméation.

Combinaison E :

La notice d'instruction accompagnant le modèle E est identique pour différents modèles du même fabricant. Elle présente les performances propres à chaque modèle.

La notice anglaise fournie par le fabricant dans la phase préparatoire de l'étude, présente des résultats de perméation avec les substances : ammoniacale, H₂SO₄ 96%, méthanol, toluène alors que la notice accompagnant la combinaison E présente des résultats de perméation avec : l'acétone, l'acrylonitrile, l'acétate d'éthyle et le toluène.

Combinaison F :

Des différences de classes de résultats sur la perméation entre la notice d'instruction française accompagnant la combinaison et celle disponible sur Internet sont observées. En effet, pour la notice d'instruction française, le test de perméation pour l'acide sulfurique (H₂SO₄ 30%en poids) est de classe 2 et celui à la soude (NaOH 10%w) est de classe 1 alors que pour la notice disponible sur Internet les classes sont respectivement de 3 et 2.

Combinaison H :

Aucune notice d'instruction n'est livrée avec la combinaison contrairement à la réglementation. De même, sur les notices disponibles sur Internet, aucune information n'apparaît concernant les tests de perméation.

Combinaison I :

Aucune information n'est disponible sur la notice d'instruction accompagnant le modèle concernant les tests de perméation. Les informations relatives à la perméation figurent uniquement sur la notice en version anglaise, disponible sur Internet.

Combinaison J :

La notice d'instruction accompagnant le modèle J est identique pour différents modèles du même fabricant. Elle présente les caractéristiques propres à chaque modèle. Les informations sur le test de perméation à la soude (NaOH) sont différentes entre la notice accompagnant le produit, la notice anglaise (qui est spécifique au modèle J) et les documents disponibles sur internet. En effet, pour les trois documents, un test à la soude, respectivement par rapport aux trois documents sus nommés à 40%, 10%, 30%, est reporté avec une classe 6 de perméation pour les trois documents.

Remarque :

L'ensemble de ces notices reste peu lisible pour des utilisateurs peu formés à leur lecture.

Les références aux normes d'essais ou d'exigences, si elles sont indispensables, peuvent se révéler obscures pour l'utilisateur lorsqu'elles ne sont pas explicitées.

Il est par ailleurs souvent mentionné explicitement que l'usage approprié et la durée du port du vêtement de protection pour une activité spécifique est de la responsabilité de l'utilisateur.

3.4 Conclusion

L'objectif de cette première campagne de mesures était de :

- Réaliser des essais de résistance à la perméation avec les produits chimiques listés dans les notices d'instructions des combinaisons testées et comparer les classes de performance obtenues avec les classes revendiquées dans la notice d'instruction.
- Vérifier les informations relatives à la perméation mentionnées dans les notices d'instructions des combinaisons testées.

Le tableau 11 synthétise l'ensemble des résultats des essais de perméation de la première campagne de mesures (essais sur les matériaux et sur les coutures).

Les résultats obtenus pour les combinaisons testées montrent que :

- Au niveau des essais sur le matériau :
 - Quatre combinaisons sur les dix testées ont des résultats conformes en matière de perméation vis-à-vis de ce qui est annoncé sur leurs notices d'instructions respectives.
 - Six combinaisons sur les dix testées présentent des non-conformités en matière de perméation, plus ou moins importantes, vis-à-vis de ce qui est annoncé sur les notices d'instructions respectives des fabricants. On notera que pour 3 d'entre-elles, la perméation est immédiate contrairement à ce qui était revendiqué dans les notices d'instructions..
- Au niveau des essais sur les coutures, jonctions et assemblages :
 - 3 combinaisons sur les six testées ont des résultats conformes en perméation vis-à-vis de ce qui est annoncé sur leurs notices d'instructions respectives
 - 3 combinaisons sur les six testées présentent des non-conformités en perméation, plus ou moins importantes, vis-à-vis de ce qui est annoncé sur les notices d'instructions respectives

Ainsi de manière globale, seules deux combinaisons sur les dix testées sont conformes au regard de la perméation aux performances revendiquées dans les notices d'instructions.

Les huit autres combinaisons présentent des non-conformités de degré divers :

- 3 présentent une perméation inférieure à 10 min sur le matériau et ne répondent donc pas à la classe minimum de perméation exigée pour la mise sur le marché.
- 2 présentent une perméation inférieure à 10 min sur les coutures et ne répondent donc pas non plus à la classe minimum de perméation exigée pour la mise sur le marché, même si la perméation sur les matériaux est conforme aux performances annoncées.
- 3 modèles de combinaisons présentent une classe de perméation inférieure à celle revendiquée par le fabricant. Il est à noter que pour ces trois modèles ce déclassement ne concerne qu'une ou deux substances chimiques parmi celles testées.

Outre le fait que les informations relatives à la perméation ne sont pas toujours disponibles ou compréhensibles pour tout utilisateur, les tests effectués montrent que les notices d'instructions peuvent contenir des informations inexactes quant aux performances obtenues pour les différentes substances testées par le fabricant.

Une limite importante, susceptible d'expliquer en partie les non-conformités observées, a été identifiée au cours de la campagne de mesure : l'épaisseur de certaines combinaisons n'est pas homogène, ce qui influe sur les performances de perméation, en particulier pour les matériaux les plus fins. On peut en effet noter que les combinaisons les plus fines sont celles qui présentent le plus de non-conformité en termes de perméation.

De plus, les essais ont été réalisés conformément à la norme NF EN 374-3, domaine d'accréditation du CTC, alors que pour certains modèles les essais de résistance à la perméation ont été réalisés selon la norme NF EN ISO 6529. Les différences potentielles de mise en œuvre (température d'essai, circuit ouvert ou fermé, cellule utilisée, etc....) peuvent conduire à une hétérogénéité des résultats. Par ailleurs, le classement des combinaisons selon la norme NF EN 374-3 est effectué à partir du résultat minimum des trois essais alors que selon la norme NF EN ISO 6529, ce classement est établi à partir du calcul de la moyenne des trois essais (Cf. §2.3.2.2). Cette différence de procédure peut ainsi conduire à revendiquer une classe de perméation différente en fonction de la norme d'essai suivie.

Par ailleurs, on peut noter que les acides et bases minéraux (ioniques) représentent une part importante des substances choisies par les fabricants pour les tests de perméation. Les substances organiques, qui représentent pourtant l'essentiel des usages de terrain (huiles, solvants,...) sont minoritaires. Cette tendance conduit à une qualification "étroite" de certaines combinaisons, qui ne tient pas compte de la gamme très large des polarités possibles dans les substances réellement utilisées.

Tableau 11 : Récapitulatif des résultats de la première campagne d'essais de résistance à la perméation (essais sur les matériaux et sur les coutures)

Modèle de combinaisons	Produits chimiques	Classe de perméation indiquée dans la notice	Résultats des essais		Conformité des essais vis-à-vis de la classe revendiquée	Observations sur la notice
			Matériau	Couture		
A	H ₂ SO ₄ 96%	6	6	6	C	Notice peu lisible : le terme perméation n'apparaît pas, seule est mentionnée la référence à la norme d'essai
	NaOH 10%	6	6	6		
B	H ₂ SO ₄ 96%	6	6	6	NC	-
	HCl 37%	5	4	4		
	HClO 13%	6	6	nt		
	HF 48%	6	6	nt		
	HNO ₃ 70%	5	6	6		
	K ₂ CrO ₄	6	6	nt		
	NaOH 42%	6	6	6		
	Oléum	3	1	nt		
	acide sulfochromique	-	6	nt		
C	acétonitrile	6	6	nt	NC	-
	chlorobenzène	6	6	6		
	hexane	6	6	6		
	HF 70%	5	3	nt		
	méthanol	6	6	6		
	toluène	6	6	6		
D	H ₂ SO ₄ 30 %	6	6	6	C	-
	MEK	0	0	nt		
	NaOH 20%	6	6	6		
	perchloro-éthylène	0	0	nt		
	White spirit	0	1	nt		
E	ammoniaque	6	6	nt	NC	Différences relevées entre les notices françaises et anglaises
	H ₂ SO ₄ 98%	6	6	0		
	méthanol	6	6	0		
	toluène	6	6	0		
F	H ₂ SO ₄ 30 %	2	2	0	NC	Différence relevées entre notice accompagnant la combinaison et les informations disponibles sur internet
	NaOH 10%	1	6	2		
G	H ₂ SO ₄ 18%	6	6	nt	NC	-
	H ₂ SO ₄ 30 %	5	6	nt		
	NaOH 40%	6	5	nt		
H	NaOH 40%	4	0	nt	NC	Aucune notice livrée avec les combinaisons
I	NaOH 10%	3	0	nt	NC	Aucune mention des résultats d'essai de perméation sur la notice d'instruction accompagnant le modèle
J	NaOH 10%	6	0	nt	NC	Différence relevées entre notice accompagnant la combinaison et les informations disponibles sur internet

(NC : non-conforme, C : conforme, nt : non testé)

4 Campagne d'essais n°2 : tests avec des produits chimiques divers

4.1 Objectif

L'objectif de cette deuxième campagne d'essais est de tester la résistance à la perméation des combinaisons pour une palette de produits variés, de différentes polarités et contenant des mélanges de substances utilisés dans le cadre d'activités professionnelles.

4.2 Descriptif de l'étude

4.2.1 Choix des substances chimiques et des combinaisons

Suite aux résultats de la première campagne d'essai, les combinaisons présentant des résultats non conformes aux revendications du fabricant sur le matériau n'ont pas été retenues pour la seconde campagne d'essais. Ainsi ont été écartés les modèles H, I, J. La combinaison B n'a pas été retenue pour cette seconde campagne puisqu'elle revendique uniquement une résistance aux acides et bases, alors que la combinaison C du même fabricant revendique une résistance aux acides, bases et solvants. La combinaison F n'a pas été retenue car ce modèle semble moins présente sur le marché que le modèle G et présente une perméation immédiate sur les coutures.

L'identification des usages des produits chimiques ainsi que le choix des substances chimiques et/ou mélanges pertinents pour l'étude est un pré-requis nécessaire à la deuxième campagne d'essais.

Pour mener à bien cette identification, l'Afsset a auditionné des fédérations professionnelles de manière à :

- identifier les principaux usages en milieu professionnel pour lesquels les combinaisons de type 3 et 4 sont utilisées ;
- collecter des informations sur les produits chimiques et mélanges utilisés pour ces différents usages ;
- choisir des produits chimiques et mélanges à tester.

Différents organismes ont été contactés à savoir :

- des fédérations professionnelles :
 - l'UIPP : Union des Industries de la Protection des Plantes
 - l'Acta : Institut des Filières Animales et Végétales
 - l'UPJ : Union des entreprises pour la Protection des Jardins et Espaces Verts
 - la CCMSA : Caisse Centrale de la Mutualité Sociale Agricole
 - le Cemagref
 - l'IFTH : Institut Français du Textile et de l'Habillement
- des fabricants de vêtements de protection individuelle :

- Spérian Protection
- Dupont de Nemours
- Best France

L'étape suivante a consisté à contacter les fédérations liées aux principaux secteurs d'activité recensés ainsi que des agents des CRAM (Caisses Régionales d'Assurance Maladie) pour pouvoir déterminer des produits commerciaux fréquemment utilisés avec ces vêtements de protection individuelle.

Ces auditions ont permis de mettre en lumière les principaux secteurs d'activité où les combinaisons retenues pour les campagnes d'essais sont utilisées.

Suite à l'identification de ces secteurs d'activités et opérations particulières, l'Afsset a décidé de :

- ne pas retenir les opérations de dépollution des plages ou les activités de la police scientifique dans la mesure où ces activités sont très spécifiques ;
- retenir dans les produits chimiques à tester une peinture dans la mesure où les combinaisons sont utilisées principalement pour la protection des personnes dans les industries navale, automobile ou aéronautique. De plus le secteur des peintures, encres colles et adhésifs est largement recensé auprès des fabricants de combinaisons de protection ;
- ne pas retenir les produits utilisés dans les secteurs de l'industrie plastique et les services vétérinaires car ce sont des activités et/ou secteurs très faiblement recensés auprès des fabricants de ces combinaisons de protection.

Ainsi sur la base de ces différentes enquêtes, l'Afsset a retenu 9 produits dont :

- 1 huile minérale,
- 2 solvants :
 - acétone
 - diéthylamine
- 3 produits phytosanitaires
 - un herbicide :
 - un fongicide
 - un insecticide
- 1 biocide : formaldéhyde
- 1 peinture phase aqueuse contenant des phtalates
- 1 solvant pétrolier : white spirit

Les mélanges retenus pour l'étude sont les produits phytosanitaires et la peinture en phase aqueuse. En effet, les produits phytosanitaires sont constitués d'un ou plusieurs solvants (organiques ou aqueux) et d'un principe actif, et la peinture aqueuse est constituée d'une phase aqueuse et de nombreux additifs (liants, pigments, charges, agents épaississants, agents de coalescence et cosolvants, etc...).

L'étude de ces mélanges a été centrée sur la perméation du principe actif pour les produits phytosanitaires et sur la perméation du dibutylphtalate pour la peinture.

Le tableau 12 présente les différents essais réalisés par modèle de combinaison.

Tableau 12 : Essais de résistance à la perméation réalisés pour la seconde campagne

Produit chimique	Substance analysée	Modèles de combinaisons				
		Type 3				Type 4
		A	C	D	E	G
Acétone		X	X	X	X	X
Diéthylamine		X	X	X	X	X
Formaldéhyde		X	X	X	X	X
White spirit		X	X	X	X	X
Herbicide	Bentazone	X	X	X	-	X
Fongicide	Chlorothalonil	X	X	X	-	X
Insecticide	Cyperméthrine	X	X	X	-	X
Huile minérale	indice d'hydrocarbures	X	X	-	-	X
Peinture	Dibutylphtalate	X	X	-	-	X

4.2.2 Choix du prestataire

Le prestataire ayant réalisé la première campagne de mesure a été retenu de manière à conserver des conditions opératoires semblables entre les deux campagnes d'essais.

4.2.3 Déroulement de l'étude

Une réunion de lancement a été réalisée le 10 mars 2009 afin de présenter au prestataire les essais à mettre en œuvre pour cette seconde campagne.

Une réunion de restitution des travaux a eu lieu le 8 Septembre 2009 au cours de laquelle le prestataire a rendu son rapport.

4.2.4 Descriptif des essais réalisés

Les essais ont été réalisés conformément à la norme NF EN 374-3 : 2004, uniquement sur le matériau.

Les deux types d'essai (circuit ouvert ou circuit fermé) ont été réalisés en fonction de la nature des produits chimiques à tester :

- les essais avec les substances chimiques pures (acétone, diéthylamine, formaldéhyde) ainsi qu'avec le white spirit ont été réalisés en circuit ouvert
- les essais avec les mélanges ont été réalisés circuit fermé, de manière à augmenter la sensibilité de l'analyse. En effet, les substances mesurées ne constituent qu'un composant du mélange (par exemple la cyperméthrine dans la formulation de l'insecticide). Travailler en circuit fermé permet de concentrer le composé à mesurer et par conséquent d'augmenter la sensibilité analytique.

•

4.2.4.1 Essais en circuit ouvert

Les conditions opératoires sont semblables à celles de la première campagne, à savoir :

- Température : $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$
- Flux minimal détectable de perméation : $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$
- Dimension de la cellule : $21,2 \text{ cm}^2$
- Circuit ouvert
- milieu collecteur :
- air
- débit : $450 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Nombre de renouvellement de volume de la cellule par min : 5
- Analyse par FID

Trois essais par modèle et produit chimique ont été réalisés conformément à l'EN 374-3 :2004.

Les résultats des essais menés en circuit ouvert sont présentés dans le tableau 14 qui reporte l'épaisseur de chaque éprouvette et le temps de passage correspondant au flux de perméation normalisé de $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ pour chaque essai. La classe de perméation correspondant à ces temps de passage est mentionnée.

4.2.4.2 Essais en circuit fermé

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température : $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$
- Flux minimal détectable de perméation : $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$
- Dimension de la cellule : $21,2 \text{ cm}^2$
- Circuit fermé
- milieu collecteur :
- eau ultrapure
- débit : $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Trois essais par modèle et produit chimique ont été réalisés conformément à l'EN 374-3 :2004.

Un flacon contenant 1L d'eau ultra-pure est connecté à la cellule de perméation. L'eau circule pendant un temps donné. Au bout de ce laps de temps, la solution du flacon est analysée en chromatographie gazeuse ou liquide après extraction par un solvant approprié et concentration du volume extrait. Le tableau 13 présente les techniques d'extraction et d'analyse mises en œuvre pour les essais en circuit fermé.

L'analyse chromatographique permet de déterminer la quantité de la substance analysée présente dans le flacon d'essai. Ensuite, connaissant la surface de matériau en contact avec le liquide et la durée de l'essai, le flux de perméation correspondant à cette durée peut être calculé et comparé au flux de perméation normalisé de $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les essais en circuit fermé ont été réalisés sur trois durées prédéfinies : 30 min, 120 min et 480 min.

Les résultats sont présentés dans le tableau 15 qui reporte pour chaque essai sa durée et mentionne si le flux de perméation de $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ est dépassé ou non. La classe de perméation correspondant à ces résultats est également précisée.

Il est à noter que la durée minimale des essais retenue étant 30 min, il n'est pas possible de connaître le flux de perméation après 10 min d'essai. La classe de perméation 1 correspond à un temps de passage du flux normalisé compris entre 10 et 30 min (Cf. § 2.3.2.2.4). Il n'est donc pas possible de déterminer si le résultat de l'essai correspond à une classe 1 ou une classe 0.

Tableau 13 : Techniques d'extraction et d'analyse pour les essais en circuit fermé

Molécule à analyser	Technique d'extraction	Technique d'analyse	Limite de quantification	Incertitudes
Cyperméthrine	3 x 40 mL de dichlorométhane	GC / ECD	$0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	20%
Bentazone		LC / MS / MS	$0,005 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
Chlorothalonil		GC / ECD	$0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
Dibutylphtalate		GC / MS	$0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
Indice d'hydrocarbures	3 x 40 mL d'hexane	GC / FID	$0,5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	

4.3 Résultats

4.3.1 Résultats des essais réalisés en circuit ouvert

Les résultats sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Résultats des essais de résistance à la perméation en circuit ouvert (acétone, formaldéhyde, diéthylamine, white spirit)

Modèle de combinaison	Produit chimique	Données des échantillons essais perméation						Classe de perméation (0 à 6)
		Epaisseur (mm)			Temps passage (min)			
		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3	
A	Acétone	0,30	0,30	0,30	6	7	8	0
	Formaldéhyde	0,29	0,30	0,30	>480	>480	>480	6
	Diéthylamine	0,30	0,31	0,31	< 1	< 1	< 1	0
	White spirit	0,30	0,31	0,31	< 1	< 1	< 1	0
C	Acétone	0,20	0,21	0,20	>480	>480	>480	6
	Formaldéhyde	0,20	0,20	0,19	>480	>480	>480	6
	Diéthylamine	0,20	0,20	0,20	>480	>480	>480	6
	White spirit	0,20	0,20	0,20	>480	>480	>480	6
D	Acétone	0,12	0,13	0,11	5	6	7	0
	Formaldéhyde	0,12	0,12	0,12	>480	>480	>480	6
	Diéthylamine	0,11	0,12	0,12	< 1	< 1	< 1	0
	White spirit	0,12	0,12	0,12	8	10	10	0
E	Acétone	0,39	0,40	0,39	5	4	5	0
	Formaldéhyde	0,39	0,39	0,40	>480	>480	>480	6
	Diéthylamine	0,40	0,39	0,40	< 1	< 1	< 1	0
	White spirit	0,40	0,39	0,39	>480	>480	>480	6
G	Acétone	0,12	0,12	0,13	< 1	< 1	< 1	0
	Formaldéhyde	0,11	0,12	0,12	< 1	< 1	< 1	0
	Diéthylamine	0,12	0,12	0,11	< 1	< 1	< 1	0
	White spirit	0,12	0,12	0,13	< 1	< 1	< 1	0

On constate que seule la combinaison C est résistante en terme de perméation à l'ensemble des solvants testés et que la combinaison G n'est absolument pas résistante.

Pour les autres modèles on note des différences en fonction du modèle.

- Résistance à l'acétone : modèle C uniquement
- Résistance au formaldéhyde : l'ensemble des modèles de type 3 testés (A, C, D, E).
- Résistance à la diéthylamine : modèle C uniquement
- Résistance au white spirit : modèle C et E.

4.3.2 Résultats des essais réalisés en circuit fermé : peinture, huile minérale, produits phytosanitaires

Les résultats des essais en circuit fermé sur la peinture, l'huile minérale et les produits phytosanitaires sont présentés dans le tableau 15.

On constate que seules les combinaisons de type 3 sont résistantes en terme de perméation à l'ensemble des substances testées.

La perméation de l'insecticide et de l'herbicide est immédiate pour la combinaison G.

Tableau 15 : Résultats des essais de résistance à la perméation en circuit fermé (peinture, huile minérale, produits phytosanitaires)

Modèle de combinaison	produit testé / substance analysée	Données des échantillons essais perméation						Classe de perméation (0 à 6)
		Temps (mn)			Flux ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)			
		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3	
A	Herbicide / Bentazone	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Fongicide / Chlorothalonil	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Insecticide / Cyperméthrine	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Huile minérale / indice d'hydrocarbures	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
Peinture / Dibutylphtalate	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6	
	120	120	120	< 1	< 1	< 1		
	30	30	30	< 1	< 1	< 1		
C	Herbicide / Bentazone	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Fongicide / Chlorothalonil	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Insecticide / Cyperméthrine	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Huile minérale / indice d'hydrocarbures	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
Peinture / Dibutylphtalate	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6	
	120	120	120	< 1	< 1	< 1		
	30	30	30	< 1	< 1	< 1		

Modèle de combinaison	produit testé / substance analysée	Données des échantillons essais perméation						Classe de perméation (0 à 6)
		Temps (mn)			Flux ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)			
		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3	
D	Herbicide / Bentazone	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Fongicide / Chlorothalonil	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Insecticide / Cyperméthrine	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
G	Herbicide / Bentazone	480	480	480	> 1	> 1	> 1	0 à 1
		120	120	120	> 1	> 1	> 1	
		30	30	30	> 1	> 1	> 1	
	Fongicide / Chlorothalonil	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Insecticide / Cyperméthrine	480	480	480	> 1	> 1	> 1	0 à 1
		120	120	120	> 1	> 1	> 1	
		30	30	30	> 1	> 1	> 1	
	Huile minérale / indice d'hydrocarbures	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	
	Peinture / Dibutylphtalate	480	480	480	< 1	< 1	< 1	6
		120	120	120	< 1	< 1	< 1	
		30	30	30	< 1	< 1	< 1	

4.4 Discussion

Le tableau 16 récapitule les résultats des essais de résistance à la perméation de la deuxième campagne.

Deux des produits phytosanitaires contiennent des solvants en quantité non négligeable :

- l'herbicide contient environ 12,6% d'alcools en C16-18, éthoxylés, propoxylés (informations obtenues à partir de la FDS du produit commercial testé).
- l'insecticide contient une quantité de solvant > 80% (informations obtenues d'après la FDS du produit commercial testé).

Le fongicide quant à lui ne contient, d'après les informations de la FDS, pas de solvant.

La perméation de la substance active à travers le matériau de la combinaison G pourrait être expliquée par la présence de ces solvants. En effet lors des essais en circuit ouvert, il a été démontré que la combinaison G n'était pas résistante aux différents solvants testés en matière de perméation. Les solvants agiraient alors en vecteurs du principe actif.

Tableau 16 : Récapitulatif des classes de perméation obtenues lors de la deuxième campagne d'essais (nt = non testé)

produit testé / substance analysée	Modèles de combinaisons				
	A	C	D	E	G
	Type 3				Type 4
Acétone	0	6	0	0	0
Formaldéhyde	6	6	6	6	0
Diéthylamine	0	6	0	0	0
White spirit	0	6	0	0	0
Herbicide / Bentazone	6	6	6	nt	0 à 1
Fongicide / Chlorothalonil	6	6	6	nt	6
Insecticide / Cyperméthrine	6	6	6	nt	0 à 1
Huile minérale / indice d'hydrocarbures	6	6	nt	nt	6
Peinture / Dibutylphtalate	6	6	nt	nt	6

5 Conclusions et recommandations

Avant toute chose, il convient de rappeler que le port des équipements de protection individuelle, et par conséquent des vêtements de protection tels que les combinaisons de type 3 et de type 4, ne doit venir qu'en complément d'autres mesures de prévention. Il est primordial, avant d'envisager de recourir aux EPI, de mettre en place des mesures de gestion du risque selon l'ordre de priorité défini par la réglementation soit : rechercher en premier lieu à supprimer le danger, à limiter les niveaux d'exposition aux niveaux les plus faibles possibles, puis à mettre en place des moyens de protection collective ; pour finir en dernier ressort par le recours aux EPI.

Il n'en demeure pas moins que le recours aux EPI pour certaines activités peut s'avérer indispensable à la protection des travailleurs.

La demande d'appui scientifique et technique avait trois objectifs :

- vérifier l'efficacité des vêtements de protection de type 3 et de type 4 en terme de perméation par rapport aux performances annoncées dans les notices d'instruction. Il est à noter que cela revient à effectuer une vérification de la conformité de ces combinaisons avec la réglementation française transposant la directive européenne 86/686/CEE, en ne s'attachant à examiner la conformité que sur un seul critère (celui de la perméation) alors que d'autres critères doivent également être remplis pour pouvoir être considérés comme conformes (on peut citer entre autres la résistance à l'abrasion, à la traction, à la fissuration par flexion, au déchirement trapézoïdal, etc...). Néanmoins, au regard de la protection chimique des travailleurs, le critère « perméation » est bien évidemment essentiel et doit être considéré comme discriminant.
- étudier le comportement de ces vêtements de protection là encore uniquement en terme de perméation vis-à-vis de certains produits chimiques plus complexes mais qui sont utilisés sur les lieux de travail ;
- effectuer une étude bibliographique relative à l'exposition cutanée des salariés et professionnels aux produits chimiques (notamment biocides et phytosanitaires) et à la protection offerte par les vêtements de protection individuelle.

Premier objectif : vérification des performances de résistance à la perméation annoncées dans les notices d'instructions des fabricants

L'étude a consisté à vérifier les informations relatives à la perméation mentionnées par le fabricant dans la notice d'instructions de dix combinaisons de protection chimique à usage limité : cinq combinaisons de protection de type 3 et cinq combinaisons de protection de type 4. Les essais ont été réalisés sur le matériau et sur les coutures, selon la norme harmonisée EN 374-3 par un organisme notifié, et accrédité par le COFRAC pour la mise en œuvre de cette norme.

Il s'avère que sur les dix modèles de combinaison testés, seuls deux présentent des classes de perméation conformes à celles annoncées. Il est à noter cependant que pour un des huit modèles non-conformes, la non-conformité ne porte que sur une des six substances testées sur ce modèle.

Ces résultats soulignent une discordance avec la perméation revendiquée par les fabricants pour la mise sur le marché (Il existe d'autres critères à vérifier dans les normes pour la mise sur le marché et répondre aux exigences essentielles de sécurité de la directive, mais la résistance à la perméation est un des critères permettant d'évaluer la résistance d'un matériau aux produits chimiques).

Il convient de rappeler que les essais de perméation, tels que réalisés actuellement, ne peuvent servir qu'à comparer des matériaux entre eux et à classer les vêtements de protection en six classes en fonction des résultats. La seule information du temps de passage normalisé ne permet pas d'appréhender de manière quantitative le degré de protection chimique du matériau ou du vêtement. Pour estimer réellement la protection chimique offerte par un matériau, il est en effet nécessaire de pouvoir disposer des données permettant d'évaluer la masse de substances chimiques traversant le matériau en fonction du temps (nécessité d'avoir connaissance notamment de la masse cumulée qui passe, mais également du profil du flux de perméation associé à ce passage,...), tout en étant conscient des limites induites par les conditions de laboratoire.

Par ailleurs, le fait de ne mentionner actuellement sur la notice d'instructions que la classe de perméation, assortie ou non du temps de perméation normalisé, peut être source de confusion pour l'utilisateur qui peut l'assimiler à une durée de protection. Or ce n'est pas le cas. En effet, la mesure du temps de passage lorsque le flux de perméation atteint le flux de perméation normalisé de $1\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ a été fixée arbitrairement dans le but de pouvoir comparer différents matériaux entre eux. Il est à noter qu'aux Etats-Unis, les normes ASTM mesurent le temps de passage à un flux normalisé de $0,1\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

Il faut également préciser que les performances requises en matière de perméation pour la mise sur le marché des vêtements de protection de type 3 et de type 4 peuvent être testées selon deux normes d'essai harmonisées : l'EN 374-3 et l'EN ISO 6529. L'examen de ces deux normes met en évidence des différences possibles, aussi bien dans les conditions opératoires que dans l'exploitation des résultats des essais pouvant conduire à des résultats différents et induire l'attribution d'une classe de perméation différente. Par ailleurs, les résultats de ces essais sont très fortement liés au mode opératoire suivi par le laboratoire, dont certains paramètres sont laissés à son appréciation (choix du milieu collecteur, de la technique analytique, etc....).

Néanmoins, l'étude menée n'a pas permis la comparaison directe de résultats obtenus à partir d'essais réalisés selon la norme EN 374-3 et selon la norme EN ISO 6529 sur un même vêtement de protection.

Deuxième objectif : étude de la résistance à la perméation des vêtements de protection de type 3 et de type 4 vis-à-vis de certains produits chimiques plus complexes

La seconde partie des essais a consisté à étudier la perméation de produits chimiques plus complexes et de certains mélanges utilisés sur les lieux de travail. De même que pour la première campagne, les essais ont été réalisés par un organisme notifié, selon la norme NF EN 374-3. Les combinaisons à tester lors de cette deuxième phase d'essais ont été choisies après élimination des modèles ayant montré une perméation immédiate lors de la première campagne de tests, et après prise en considération des secteurs d'utilisation et de leur présence sur le marché. Ainsi quatre modèles de type 3 et un modèle de type 4 ont été retenus. Neuf produits ou substances chimiques ont été testés (un herbicide, un insecticide, un fongicide, deux solvants, un biocide, une peinture aqueuse, une huile minérale, un solvant pétrolier).

Les résultats montrent que les combinaisons de type 3 offrent une résistance plus grande vis-à-vis des produits testés que les combinaisons de type 4 mais qu'en fonction du modèle, du produit ou de la substance chimique les résultats peuvent être très différents. Il n'est donc pas possible de généraliser la résistance à la perméation pour une substance donnée à un type de combinaison.

Lors de l'étude des produits phytosanitaires, il s'est avéré que le modèle de type 4 n'offrait pas de résistance pour deux des trois des produits testés. Or ces deux produits contiennent des solvants alors que le modèle de combinaison n'est pas résistant au solvant. Le passage de la matière active au travers du matériau est très vraisemblablement lié au passage des solvants.

Ceci pose la question de la perméation des mélanges. Ce phénomène n'est pas maîtrisé. Certains auteurs ont suggéré que la perméation d'un composé est liée à l'ensemble des produits chimiques

présents dans le mélange, et qu'il est difficile de prévoir le comportement d'un mélange à partir des informations relatives à chaque constituant du mélange.

Troisième objectif : Synthèse bibliographique

La synthèse bibliographique a porté sur l'évaluation de l'exposition cutanée et sur l'évaluation de l'efficacité offerte par les vêtements de protection.

Il apparaît qu'il existe des méthodes quantitatives et qualitatives de mesure de l'exposition cutanée : méthodes à partir de peaux de substitution, par traceurs fluorescents, par lavage, par mesures biologiques. Il existe des guides détaillés décrivant ces méthodes. Certains, comme par exemple le guide OCDE pour la conduite d'études d'exposition professionnelle aux pesticides pendant les opérations d'application agricoles (OCDE, 1997), proposent des protocoles de mise en œuvre. Néanmoins, il n'existe pas d'harmonisation de ces méthodes. On note toutefois des travaux de normalisation en cours pour concilier les démarches entreprises dans le domaine de l'évaluation de l'exposition cutanée et proposer des stratégies d'évaluation en fonction de l'objectif recherché. Ainsi, deux guides ont été établis par le CEN en 2006 dans cet objectif et des travaux sont en cours au niveau de l'ISO pour pallier ce manque d'harmonisation.

Ce manque d'harmonisation, ainsi que la très grande diversité des situations d'exposition rend difficile la comparaison et l'exploitation des données d'exposition disponibles dans la littérature.

Il ressort également de la synthèse bibliographique, que l'exposition cutanée est évaluée quantitativement de plusieurs manières :

- soit en considérant la quantité de produits chimiques en contact avec la peau (potentiellement en contact, c'est-à-dire en contact avec le vêtement de protection et avec les parties du corps non protégé, dans ce cas on parle d'exposition potentielle ; ou ayant passé la barrière du vêtement de protection et étant donc en contact direct avec la peau, dans ce cas on parle d'exposition cutanée réelle).
- soit en considérant la quantité de produits chimiques ayant traversé la barrière cutanée : dans ce cas on parle de dose interne.

Il est à noter que ces deux approches peuvent également être utilisées pour évaluer l'efficacité des vêtements de protection.

De nombreuses publications soulignent la multiplicité des facteurs influençant l'exposition cutanée réelle: température, humidité, pression d'application, friction, transfert de surface contaminée, type d'activité, durée de contact, matériau du vêtement de protection, composition chimique du contaminant, comportement individuel, pour n'en citer que quelques uns. La multiplicité de ces facteurs explique ainsi que les résultats des essais laboratoires tels que pratiqués actuellement ne reflètent pas le degré de protection apporté par le vêtement de protection dans les conditions réelles d'utilisation, celui-ci étant dépendant de nombreux facteurs autres que la simple barrière offerte par le matériau. Les essais de perméation en laboratoire font donc l'objet de recherches visant à mieux appréhender le phénomène de perméation en situation réelles : essais réalisés à des températures proches de celles de la peau, choix de milieu collecteur plus adapté au type de produits chimiques...

Par ailleurs, certaines études semblent indiquer que la dose interne pourrait être un indicateur plus pertinent pour évaluer l'efficacité de la protection chimique réelle dans la mesure où elle tient compte de facteurs supplémentaires pouvant influencer la pénétration cutanée tels que les propriétés physico-chimiques des substances, la sudation pouvant être induite par le port d'une combinaison. Néanmoins, il est à noter que la mesure de la dose interne prend également en compte l'ensemble des voies d'exposition (et pas uniquement la pénétration cutanée) et que cette méthode est plus difficile à mettre en œuvre.

Recommandations :

Au regard de l'ensemble de ces résultats, quelques recommandations peuvent être émises :

- Un contrôle de conformité de l'ensemble des combinaisons de protection contre les produits chimiques liquides présentes sur le marché doit être réalisé et les combinaisons non-conformes retirées sans délai.
- En ce qui concerne la méthode d'essai pour évaluer la résistance à la perméation, il semble important de réviser les normes harmonisées de manière à ne disposer que d'une seule norme d'essai décrivant une méthode la plus reproductible possible. Des essais inter-laboratoires devraient permettre d'étudier précisément les paramètres pouvant conduire à des résultats divergents. La liberté actuelle laissée aux fabricants de recourir à l'une ou l'autre des normes peut avoir pour conséquence des différences possibles quant à la détermination de la classe de résistance à la perméation, et par conséquent à autoriser la mise sur le marché de combinaisons ne répondant pas pleinement aux exigences essentielles de sécurité de la directive européenne. En outre, la mise au point de conditions opératoires se rapprochant des situations réelles est à encourager. La mise en œuvre, par exemple, d'une température d'essai plus proche de la température corporelle permettrait de mieux refléter la perméation en conditions réelles.
- Par ailleurs, il est indispensable de connaître la masse de produit chimique qui est passée au travers du matériau au cours du temps pour évaluer de manière plus précise la résistance à la perméation offerte par le vêtement de protection. Actuellement, la norme EN 374-3, contrairement à la norme EN 6529, n'exige pas d'associer aux résultats la courbe de concentration chimique, du flux de perméation ou de la perméation cumulée en fonction du temps qui permettrait de déterminer cette donnée.
- La norme EN 14605 fixe les exigences de performance des vêtements de protection de type 3 et de type 4, qu'ils soient réutilisables ou à usage limité. Les essais de perméation à mener sont identiques que le vêtement soit à usage limité ou réutilisable. Dans le cas d'un vêtement lavable, les essais doivent être réalisés après cinq cycles de lavage du vêtement conformément aux indications mentionnées dans la notice du fabricant. Mais pour un vêtement réutilisable, la question de la perméation se pose également lorsqu'il a déjà été utilisé : il peut être imprégné des produits chimiques déjà utilisés, et la perméation des produits chimiques manipulés pourrait s'en trouver affectée. Actuellement aucun test de perméation ne prend en compte la durée d'utilisation du vêtement de protection.
- En ce qui concerne les recommandations pour le choix d'un vêtement de protection, la recommandation de porter un type 3 ou un type 4 pour effectuer telle ou telle activité n'est pas suffisante. En effet, il n'est pas possible de généraliser la résistance à la perméation pour une substance donnée à un type de combinaison. Néanmoins, il semble que globalement le type 3 offre une meilleure résistance à la perméation que le type 4.
- Par ailleurs, le choix du vêtement ne doit pas se faire uniquement sur la base de résultats issus d'essais en laboratoire, compte tenu du fait que l'efficacité de la protection dans les conditions réelles d'utilisation du vêtement de protection est dépendante de nombreux facteurs (température, humidité, pression d'application, friction, transfert de surface contaminée, type d'activité, durée de contact, composition chimique du contaminant, comportement individuel, etc...).
- La détermination de la protection offerte, et par conséquent le choix du vêtement de protection individuelle, ne peut donc être réalisée qu'à l'issue d'une évaluation de risques propre à chaque situation.
- Ce dernier point implique la nécessité d'une formation spécifique pour mener l'évaluation et pose la question de la pertinence des informations disponibles : c'est-à-dire principalement les fiches de données de sécurité des produits chimiques et les notices d'instructions des vêtements de protection. La FDS d'une substance chimique doit en effet préciser les caractéristiques des équipements de protection individuelle à utiliser. Or, les éléments

relatifs à ce point dans les FDS sont trop généraux et ne tiennent pas compte des spécificités (toxiques ou physico-chimiques) de la substance concernée. Il est souvent uniquement précisé de « porter un vêtement de protection (ou des gants) adaptés ». De plus, la notice d'instructions ne permet pas non plus de savoir dans quelle mesure le vêtement peut apporter une protection au produit concerné. Les éléments indispensables à l'utilisateur ne sont donc pas aisément accessibles. Une réflexion visant à résoudre ces difficultés devrait être encouragée. On peut imaginer que le choix de l'utilisateur pourrait être éclairé par des références explicites au couple « usage / produit chimique » pour lequel le vêtement de protection est recommandé ou pas.

En outre, il est important de rappeler que pour être efficace un équipement de protection individuelle doit être correctement utilisé (respect des consignes de port, d'enlèvement, de stockage par exemple).

6 Bibliographie

6.1 Publications

Baldi I., Lebailly P., Jean S. et al. (2006). Pesticide contamination of workers in vineyards in France. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*; 16(2):115-24

Brouwer DH, van Hemmen JJ. Reduction of exposure to pesticides with protective clothing: implications to risk assessment for registration purposes. Brighton Crop Protection Conference, 1997:1059–65.

Brouwer D.H., Lansink C.M., Cherrie J.W. et al. (2000). Assessment of dermal exposure during airless spray painting using a quantitative visualisation technique. *Ann. Occup. Hyg.*; 44(7):543-9

Brouwer D.H., Boeniger M.F., van H.J. (2000b). Hand wash and manual skin wipes. *Ann. Occup. Hyg.*; 44(7):501-10

Brouwer D.H., Marquart H., van Hemmen J.J. (2001). Proposal for an approach with default values for the protection offered by PPE, under European new or existing substance regulations. *Ann. Occup. Hyg.*; 45(7):543-53

Cherrie J.W., Brouwer D.H., Roff M. et al. (2000). Use of qualitative and quantitative fluorescence techniques to assess dermal exposure. *Ann. Occup. Hyg.*; 44(7):519-22

Cohen B.S., Pependorf W. (1989). A method for monitoring dermal exposure to volatile chemicals. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*; 50(4):216-23

Csiszar E., Borsa J., Racz I. et al. (1998). Reduction in human exposure to pesticide using traditional work clothing fabrics with chemical finishing: carboxymethylation and starch. *Arch. Environ. Contam Toxicol.*; 35(1):129-34

Davies J.E., Freed V.H., Enos H.F. et al. (1982). Reduction of pesticide exposure with protective clothing for applicators and mixers. *J. Occup. Med.*; 24(6):464-8

Evans P.G., McAlinden J.J., Griffin P. (2001). Personal protective equipment and dermal exposure. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*; 16(2):334-7

Fenske R.A., Wong S.M., Leffingwell J.T. et al. (1986). A video imaging technique for assessing dermal exposure. II. Fluorescent tracer testing. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*; 47(12):771-5

Fenske R.A. (1988). Visual scoring system for fluorescent tracer evaluation of dermal exposure to pesticides. *Bull. Environ. Contam Toxicol.*; 41(5):727-36

Fenske R.A., Blacker A.M., Hamburger S.J. et al. (1990). Worker exposure and protective clothing performance during manual seed treatment with lindane. *Arch Environ Contam Toxicol*; 19(2):190-6

Fenske R.A., Birnbaum S.G., Methner M.M. et al. (2002). Fluorescent tracer evaluation of chemical protective clothing during pesticide applications in central Florida citrus groves. *J. Agric. Saf Health*; 8(3):319-31

Goede H.A., Tijssen S.C., Schipper H.J. et al. (2003). Classification of dermal exposure modifiers and assignment of values for a risk assessment toolkit. *Ann. Occup. Hyg.*; 47(8):609-18

- HSE. (1999). Dermal Exposure to Non-agricultural Pesticides - Exposure assessment document. HSE Books. (EH74/3).
- HSE (2005). Evaluation of field and laboratory effectiveness of body coveralls. Suffolk: HSE Books. (RR351).
- Hughson G.W., Aitken R.J. (2004). Determination of dermal exposures during mixing, spraying and wiping activities. *Ann. Occup. Hyg.*; 48(3):245-55
- INRS (2007) – ED995 : les vêtements de protection – choix et utilisation - ISBN 978-2-7389-1550-4
- INRS (2008) Fiche pratique de sécurité ED98. Les appareils de protection respiratoire
- IOM, Soutar A., Cherrie B. et al. (2000). Field evaluation of protective clothing against non-agricultural pesticides. Edinburgh: Institute of Occupational Medicine. (TM/00/04).
- IRSST, Perron G., Desnoyers J.E. et al. (2002). Résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriels - Développement d'un outil de sélection. IRSST. (R-305).
- Kromhout, H., Spruit, O., van Puyvelde, M., van der Haar, R., Mata, C. and Ruepert, C. (1999) Simultaneous use of the fluorescent tracer and surrogate skin pad to improve the assessment of dermal exposure to pesticides. American Industrial Hygiene Conference and Exhibition, Toronto, June 5–11.
- Kromhout H., Fransman W., Vermeulen R. et al. (2004). Variability of task-based dermal exposure measurements from a variety of workplaces. *Ann. Occup. Hyg.*; 48(3):187-96
- Krzeminska S., Nazimek T. (2004). Selection of sorption material for tests of pesticide permeation through protective clothing fabrics. *Int. J. Occup. Saf Ergon.*; 10(4):387-97
- Lindsay F.E. (2006). Development of a Biologically Relevant Dermal Sampler. *Annals of Occupational Hygiene*; 50(1):85-94
- Links I., Van Der Jagt K.E., Christopher Y. et al. (2007). Occupational exposure during application and removal of antifouling paints. *Ann. Occup. Hyg.*; 51(2):207-18
- Machera K., Goumenou M., Kapetanakis E. et al. (2003). Determination of potential dermal and inhalation operator exposure to malathion in greenhouses with the whole body dosimetry method. *Ann. Occup. Hyg.*; 47(1):61-70
- Makinen M. (2003). Dermal Exposure Assessment of Chemicals – an Essential Part of Total Exposure Assessment at Workplaces.
- Marquart J., Brouwer D.H., Gijsbers J.H. et al. (2003). Determinants of dermal exposure relevant for exposure modelling in regulatory risk assessment. *Ann. Occup. Hyg.*; 47(8):599-607
- Meuling WJA, Franssen ACh, Brouwer DH, van Hemmen JJ. (1997) The influence of skin moisture on the dermal absorption of propoxur in human volunteers. A consideration for biological monitoring practices. *Sci Total Envir* ;199:165–72
- Mickelsen R.L., Roder M.M., Berardinelli S.P. (1986). Permeation of chemical protective clothing by three binary solvent mixtures. *Am Ind Hyg Assoc J*; 47(4):236-40
- Nigg H.N., Stamper J.H., Easter E. et al. (1992). Field evaluation of coverall fabrics: heat stress and pesticide penetration. *Arch. Environ. Contam Toxicol.*; 23(3):281-8
- OECD. (1997). Guidance Document for the Conduct of Studies of Occupational Exposure to Pesticides During Agricultural Application. Paris: OECD. (OCDE/GD(97)148).
- Perkins J.L., You M.J. (1992). Predicting temperature effects on chemical protective clothing permeation. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*; 53(2):77-83

- Quinlan R., Kowalczyk G., Gardiner K. et al. (1995). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in coal liquefaction workers: impact of a workwear policy on excretion of urinary 1-hydroxypyrene. *Occup. Environ. Med.*; 52(9):600-5
- Rajan-Sithamparanadarajah R., Roff M., Delgado P. et al. (2004). Patterns of dermal exposure to hazardous substances in European union workplaces. *Ann. Occup. Hyg.*; 48(3):285-97
- Roff M.W. (1994). A novel lighting system for the measurement of dermal exposure using a fluorescent dye and an image processor. *Ann. Occup. Hyg.*; 38(6):903-19
- Schiels B.P. (2005). Performance Evaluation of Chemical Protective Clothing Materials Under Dynamic Mechanical Deformation.
- Schneider T., Vermeulen R., Brouwer D.H. et al. (1999). Conceptual model for assessment of dermal exposure. *Occup. Environ. Med.*; 56(11):765-73
- Schneider T., Cherrie J.W., Vermeulen R. et al. (2000). Dermal exposure assessment. *Ann. Occup. Hyg.*; 44(7):493-9
- Shaw A., Cohen E., Hinz T. et al. (2001). Laboratory Test Methods to Measure Repellency, Retention, and Penetration of Liquid Pesticides Through Protective Clothing: Part I: Comparison of Three Test Methods. *Textile Research Journal*; 71(10):879-84
- Shaw A., Cohen E., Hinz T. (2004). Laboratory Test Methods to Measure Repellency, Retention, and Penetration of Liquid Pesticides Through Protective Clothing: Part II: Revision of Three Test Methods. *Textile Research Journal*; 74(8):684-8
- Schwoppe A.D., Goydan R., Reid R.C., Krishnamurthy S. (1988) State-of-the-art review of permeation testing and the interpretation of its results. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 49(11):557-565
- Soutar A., Semple S., Aitken R.J. et al. (2000). Use of patches and whole body sampling for the assessment of dermal exposure. *Ann. Occup. Hyg.*; 44(7):511-8
- US EPA (1987) Pesticide Assessment Guidelines, Subdivision U, Applicator Exposure Monitoring. US Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, Virginia (PB87-13328).
- US EPA. (1994). Guidance Manual for Selecting Protective Clothing for Agricultural Pesticides Operations. US EPA. (736B94001).
- Vahdat N., Delaney R. (1989). Decontamination of chemical protective clothing. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*; 50(3):152-6
- Van-Wendel-de-Joode B., Brouwer D.H., Vermeulen R. et al. (2003). DREAM: a method for semi-quantitative dermal exposure assessment. *Ann. Occup. Hyg.*; 47(1):71-87
- Van Hemmen J.J., Brouwer D.H. (1995). Assessment of dermal exposure to chemicals. *Sci. Total Environ.*; 168(2):131-41
- Van Hemmen JJ. Pesticide worker exposure assessment for registration purposes. In: *Proceedings 2nd IOHA congress Crans Montana. Occup Hyg 1998*; 4(3-6):243-57
- Van Hemmen J.J., Auffarth J., Evans P.G. et al. (2003). RISKOFDERM: risk assessment of occupational dermal exposure to chemicals. An introduction to a series of papers on the development of a toolkit. *Ann. Occup. Hyg.*; 47(8):595-8
- Vermeulen R., Stewart P., Kromhout H. (2002). Dermal exposure assessment in occupational epidemiologic research. *Scand. J. Work Environ. Health*; 28(6):371-85

Warren N., Goede H.A., Tijssen S.C. et al. (2003). Deriving default dermal exposure values for use in a risk assessment toolkit for small and medium-sized enterprises. *Ann. Occup. Hyg.*; 47(8):619-27

WHO, World Health Organization, 1982, Field Surveys of Exposure to Pesticides. Standard Protocol, VBC/82.1, WHO, Geneva.

Zellers E.T., Sulewski R. (1993). Modeling the temperature dependence of N-methylpyrrolidone permeation through butyl- and natural-rubber gloves. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*; 54(9):465-79

Kit RISKOFDERM pour l'évaluation de l'exposition cutanée et la gestion des risques, 2004.

En ligne : <http://product-testing.eurofins.com/services/research--development/projects-on-skin-exposure-and-protection/riskofderm---skin-exposure-and-risk-assessment.aspx>

TNO, The RISKOFDERM Dermal Exposure Model, Version 2.0 – Guidance Document. © TNO, HSL, April 2006 (en ligne : http://www.tno.nl/content.cfm?context=markten&content=product&laag1=177&laag2=333&item_id=1155&Taal=2)

6.2 Normes et réglementation

6.2.1 Réglementation

Directive 89/686/CEE du Conseil, du 21 décembre 1989, concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux équipements de protection individuelle, Conseil Des Communautés Européennes, (1989).

Communication de la Commission dans le cadre de la mise en oeuvre de la directive 89/686/CEE du Conseil du 21 décembre 1989 concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux équipements de protection individuelle (Publication des titres et des références des normes harmonisées au titre de la directive) - 2009/C 126/04 – 5 juin 2009

6.2.2 Normes / guides techniques

Normes harmonisées au titre de la directive européenne 89/686/CEE

Afnor. NF EN ISO 6529 Décembre 2001 - Vêtements de protection - Protection contre les produits chimiques - Détermination de la résistance des matériaux utilisés pour la confection des vêtements de protection à la perméation par des liquides et des gaz.

Afnor. NF EN ISO 6530 novembre 2005 - Vêtements de protection - Protection contre les produits chimiques liquides - Méthode d'essai pour la résistance des matériaux à la pénétration par des liquides.

Afnor. NF EN 463 Décembre 1994 - Vêtements de protection - Protection contre les produits chimiques liquides - Méthode d'essai : détermination de la résistance à la pénétration par un jet de liquide (essai au jet).

Afnor. NF EN 14605 Octobre 2005 - Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides - Exigences de performances relatives aux vêtements dont les éléments de liaison sont

étanches aux liquides (Type 3) ou aux pulvérisations (Type 4), y compris les articles d'habillement protégeant seulement certaines parties du corps (Types PB (3) et PB (4)).

Afnor. NF EN 14325 Septembre 2004 - Vêtements de protection contre les produits chimiques - Méthodes d'essai et classification de performance des matériaux, coutures, jonctions et assemblages des vêtements de protection chimique.

Afnor. NF EN 468 Décembre 1994 - Vêtements de protection - Protection contre les produits chimiques liquides - Méthode d'essai : détermination de la résistance à la pénétration par un brouillard (essai au brouillard).

Afnor. NF EN ISO 17491-3 Novembre 2008 - Vêtements de protection - Méthodes d'essai pour les vêtements fournissant une protection contre les produits chimiques - Partie 3 : détermination de la résistance à la pénétration par un jet de liquide (essai au jet).

Afnor. NF EN ISO 17491-4 Novembre 2008 - Vêtements de protection - Méthodes d'essai pour les vêtements fournissant une protection contre les produits chimiques - Partie 4 : détermination de la résistance à la pénétration par une vaporisation de liquide (essai au brouillard).

Afnor. NF EN 14786 Juillet 2006 - Vêtements de protection - Détermination de la résistance à la pénétration par les produits chimiques pulvérisés, les émulsions et les dispersions - Essai de pulvérisation

Normes non harmonisées au titre de la directive européenne 89/686/CEE

Afnor. NF EN 14605+A1 Août 2009 - Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides - Exigences de performances relatives aux vêtements dont les éléments de liaison sont étanches aux liquides (Type 3) ou aux pulvérisations (Type 4), y compris les articles d'habillement protégeant seulement certaines parties du corps (Types PB (3) et PB (4))

Afnor. ISO 22608:2004 Juillet 2004 - Vêtements de protection - Protection contre les produits chimiques liquides - Mesurage de la répulsion, de la rétention et de la pénétration des formulations de pesticides liquides à travers les matériaux des vêtements de protection.

Afnor. FD CEN/TR 15419 Octobre 2007 - Vêtements de protection - Recommandations pour la sélection, l'utilisation, l'entretien et la maintenance des vêtements de protection chimique

DIN. DIN 32781 Mai 2005 - Protective clothing - Protective suits against pesticides

ISO. ISO/DIS 27065 Septembre 2009 - Vêtements de protection -- Exigences de performance pour les vêtements de protection portés par les opérateurs appliquant des pesticides

BSI. PD CEN/TR 15278 Juin 2006 - Workplace exposure - Strategy for the evaluation of dermal exposure

BSI. DD CEN TS 15279 Avril 2006 - Workplace exposure - Measurement of dermal exposure - Principles and methods

ISO. ISO/NP TR14294 Septembre 2009 - Air des lieux de travail - Mesurage de l'exposition cutanée - Principes et méthodes

Guides

Afnor. FD S74-600 Décembre 2006 - Équipements de protection individuelle - Traitements phytosanitaires - Recommandations pour le choix, l'utilisation, l'entretien, le stockage et l'élimination des équipements de protection cutanée

CEN. CEN PPE Forum - Guide For the Drafting or the Revision of EN Standards on PPE. [PPE N 122 Version 1.5]. 2-4-2007.

MSA. Traitements phytosanitaires et protection des yeux, du corps, des mains et des pieds. Comment choisir, utiliser, entretenir et éliminer les équipements de protection individuelle. Octobre 2006.

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine



Ministère du travail, des relations sociales et de la solidarité



Direction
générale du travail

Service des relations et des
conditions de travail
SRCT

Sous-direction des conditions
de travail, de la santé et de la
sécurité au travail
CT

Bureau des équipements et
des lieux de travail
CT 3

39-43, Quai André-Citroën
75002 Paris Cedex 15

Téléphone : 01 44 38 26 79
01 44 38 26 80

Télécopie : 01 44 38 27 15

Services d'informations
du public :
Internet : www.travail.gouv.fr

Le Directeur général du travail

à

Madame la Directrice générale

Agence française de sécurité Sanitaire de
l'environnement et du travail
27-31, avenue du Général Leclerc
94701 Maisons-Alfort

Paris, le 23 octobre 2007

Affaire suivie par : Patricia LE FRIOUS

Tél : 01 44 38 24 51

Mél : patricia.le-frious@dgt.travail.gouv.fr

Objet : Demande d'appui scientifique relatif à l'évaluation de l'efficacité de la protection des combinaisons de protections contre les produits chimiques.

Réf. : 107 - 0104

PJ : Note d'alerte du 19 avril 2007 et liste des combinaisons présentes sur le marché

La DGT a reçu une note d'alerte relative à l'inefficacité des combinaisons de protection portées par des salariés à l'occasion des traitements phytosanitaires. Cette note rédigée par deux chercheurs de l'université de Bordeaux (Isabelle Baldi et Alain Garrigou) indique que non seulement le port de la combinaison n'évite pas totalement la contamination, mais que les tests effectués en laboratoire sur les combinaisons les plus couramment utilisées font ressortir que du produit pur passe à travers le vêtement de protection en moins d'une minute et en moins de dix minutes pour du produit dilué.

Ces combinaisons sont des équipements de protection individuelle (EPI) et relèvent du domaine de compétence de la DGT, chargée du suivi de l'application de la directive 89/686/CEE relative à la conception et mise sur le marché des EPI. L'hypothèse forte de la DGT est que les spécifications techniques des normes harmonisées guidant la conception de ces combinaisons ne permettent pas de concevoir des combinaisons qui protègent réellement les utilisateurs (salariés, professionnels), contrairement aux exigences essentielles de santé et de sécurité de la directive précitée.

Avant d'engager une démarche de contestation de ces normes par le moyen d'une objection formelle, la DGT souhaite un appui scientifique de l'AFSSET visant à dresser un constat objectif de l'efficacité de ces combinaisons, à travers des tests de laboratoire.

En effet, les travaux réalisés par les chercheurs précités ont été réalisés avec une combinaison qui n'était pas totalement adaptée au risque précis à couvrir. Elle a été choisie en raison de sa large utilisation parmi les salariés qui cherchent ainsi à se protéger.

Cette note constitue une réelle alerte dans le sens où les combinaisons sont conçues pour protéger contre des substances précises, alors qu'en situation d'activité réelle, les produits chimiques utilisés sont très souvent des mélanges, c'est-à-dire des

préparations contenant des substances diverses. La DGT souhaite élargir la connaissance de l'efficacité réelle de ces combinaisons à d'autres produits chimiques que les produits phytosanitaires (biocides notamment) en intégrant les produits utilisés dans l'industrie, dans les conditions exposées ci-après.

1) Objectif de la demande

L'objectif général poursuivi est d'établir un constat fiable de l'efficacité des combinaisons contre les produits chimiques réellement utilisés par les salariés, dans différents secteurs d'activité professionnelle. L'Afsset jouera le rôle d'intermédiaire scientifique entre la DGT et l'organisme tiers en charge des essais. Elle devra définir les produits à tester et interpréter les résultats des essais.

2) Les essais

Les essais porteront sur les combinaisons destinées à protéger des produits chimiques sous forme liquide et d'aérosols liquides, c'est-à-dire les combinaisons de type 3 et 4, telles que définies dans la norme EN 14605. Ces essais doivent être pratiqués selon les méthodes normalisées, c'est-à-dire auprès de laboratoires habilités par les états-membres. En France, à ce jour, seul l'IFTH¹ (institut du textile et de l'habillement) est habilité pour cela. Les essais se présentent en deux étapes.

2.1 Un contrôle de conformité des combinaisons

Il importe que la conformité des combinaisons soit vérifiée en ce qui concerne leur performance en termes de perméation et de pénétration. Les essais seront dans ce cas réalisés avec les substances chimiques mentionnées dans la notice d'instruction accompagnant la combinaison, c'est-à-dire ceux contre lesquels la combinaison est sensée apporter une protection. Ceci permettra de vérifier si la revendication du fabricant est juste, ce qui sera utile pour interpréter les résultats des essais obtenus lors de la deuxième étape.

2.2 Les essais réalisés avec des produits réellement utilisés en situation de travail

Cela suppose un travail d'identification des produits chimiques les plus couramment utilisés (biocides - désinfectants, insecticides-, désherbants, peintures, solvants, acides ou bases ...). Une approche par usage plutôt que par famille est à privilégier, comme par exemple la désinfection des sols, la lutte anti-vectorielle, le traitement des charpentes, l'application de peinture, le traitement des espaces verts...

Le choix par l'AFSSET des produits à tester sera présenté de manière argumentée dans une note d'étape sur l'organisation des travaux (cf point 4).

Il s'agira ensuite d'appareiller des combinaisons sur la base de la revendication du fabricant avec les produits chimiques réellement utilisés en situation de travail, puis de procéder aux tests d'efficacité de la protection des combinaisons en termes de pénétration et de perméation. Pour ce faire, la DGT a déjà recensé les combinaisons présentes sur le marché ainsi que les substances contre lesquelles elles protègent. Ce travail a été réalisé à partir des notices accompagnant les combinaisons. La synthèse

¹ IFTH : Avenue de Guy de Collongue. 69134 ECULLY Cedex.
Directeur : Monsieur Jacques-Hervé LEVY
Tél : 04 72 86 16 00

sous forme de tableau est jointe en tant que document de travail (qui ne devra pas être diffusé).

Un même produit (mélange) devra être testé sur plusieurs combinaisons pour pouvoir développer une information sur les phénomènes de pénétration et de perméation qui ne soit pas limitée à un seul fabricant de combinaisons.

3) Une revue bibliographique

Outre la réalisation et l'interprétation de ces essais, la DGT souhaite que l'AFSSET rassemble les informations existantes (littérature scientifique et grise) sur l'exposition cutanée des salariés et professionnels aux produits chimiques, notamment biocides et phytosanitaires.

4) Délais

L'ensemble de ces données devra permettre de déterminer comment les salariés sont réellement protégés lorsqu'ils utilisent les combinaisons disponibles sur le marché. Ces résultats constitueront autant de repères utiles pour la conception des combinaisons, à travers les travaux de normalisation.

Compte tenu de l'importance de la question de la protection des salariés face au risque chimique, la DGT souhaite pouvoir disposer des résultats rapidement. Je vous saurais gré de bien vouloir nous faire parvenir en janvier 2008 une note d'étape sur l'organisation de vos travaux et le rapport final, qui intégrera les rapports d'essais, pour la fin de l'année 2008.

Un rapport préliminaire sur le bilan des connaissances pourra être remis avant la fin du deuxième semestre 2008.

Cette première saisine s'inscrit dans une logique de développement des connaissances relatives à l'exposition des travailleurs aux produits chimiques sous forme liquide ou d'aérosols, dans différents secteurs d'activité et conduira à formuler une deuxième saisine plus directement centrée sur la connaissance des conditions de ces expositions.

Les services de la DGT se tiennent à votre disposition pour de plus amples renseignements.

Le directeur général du travail

Jean-Denis COMBEXELLE

Annexe 2 : Notices d'instruction concernant les instructions relatives à la perméation

Modèle A :

Notice disponible sur internet :

Notice livrée avec la combinaison :

EN 14605:2005	4.1	EN 14325:2004	4.4.1/4.4.2	EN 530 Mth 2	6		
			4.5	ENISO 7854 Mth B	6		
			4.7	ENISO 9073-4	3		
			4.8	ENISO 13934-1	2		
			4.10	EN 863	2		
			4.11	EN 374-3	10% NaOH	6	
			4.11	EN 374-3	30% H ₂ SO ₄	6	
			4.11	EN 13274-4 Mth 3		✓	
			4.3.4.2	EN 14325:2004	5.5	ENISO 13935-2	4
						EN 463	✓

Modèle B :

Notice disponible sur internet et notice livrée avec la combinaison :

Résistance à la perméation de liquides (EN ISO 6529 méthode A - Temps de passage à 1 µg/cm ² min)					
Produit chimique	Temps de passage (min)	Classe EN*	Produit chimique	Temps de passage (min)	Classe EN*
Acide chlorhydrique (37%)	269	5 de 6	Acide sulfuric potassium dichromate (40%)	> 480	6 de 6
Acide fluorhydrique (48%)	> 480	6 de 6	Oléum (30%)	> 98	3 de 6
Acide nitrique (70%)	390	5 de 6	Hypochlorite de sodium (12%)	> 480	6 de 6
Acide sulfurique (96%)	> 480	6 de 6	Chromate de potassium	> 480	6 de 6
Hydroxyde de sodium (42%)	> 480	6 de 6	(solution saturée)		

* suivant EN 14325:2004 / EN 14605:2005

Modèle C :

Notice disponible sur internet et notice livrée avec la combinaison :

Résistance à la perméation de liquides (EN ISO 6529 méthode A - Temps de passage à 1 µg/cm ² min)					
Produit chimique	Temps de passage (min)	Classe EN*	Produit chimique	Temps de passage (min)	Classe EN*
Acide fluorhydrique (70%)	390	5 de 6	Méthanol	> 480	6 de 6
Toluène	> 480	6 de 6	Chlorobenzène	> 480	6 de 6
Hexane	> 480	6 de 6	Acétonitrile	> 480	6 de 6

* suivant EN 14325:2004 / EN 14605:2005

Modèle D :

Résistance à la perméation de liquides chimiques:			
- acide sulfurique à 40%	- EN 374	6	6
- hydroxyde de sodium à 20%	- EN 374	6	6
- white spirit	- EN 369	non classé	non classé
- perchloréthylène	- EN 369	non classé	non classé
- méthyle éthyle cétone	- EN 369	non classé	non classé

Modèle E :

Notice accompagnant le modèle testé :

EN 369	Acétone	Mic 4000	>480 mins
EN 369	Acrylonitrile	Mic 4000	>480 mins
EN 369	Acétate d'éthyle	Mic 4000	>480 mins
EN 369	Toluène	Mic 4000	>480 mins

Notice fournie par le fabricant en phase préparatoire de l'étude :

Test Method	Chemical	Result	EN Class
EN ISO 6529	Ammonia	60mins	3 of 6
EN ISO 6529	Methanol	>540mins	6 of 6
EN ISO 6529	Sulphuric Acid	>540mins	6 of 6
EN ISO 6529	Toluene	>540mins	6 of 6

For full list of chemical performance please visit www.microgard.com

Modèle F :

Résistance à l'infiltration	EN 374:3 (10% NaOH)	1
	EN 374:3 (30% H2SO4)	2

Modèle G :

Notice disponible sur internet et livrée avec la combinaison :

Résistance à la perméation des liquides (EN ISO 6529, Temps de passage à 1 µg/cm²min)					
Produit chimique	Temps de passage (min)	Classe EN*	Produit chimique	Temps de passage (min)	Classe EN*
Acide sulfurique (30%)	290	5 sur 6	Hydroxyde de sodium (40%)	> 480	6 sur 6
Acide sulfurique (18%)	> 480	6 sur 6			

* Conformément à la norme EN 14605/EN 14325

Modèle H :

Aucune notice d'instructions n'accompagnait la combinaison testée.

Modèle I :

Notice livrée avec la combinaison : pas d'information relative à la perméation.

Notices obtenues sur le site Internet du fabricant :

Permeation Data	Test Method	Results	Class
Resistance to 10% Sodium Hydroxide	BSEN374-3: 2003	>95 mins	Class 3

isopropanol

Permeationsdaten	Prüfverfahren	Ergebnis	Klasse
Widerstand gegen 10% Natriumhydroxid	BSEN 374-3	>35 Minuten	3

Modèle J :

EN 374-3 NaOH 40% >480 mins

Annexe 3 : Liste des combinaisons de type 3 et de type 4 recensées par l'Afsset

Nom de la combinaison	Fabricant	Type de combinaison
Microgard® 2500 Plus	Microgard	3-4-5-6
Microchem® 3000	Microgard	3-4-5
Microchem 4000	Microgard	3-4-5
Microchem 4000 Appollo	Microgard	3-4
Microgard® 2000 Plus	Microgard	4-5-6
Microgard® 2000 Socco	Microgard	4-5-6
Microgard CFR	Microgard	4
Tychem® C2 Model CHZ5	Dupont	3-4-5-6
Tychem® C standard	Dupont	3-4-5-6
Tychem® F2 Model CHZ5	Dupont	3-4-5-6
Tychem® F Standard	Dupont	3-4-5-6
Tyvek® Classic Plus Model CHA5	Dupont	4-5-6
Tychem® F2 Model CHZ5	Dupont	3-4-5-6
Kleengard T35/A80	Kimberly Clarck Professional	3-5
Kleengard T45/A70	Kimberly Clarck Professional	4-5
Chemmaster	Alpha Solway	3-4
Chemsol	Alpha Solway	3-4
Chemsol plus	Alpha Solway	3-4
Chemsol 531	Alpha Solway	3-4
Chemsol Lite	Alpha Solway	4
Chemtex Essen 5967	SIOEN	3-4
Chemtex Botlek 5996	SIOEN	4
Chemflex Zurich	SIOEN	4
X Pro C (Tychem)	EIF	3-4-5-6
X Pro F (Tychem)	EIF	3-4-5-6
Classe 100 (Tyvek)	EIF	4-5-6
Ultima 4/5/6 (Tyvek)	EIF	4-5-6
TY120 COMBINAISON TYCHEM® C	Delta plus	3-4-5
DT119 : deltatek 5000 - bandes étanchées	Delta plus (panoply)	4-5-6
Spacel plus 3000 RA/EBJ	Sperian	3-5
Spacel plus 3000 RA/GC/PS (idem RA/EBJ + gants et chaussettes)	Sperian	3-5
Spacel plus 4000 RA/EBJ	Sperian	3-5
Spacel plus 4000 RA/GC/PS (idem RA/EBJ + gants et chaussettes)	Sperian	3-5
Jetguard	Best	3

Nom de la combinaison	Fabricant	Type de combinaison
Jetguard plus	Best	3
Body premium	Best	4
3M modele 4560	3M	4-5-6
MSA - Plastiklos	MSA Gallet	4
BSN1GHD	North Safety Product	4
BS2GHDx	North Safety Product	4
Rinba guardian	North Safety Product	4
Rinba guardian plus	North Safety Product	4
rinba trooper	North Safety Product	4
respirex siren	Respirex	4

Notes



))) **afsset** .)))

agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

253, avenue du Général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex
Tél. +33 1 56 29 19 30
afsset@afsset.fr
www.afsset.fr

ISBN 978-2-11-098862-1

