

Notes techniques

PERFORMANCE DU PRÉLÈVEMENT PASSIF POUR LES POLLUANTS ORGANIQUES VOLATILS

Les méthodes de prélèvement des gaz et vapeurs par voie passive présentent certains avantages pour l'évaluation de l'exposition des travailleurs. Simples à mettre en œuvre et peu coûteuses, elles sont néanmoins peu utilisées dans le domaine de la santé au travail, pour lequel la majorité des prélèvements est réalisée à l'aide de pompes. Cet article présente les résultats d'une étude menée par l'INRS pour comparer les performances du prélèvement passif avec celles du prélèvement actif, en situation réelle de travail.

EDDY LANGLOIS, ERIC PELLETIER, INRS, département Métrologie des polluants

Méthodes de prélèvements existantes

Les méthodes de prélèvement des gaz et vapeurs par voie passive présentent de nombreux avantages pour l'évaluation de l'exposition des travailleurs. Elles sont simples à mettre en œuvre, peu coûteuses et ne nécessitent pas de pompes individuelles, qui sont des matériels relativement complexes et sensibles. En dépit de ces avantages, elles restent sous-utilisées dans le domaine de la santé au travail alors que ce sont les méthodes de référence pour la mesure de la qualité de l'air intérieur. La consultation des bases de données de mesures d'exposition Colchic et Scola met en évidence des pratiques différentes dans les laboratoires des Carsat et dans les laboratoires en charge du contrôle réglementaire des expositions professionnelles (Cf. Tableau 1). En effet, sur la période 2014-2019, les Carsat ont fourni 29 514 résultats de mesure qui ont été comparés à une valeur limite dont 6 868 ont été obtenus par prélèvement passif. Ce qui représente près de 19% des résultats. Dans le même temps, les

laboratoires en charge du contrôle réglementaire qui doivent utiliser des méthodes validées selon des référentiels précis définis par le Cofrac, ont fourni 158 456 résultats dont seulement 710 par prélèvement passif, soit 0,45%.

L'évaluation des expositions sur des courtes durées pour une comparaison aux Valeurs limites d'exposition court terme (VLCT) est probablement la situation dans laquelle la technique de prélèvement passif présente le plus d'avantages par rapport aux méthodes conventionnelles de prélèvement actif à l'aide de pompes. En détaillant les résultats des bases de données, le pourcentage de résultats de prélèvements court terme réalisés par voie passive chute à 8,6% pour les Carsat (180 prélèvements en passif pour 1925 en actif) et à 0,19% pour les laboratoires en charge du contrôle réglementaire (86 résultats en passif contre 45 992 en actif). Ces résultats illustrent le manque de confiance des laboratoires envers les techniques de prélèvement passif, surtout dans le cas des contrôles réglementaires.

PRÉLÈVEMENTS		BASE COLCHIC (LABORATOIRES CARSAT)		BASE SCOLA (LABORATOIRES ACCRÉDITÉS, CONTRÔLE RÉGLEMENTAIRE)	
Totaux	Actifs	36 382	29 514 (81,12%)	159 166	158 456 (99,55%)
	Passifs		6 868 (18,82%)		710 (0,44%)
Long terme	Actifs	34 277	27 589 (80,49%)	113 088	112 464 (99,44%)
	Passifs		6 688 (19,51%)		624 (0,55%)
Court terme	Actifs	2 105	1 925 (91,45%)	46 078	45 992 (99,81%)
	Passifs		180 (8,55%)		86 (0,19%)

↑ TABLEAU 1 Extraction des données de mesures d'exposition en vue d'une comparaison à une valeur limite dans les bases Colchic et Scola sur la période 2014-2019.

RÉSUMÉ

La consultation des bases de données de mesures d'exposition Colchic et Scola¹ met en évidence l'utilisation de techniques de prélèvement différentes dans le cadre de la surveillance des expositions professionnelles à des polluants organiques. Les laboratoires en charge du contrôle réglementaire de la qualité de l'air dans les atmosphères de travail utilisent principalement des méthodes de prélèvement actif, à l'aide de pompes. Malgré des avantages

de coût et de facilité de mise en œuvre, le prélèvement passif des polluants est une technique moins répandue, estimée moins fiable que les techniques conventionnelles de prélèvement actif. L'INRS a mené une étude de terrain afin d'évaluer précisément les performances du prélèvement passif en situation réelle de travail par rapport aux performances du prélèvement actif sur pompe. Réalisés dans des secteurs industriels mettant en œuvre des agents chimiques possédant

des valeurs limites d'exposition professionnelles sur le long terme mais également le court terme, les travaux ont concerné sept dispositifs de prélèvement passif, testés lors de neuf interventions dans des entreprises. L'article détaille les données recueillies, qui indiquent que les techniques de prélèvement passif restent performantes pour évaluer l'exposition aux polluants organiques volatils sur de courtes durées, aussi bien que sur des durées longues.

Performance of passive sampling for volatile organic pollutants

Consultation of the exposure measurement databases Colchic and Scola highlights the use of different sampling techniques within the framework of the surveillance of occupational exposure to organic pollutants. Laboratories in charge of the regulatory control of air quality in the workplace mainly use active sampling with pumps. Despite the cost advantages

and its easy implementation, passive pollutant sampling is a less employed technique, considered to be less reliable than conventional active sampling techniques. INRS conducted a field study to specifically evaluate the performance of passive sampling in real work situations compared to active pump sampling performance. Done in industrial sectors using chemicals that have long-term

and also short-term occupational exposure limit values, the work concerned seven passive sampling devices tested during nine operations in businesses. The article describes the data collected, which indicate that passive sampling techniques are effective for assessing exposure to volatile organic pollutants over short durations as well as over long durations.

Il est vrai que si de nombreuses études se sont attachées par le passé à démontrer l'efficacité du prélèvement passif pour les prélèvements de longue durée en laboratoire ou en entreprises, très peu d'études se sont intéressées aux prélèvements de durées courtes. Et même si les méthodes de prélèvement passif proposées dans la base de données MétroPol² sont validées selon un protocole qui tient compte d'une durée de prélèvement comprise entre 15 minutes et 8 heures, la confiance des laboratoires en ces techniques de prélèvement passif demeure relativement limitée.

Étude des performances du prélèvement passif

L'INRS a donc mené une étude de terrain pour évaluer les performances du prélèvement passif en situation réelle de travail. Cette étude a été réalisée dans des secteurs industriels mettant en œuvre des agents chimiques possédant des valeurs limites d'exposition professionnelles sur le long terme mais également et surtout sur le court terme. Sept dispositifs de prélèvement passif commerciaux ont ainsi été utilisés lors de neuf interventions dans des entreprises pour mesurer l'exposition de 49 travailleurs à treize substances différentes. Pour chaque tâche exposante suivie, des prélèvements actifs





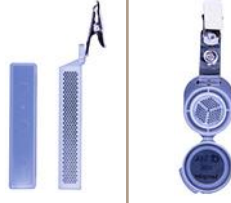

et passifs ont été réalisés de manière totalement simultanée afin de comparer les résultats.

Les sept dispositifs de prélèvement passif utilisés dans cette étude sont présentés dans le *Tableau 2* avec leurs principales caractéristiques physiques et géométriques. Ils sont commercialisés et disponibles en France, à l'exception des deux badges TraceAir, disponibles uniquement aux États-Unis. Les prix indiqués sont les prix unitaires au moment de l'étude. Les neuf entreprises, leurs activités, les postes suivis et les substances qui ont fait l'objet d'une quantification sont présentés dans le *Tableau 3* et le *Tableau 4*.

La méthodologie utilisée lors des interventions est la suivante: les opérateurs sont équipés de dispositifs de prélèvement actifs et passifs qui prélèvent l'air de manière parfaitement simultanée pour les évaluations à court terme et à long terme. En début de poste, ils sont équipés, d'un côté, d'un dispositif de prélèvement actif et de deux dispositifs de prélèvements passifs qui servent à l'évaluation de l'exposition sur le long terme, puis chaque fois qu'ils réalisent une tâche exposante, ils sont équipés de l'autre côté d'un autre dispositif de prélèvement actif et de deux dispositifs de prélèvement passif pour une durée de 15 minutes (*Cf. Photographie 1*). Si la



→ TABLEAU 2
Principales caractéristiques des huit dispositifs de prélèvement passifs utilisés dans l'étude.

								
Marque	3M	TECORA	Dräger	SKC		Trace Air		Perkin Elmer
Modèle	3500	Gabie 1 et 2	Orsa 5	525 001	525 002	OV 521	OV 566	Désorption thermique
Support adsorbant	Bande de charbon actif tissé	Charbon actif	Charbon actif	Anasorb 747	Charbon actif	Bande de charbon actif tissé		Tenax
Surface de diffusion (cm²)	7,8 7,31	7,07	0,8 0,88	0,75		5,36	0,59	0.193
Longueur de diffusion (mm)	9,56 ²	7	5	1,52		3,495	3,01	15
U_{toluène} (cm³.min)	31,4	36,6	5,72	14,5	14,89	66,2	9,48	0,44
τ_{relax (toluène)} (s)	1,4	0,8	0,4	0,05	0,05	0,2	0,1	4,0
Rapport S/L	8,54	10,1	1,6	4,9	4,9	15,05	2,0	0,1
Vitesse minimale	0,13		0,01			0,5		
Prix unitaire (€ TTC)	37	20	30	14	14	16,5	13,8	102 (réutilisable 100 fois)

tâche dure moins de 15 minutes, les dispositifs sont conservés 15 minutes par les opérateurs, si la durée de la tâche est supérieure à 15 minutes, les dispositifs sont changés après 15 minutes. Ils sont également équipés, lorsque cela est possible, d'un détecteur à photo-ionisation (ou PID) qui donne la concentration globale en composés volatils photo-ionisables en temps réel. L'horloge interne des détecteurs a été synchronisée avec les montres et chronomètres utilisés pour réaliser les prélèvements individuels, ce qui permet de valider *a posteriori* le choix des périodes

de prélèvement. La *Figure 1* permet de visualiser un profil d'exposition durant quelques heures au poste de travail, ainsi que les périodes de prélèvement sur ce poste: les rectangles verts matérialisent les prélèvements court terme de 15 minutes et le rectangle rouge, le prélèvement long terme. Au total, 45 prélèvements long terme et 238 prélèvements court terme ont été réalisés, permettant de mesurer une ou plusieurs substances par prélèvement, générant 329 paires de comparaison actif/passif pour le long terme et 2831 paires de comparaison pour

TABLEAU 3 →
Activités principales des entreprises visitées et tâches exposantes suivies lors des interventions.

ENTREPRISE	ACTIVITÉ PRINCIPALE	POSTES SUIVIS
1	Fabrication de roues pour l'automobile	Opérateurs cabines de laquage
2	Impression de journaux	Opérateurs rotatives et conditionnement
3	Fabrication de peinture pour l'aéronautique	Fabrication, conditionnement et nettoyage
4	Conception et fabrication d'article de sport	Concepteurs
5	Traitement de surface pour l'aéronautique	Préparation des supports, analyses physiques, application peinture et contrôle qualité
6	Laboratoire de prothèse dentaire	Moulages et fabrication de prothèses
7	Fabrication d'éponges synthétiques	Fabrication de la viscose
8	Fabrication de résines pour la stratification du polyester	Préparateur résine et applicateur
9	Fabrication de peintures, vernis et laques	Développement, fabrication, conditionnement et nettoyage

ENTREPRISE	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MEK	✓	✓	✓	✓					✓
MIBK				✓					
Toluène	✓	✓	✓	✓	✓				✓
Xylènes	✓		✓	✓	✓				✓
Ethylbenzène			✓	✓					✓
Triméthyle benzène				✓					✓
Acétate de n-butyle	✓	✓	✓	✓	✓				✓
Acétate de méthoxypropyle									✓
Perchloroéthylène					✓				
Méthacrylate de méthyle				✓		✓		✓	✓
Acétone					✓			✓	✓
Styrène								✓	
CS2							✓		

← TABLEAU 4
Liste des substances mesurées dans les différentes entreprises visitées.

le court terme. Les prélèvements ont été analysés de manière différée au laboratoire en appliquant les protocoles des méthodes MétroPol et les modes opératoires donnés par les fournisseurs de dispositifs. Il s'agit le plus souvent d'une désorption au solvant suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse, à l'exception du badge Perkin Elmer, qui est désorbé thermiquement puis analysé en ligne.

Résultats des mesures effectuées

Les résultats des mesures sont présentés dans un graphique qui permet de visualiser la concordance entre les deux types de techniques, active et passive (Cf. Figure 2). Sur l'axe des abscisses est reportée la valeur de la concentration atmosphérique mesurée par prélèvement actif standardisé par la valeur limite, il s'agit de la VLEP-8 heures pour un prélèvement long terme et de la VLCT-15 min pour un prélèvement court terme. Sur l'axe des ordonnées est reportée la valeur de la concentration atmosphérique mesurée par prélèvement passif également standardisée par la valeur limite. Lorsqu'une mesure d'exposition donne exactement le même résultat par les deux techniques, le point se trouve sur la médiatrice du graphique, matérialisée par une droite en trait continu rouge. Pour chaque prélèvement, l'exigence d'incertitude imposée par la norme NF EN 482 est de 30% pour la gamme [0,1 VL - VL], la médiatrice est donc à encadrer par un carré de 30% de côté, soit une demi-diagonale égale à $30\%/2\sqrt{2}$. L'enveloppe de correspondance entre les prélèvements actifs et passifs est donc matérialisée par deux droites en pointillés rouges qui indiquent la limite extérieure des carrés d'incertitude. Un point à l'intérieur de l'enveloppe est un point pour lequel les prélèvements actif et passif donnent un résultat



← PHOTOGRAPHIE 1
Équipement d'un travailleur lors de la réalisation d'une tâche exposante.

- a** Dispositifs de prélèvement passif pour le court terme (15 min)
- b** Dispositif de prélèvement actif pour le court terme (15 min)
- c** Dispositifs de prélèvement passif pour le long terme (8 heures)
- d** Dispositif de prélèvement actif pour le long terme (8 heures)
- e** Appareil à lecture directe pour le suivi du profil de concentration



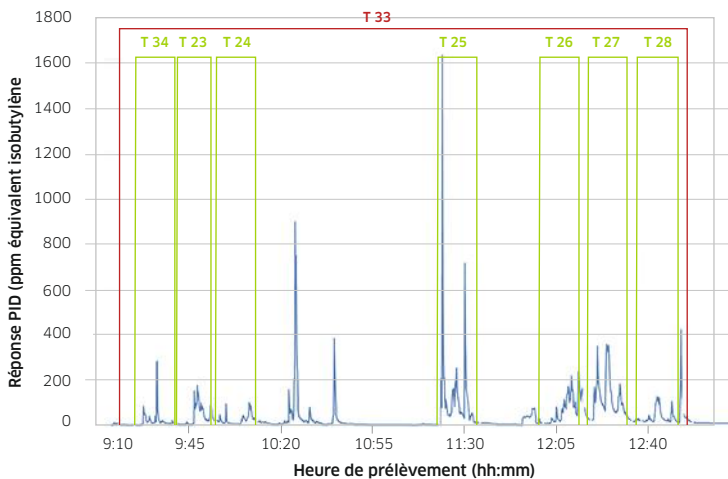


FIGURE 1 ↑
Exemple de visualisation des périodes de prélèvement sur le suivi en temps réel de la concentration.

équivalent à l'incertitude près et à l'extérieur de l'enveloppe, les résultats sont considérés discordants. Dans ce graphique, les deux zones hachurées en bleu sont des zones particulièrement sensibles, elles matérialisent les endroits dans lesquels se trouve un point pour lequel le diagnostic de dépassement de la valeur limite est différent en fonction de la technique utilisée. C'est-à-dire que la valeur obtenue par un type de prélèvement permettrait de conclure à un non dépassement de la VLEP et la valeur obtenue par l'autre type de prélèvement conduirait à un diagnostic de dépassement de la VLEP. Dans la première zone hachurée au-dessus de la VLEP, l'erreur de diagnostic aura un impact réduit en termes de conclusions d'intervention et de prévention, car l'ordre de grandeur de la concentration étant identique avec les deux méthodes, le résultat impliquera le déploiement d'une action de prévention. Dans la seconde zone hachurée, au-dessus du dixième de la VLEP, l'impact sera plus important sur la conclusion de l'intervention et les suites à donner en termes de prévention. Enfin, dans les Figures 3 et 4, les résultats sont différenciés par

type de badge, chaque badge étant représenté par une couleur différente indiquée dans la légende.

Les résultats des prélèvements long terme sont présentés en Figure 3. La plupart des résultats se situent en dessous du dixième de la VLEP et quelques prélèvements se trouvent entre le dixième de VLEP et la VLEP. Dans cette gamme de concentration d'intérêt, sept points sont en dehors de l'enveloppe ou bien dans la zone critique de diagnostic contradictoire, ce qui représente 2% des mesures. Pour les concentrations inférieures au dixième de la VLEP, il y a un peu plus de points hors de la zone de concordance, ces écarts peuvent s'expliquer par les faibles quantités de produit dosées à ces concentrations. Par ailleurs, la répartition de ces points se fait de manière aléatoire dans la zone hachurée, il n'y a pas de tendance à la surestimation ou à la sous-estimation systématique de l'une des techniques par rapport à l'autre. Ces écarts, finalement assez faibles, semblent correspondre à l'extrême variabilité spatiale de l'exposition sur l'opérateur dans le cas des expositions sous forme de pics de concentration. Globalement, la correspondance entre les deux techniques reste très bonne, proche de 98%.

Les résultats des prélèvements de courte durée sont présentés dans la Figure 4. Pour ces prélèvements, la tendance générale est également très bonne, la grande majorité des mesures se situe dans l'enveloppe de concordance des résultats, surtout dans la zone d'intérêt entre 0,1 VLCT et VLCT. Les points hors de l'enveloppe ou dans la zone de diagnostic contradictoire sont au nombre de 37 sur 2831 comparaisons, soit un taux de 1,3%, ce qui est meilleur que pour le prélèvement long terme.

Dans le domaine des faibles concentrations, une forte tendance à la surestimation de la technique de prélèvement passif a été observée lors des deux premières interventions. Une étude détaillée de ces prélèvements a montré que cette surestimation était liée à un mauvais conditionnement des badges après prélèvement. En effet, les badges après exposition, ont été stockés dans des boîtes hermétiques au poste de travail. L'ouverture de ces boîtes au poste de travail implique l'enfermement de l'air pollué à l'intérieur de la boîte. Ainsi, la diffusion à la surface du badge peut se poursuivre tout le temps du stockage et conduire à un résultat surestimé. La quantité d'air enfermée dans les boîtes reste faible, ce qui explique un impact plus important aux faibles concentrations et plus réduit, voire nul, aux concentrations élevées et pour les longues durées de prélèvement. Lors des interventions suivantes, la stratégie de stockage a été modifiée et les badges ont été rebouchés individuellement et extraits immédiatement de la zone de travail. Cette adaptation a permis de réduire totalement ces surévaluations.

L'analyse détaillée par badge ne montre pas de différence significative entre les différents modèles.

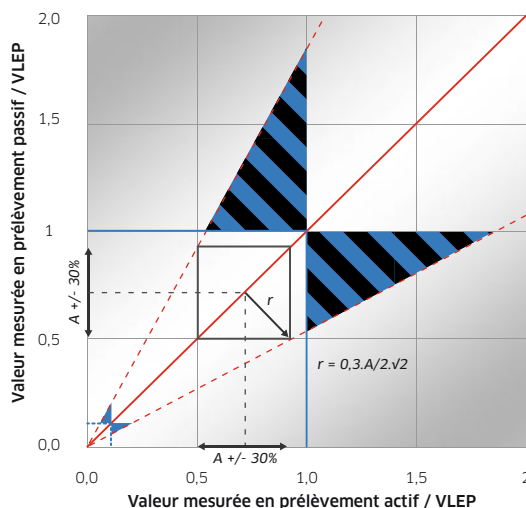
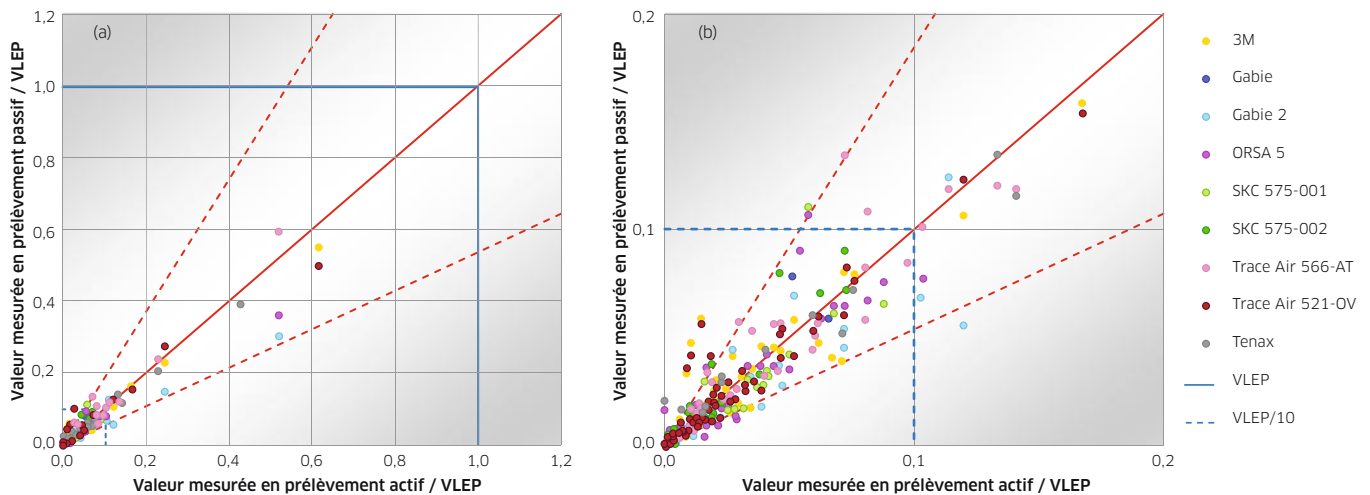


FIGURE 2 →
Masque de présentation des résultats de comparaison entre les prélèvements actifs et passifs.



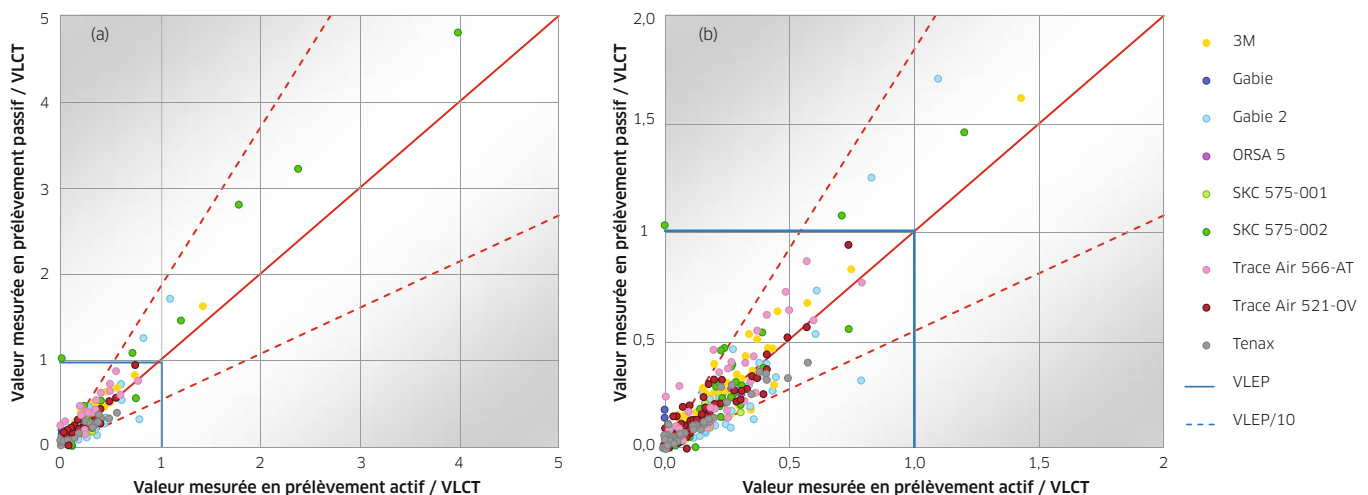
↑ **FIGURE 3**
(a) Comparaison des résultats obtenus par prélèvements actifs et passif long terme et (b): agrandissement de la zone des faibles concentrations.

Du point de vue des performances, tous offrent une précision compatible avec une utilisation en routine pour l'évaluation des expositions professionnelles aux agents chimiques organiques. Le seul prérequis pour cela est l'existence d'une valeur de débit de prélèvement qui permet de relier la quantité de polluant présente sur le badge à la concentration atmosphérique. Du point de vue pratique, certains dispositifs sont mieux adaptés au prélèvement de court terme dans le sens où ils peuvent être ouverts et refermés rapidement par un capuchon étanche fourni avec le badge: il s'agit des badges SKC, TraceAir et Perkin Elmer. Pour les autres badges: 3M, Gabie et Orsa, il est possible d'adapter un système de capuchon pour bloquer la diffusion avant et après prélèvement, mais il convient de ne pas stocker directement les badges dans leurs boîtes ou flacons si ces derniers ont été ouverts dans l'atmosphère de travail.

Les dispositifs de prélèvement passif sont sensibles aux projections de liquides. Dans le cas d'activité impliquant des risques de projection, il faudra privilégier les badges avec de faibles surfaces de diffusion: SKC, Traceair 566 ou Perkin Elmer ou utiliser

des badges dont les parois sont exposées de manière latérale et non frontale: Orsa 5 ou TraceAir 521. Le traitement avant analyse est également assez différent selon les différents types de badges. Pour le badge Gabie 2, le flacon de charbon actif qui constituait un inconvénient pour le prélèvement, constitue un avantage pour le traitement, puisque la désorption peut être réalisée directement dans le flacon. Les badges 3M et SKC 575 (001 et 002) offrent la possibilité de désorber le support adsorbant directement dans la carcasse du badge. Cependant, les essais réalisés en laboratoire avec le sulfure de carbone se sont avérés complexes à mettre en œuvre, voire impossibles. Les badges 3M, TraceAir 521 et 566 utilisent un support de charbon actif sous forme de tampon tissé beaucoup plus pratique à manipuler que le charbon actif granulaire présent dans les badges Gabie, SKC et Orsa5. Enfin, les tubes Perkin Elmer ne nécessitent aucun traitement pour l'analyse, puisqu'ils sont désorbés thermiquement et analysés en ligne, ce qui représente un véritable atout pour ces badges, qui ne nécessitent pas de solvant et qui sont réutilisables.

↓ **FIGURE 4**
(a) Comparaison des résultats obtenus par prélèvements actifs et passif court terme et (b): agrandissement de la zone des faibles concentrations.





© Serge Morillon/INRS

Les fabricants garantissent, selon le support utilisé, de 100 à 300 cycles thermiques pour un support. En termes de sensibilité, tous les badges ont des performances suffisantes. Le prélèvement à court terme implique de faibles quantités de substances prélevées. Mais, même avec les badges présentant les plus faibles débits de prélèvement, donc les plus faibles quantités de polluant piégé, les limites de quantification ont toujours été inférieures au dixième de la VLCT, quelle que soit la substance étudiée. Sur ce point, c'est encore le badge thermodesorbable qui présente les meilleures performances car, en dépit de débits de prélèvement extrêmement faibles comparés aux autres badges, la sensibilité est bien meilleure du fait de l'absence de dilution dans un solvant.

Conclusion et perspectives

En conclusion de cette étude, il faut retenir que les prélèvements passifs sont performants pour l'évaluation de l'exposition aux polluants organiques volatils sur des courtes durées aussi bien que sur des longues durées. Les prérequis à l'utilisation d'un badge sont l'existence d'une valeur de débit de prélèvement pour la ou les substances ciblées et l'absence de risque de projections liquides sur les badges. Les méthodes de prélèvement passif proposées dans la base de données MétroPol sont validées selon les mêmes critères d'exigence que les méthodes de prélèvement actif, ce qui signifie qu'elles peuvent être utilisées pour le contrôle réglementaire au même titre que les méthodes en mode actif.

Il est d'ailleurs à noter que certains points de mesure ont été exclus des paires de comparaison en raison de dysfonctionnements de pompes ou de cas avérés de tube déconnecté entre la pompe et le tube. Dans ces cas, les deux prélèvements passifs ont fourni des résultats comparables qui ne pouvaient pas être corrélés aux prélèvements actifs correspondants qui ont été écartés. C'est un élément qui montre que le prélèvement passif présente un avantage important sur le prélèvement actif dépendant du bon fonctionnement des pompes.

Il faut également retenir que la mise en œuvre du prélèvement passif pour l'évaluation de l'exposition court terme nécessite une adaptation de la préparation et de la conservation des dispositifs de prélèvement pour prévenir toute source de pollution provenant de l'atmosphère de travail. ●

1. Colchic: Créée en 1986 à la demande de la Cnam la base de données Colchic centralise l'ensemble des mesures d'exposition effectuées par les laboratoires interrégionaux de chimie des Carsat/Cramif et par l'INRS dans un objectif de prévention. Des extraits de la base, commentés par les experts de l'INRS sont régulièrement publiés dans cette même revue. En savoir plus: www.hst.fr - Scola: Déployée en 2007 à la demande de la Direction Générale du travail (DGT), la base Scola a été développée par l'INRS pour enregistrer les données recueillies par les organismes accrédités dans le cadre de la réglementation française.

2. MétroPol est le recueil des méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle validées par l'INRS, pour le prélèvement et l'analyse d'agents chimiques et biologiques déposés sur les surfaces ou présents dans l'air et dans certains matériaux. En savoir plus: www.inrs.fr/Metropol.

3. Norme NF EN 482: Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques. Accessible auprès de l'Afnor.