



HAL
open science

Exposition cutanée aux produits chimiques et choix d'une protection individuelle adaptée : application à huit professions

Sophie Koch Millet

► To cite this version:

Sophie Koch Millet. Exposition cutanée aux produits chimiques et choix d'une protection individuelle adaptée : application à huit professions. Médecine humaine et pathologie. 1997. dumas-00833160

HAL Id: dumas-00833160

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-00833160v1>

Submitted on 12 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il n'a pas été réévalué depuis la date de soutenance.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact au SICD1 de Grenoble : **thesebum@ujf-grenoble.fr**

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



D 115 018957 6

2^e exemplaire

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE

Année 1997

N° D'ORDRE

5041

**EXPOSITION CUTANEE AUX PRODUITS CHIMIQUES ET CHOIX
D'UNE PROTECTION INDIVIDUELLE ADAPTEE :
APPLICATION A HUIT PROFESSIONS**

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DOCTORAT EN

MEDECINE

DIPLOME D'ETAT

Sophie KOCH épouse MILLET

née le 04 décembre 1970 à Les Andelys

Thèse soutenue publiquement le 02 Septembre 1997 à 18 heures
devant le jury composé de :

Monsieur le Professeur J.M. MALLION

Président du Jury

Monsieur le Professeur R. DE GAUDEMARIS

Monsieur le Professeur J.C. BEANI

Madame le Docteur A. MAITRE

Madame le Docteur N. PELISSIER

**UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE**

Année 1997

N° D'ORDRE

**EXPOSITION CUTANEE AUX PRODUITS CHIMIQUES ET CHOIX
D'UNE PROTECTION INDIVIDUELLE ADAPTEE :
APPLICATION A HUIT PROFESSIONS**

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DOCTORAT EN

MEDECINE

DIPLOME D'ETAT

Sophie KOCH épouse MILLET

née le 04 décembre 1970 à Les Andelys

Thèse soutenue publiquement le 02 Septembre 1997 à 18 heures
devant le jury composé de :

Monsieur le Professeur J.M. MALLION

Président du Jury

Monsieur le Professeur R. DE GAUDEMARIS

Monsieur le Professeur J.C. BEANI

Madame le Docteur A. MAITRE

Madame le Docteur N. PELISSIER

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE

Domaine de la Merci 38700 LA TRONCHE

Doyen de la Faculté
Vice-Doyen
Assesseurs

M. le Professeur J. L. DEBRU
M. le Professeur A. HADJIAN
M. le Professeur B. RAPHAEL
M. le Professeur J.P. ROMANET
M. le Professeur B. SELE

PROFESSEURS DES UNIVERSITES - PRATICIENS HOSPITALIERS

MM.			HOSTEIN	Jean	Hépto-Gastro-Entérol.
AMBLARD	Pierre	Dermato. Vénérologie	JUVIN	Robert	Rhumatologie
AMBROISE-THOMAS	Pierre	Parasitologie et Mycol.	JALBERT	Pierre	Génétique.
BACONNIER	Pierre	Biostatistiques et	KOLODIE	Lucien	Hématologie
		Informatique Méd.	LE BAS	François	Biophys. et Trait. de l'Image.
BACHELOT	Ivan	Endocrinologie et	LEBEAU	Jacques	Stomat. et Chirurgie Maxillo-Faciale
		Maladies Métaboliques			
BARGE	Michel	Neurochirurgie	LEROUX	Dominique	Génétique
BARRET	Luc	Médecine Légale	LETOUBLON	Christian	Chirurgie Générale
BAUDAIN	Philippe	Radiologie et Imag. Méd.	LEVERVE	Xavier	Thérapeutique
BEANI	J.-Claude	Dermatologie, Vénérologie	LUNARDI	Joël	Biochimie et Bio. Molécul.
BENABID	Al.-Louis	Biophys. et Trait. de l'image	MACHECOURT	Jacques	Cardio. et Maladie Vascul.
BENSA	J. Claude	Immunologie	MAGNE	Jean-Luc	Chir. Vasculaire
BERNARD	Pierre	Gynéco et Obstétrique	MALLION	J. Michel	Méd. du Trav. et Risques Prof.
BESSARD	Germain	Pharma. Fondamentale	MASSOT	Christian	Médecine Interne
BLIN	Dominique	Chir. Thor. et Cardio Vascul.	MERLOZ	Philippe	Chir. Ortho. et Traumatol.
BOLLA	Michel	Radiothérapie	MOREL	Françoise	Bioch. et Biol. Moléculaire
BOST	Michel	Pédiatrie	MICOUD	Max	Maladies Infect. et Trop.
BOUCHARLAT	Jacques	Psychiatrie d'adultes	MOUILLON	Michel	Ophthalmologie
BRAMBILLA	Christian	Pneumologie	MOUSSEAU	Mireille	Cancérologie
BRAMBILLA	Elisabeth	Anatomie et Cyto. Pathol.	MOUTET	François	Chir. Plast. Reconst. et Esth.
BRICHON	P.Yves	Chir. Thor. et Cardio. Vasc.	PASQUIER	Basile	Anat. et Cyto. Patho
CARPENTIER	Patrick	Méd. Interne	PASSAGIA	J.-Guy	Anatomie.
CHAMBAZ	Edmond	Biologie Cellulaire	PAYEN de LA		
CHARACHON	Robert	O.R.L.	GARANDERIE	J. François	Anesthésiologie
CHIROSSSEL	J. Paul	Anatomie	PELLAT	Jacques	Neurologie
CINQUIN	Philippe	Biostatistique et Inf. Méd.	PERRET	Jean	Neurologie
COLOMB	Maurice	Immunologie	PISON	Christophe	Pneumologie
COMET	Michel	Biophys. et Trait. de l'image	PHELIP	Xavier	Rhumatologie
CORDONNIER	Daniel	Néphrologie	POLLAK	Pierre	Pharmacologie
COULOMB	Max	Radiologie et Imagerie Méd.	RACINET	Claude	Gynécologie-Obstétrique
CROUZET	Guy	Radiologie et Imagerie Méd.	RAMBAUD	Pierre	Pédiatrie
DEBRU	Jean-Luc	Médecine Interne	RAMBEAUD	J. Jacques	Urologie
DE GAUDEMARIS	Régis	Méd. du Trav. et des risques professionnels.	RAPHAEL	Bernard	Stomato. et Chirurgie Maxillo-faciale
		Biostatistique et Inf. Méd.	REYT	Emile	O.R.L.
DEMONGEOT	Jacques	Cardio. et Malad. Vascul.	ROMANET	J. Paul	Ophthalmologie
DENIS	Bernard	Chirurgie Générale	SARAGAGLIA	Dominique	Chir. Orthopédique et Traumatologique
DUPRE	Alain	Chirurgie Infantile			Chirurgie Générale
DYON	J. François	Physiologie	SARRAZIN	Roger	Cancérologie
ETERRADOSSI	Jacqueline	Bioph. et Trait. Image	SCHAERER	René	Histo. embryo. cytogénét.
FAGRET	Daniel	Anatomie	SEIGNEURIN	Daniel	Reproduction
FAURE	Claude	Cancerologie CLB Lyon			Bactério-Viro - Hygiène.
FAVROT	Marie C.	Physiologie	SEIGNEURIN	J. Marie	Biologie du Développement et de la Reproduction
FEUERSTEIN	Claude	Hépto-Gastro-Entéro.	SELE	Bernard	Hématologie et Transfusion
FOURNET	Jacques	Médecine. Interne			Maladies Infect. et Trop.
FRANCO	Alain	Pédiatrie	SOTTO	J. Jacques	Néphrologie
GARNIER	Philippe	Anesthé. et Réa. Chir.	STAHL	J. Paul	Radiothérapie
GIRARDET	Pierre	Parasitologie et Mycologie	VIALTEL	Paul	Hépto-Gastro-Entérol.
GOULLIER	Andrée	Chirurgie Vasculaire	VROUSOS	Constantin	
GUIDICELLI	Henri	Réanimation Médicale	ZARSKI	J. Pierre	
GUIGNIER	Michel	Biochimie et biol. Mol.			
HADJIAN	A.-Jean	Nutrition			
HALIMI	Serge	Neurologie			
HOMMEL	Marc				

A Monsieur le Professeur MALLION

Nous le remercions de nous faire l'honneur de présider ce jury.
Nous lui exprimons notre sincère gratitude et l'assurons de notre profond respect.

A Monsieur le Professeur DE GAUDEMARIS

Nous avons eu l'honneur de partager sa passion et de bénéficier de ses compétences en épidémiologie et en statistiques.
Nous le remercions pour sa grande disponibilité et la formation dont il nous a fait profiter.
Qu'il soit assuré de notre sincère reconnaissance.

A Monsieur le Professeur BEANI

Nous lui savons gré de l'honneur qu'il nous accorde en acceptant de faire partie de ce jury.
L'intérêt que nous avons eu à travailler dans son service durant notre internat fut doublé d'un réel plaisir.
Qu'il trouve ici le témoignage de notre sincère gratitude.

A Madame le Docteur MAITRE

Nous la remercions d'avoir consacré de son temps et de nous avoir fait profiter de ses connaissances pour la réalisation de ce travail.
Son esprit de synthèse et sa rigueur nous serviront de modèle dans notre avenir professionnel.

A Madame le Docteur PELISSIER

Ta gentillesse et ton enthousiasme font que travailler avec toi fut un grand plaisir.
Trouve ici l'expression de ma sincère amitié.

Je remercie également :

- Le Docteur **Alain Perdrix**, pour m'avoir fait découvrir la médecine du travail au travers de ses qualités professionnelles.

- **Sylvette**, pour son aide dans la recherche documentaire

- **Erick**, pour les conseils avisés qu'il a pu me donner lors de la réalisation de ce travail

A mes parents, pour le soutien qu'ils m'ont apporté durant toutes ses années d'études. Qu'ils soient assurés de tout mon amour

A Pascal, pour nos souvenirs, notre vie ensemble et nos projets

A notre bébé à venir, qui m'a accompagné tout au long de la fin de ce travail

A Frédéric, mon « petit » frère

A ma famille

A mes amis et à tous ceux qui m'ont aidé durant cet internat, et plus particulièrement :

- **Marie-Anne et Pascal, Dorothee et Catherine**, pour leur soutien moral, et grâce à qui ces années se sont passées dans la bonne humeur.
- **Mourad**, pour être redescendu du Mont-Blanc...
- **Joce et Isabelle** pour leur gentillesse et leur disponibilité.
- **Lynda et Jean-Louis** qui ont guidé mes premiers pas en informatique.

INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

En milieu professionnel, la peau est exposée à diverses agressions : chimiques, microbiologiques, mécaniques, et thermiques. Celles-ci entraînent fréquemment des pathologies cutanées et/ou systémiques. En effet, les dermatoses professionnelles représentent 20% des maladies professionnelles relevant du régime général de la sécurité sociale et des cas d'intoxications dues à la pénétration percutanée de produits toxiques sont régulièrement cités dans la littérature.

Alors que l'on s'est longtemps intéressé uniquement à l'absorption pulmonaire des substances chimiques, les connaissances portant d'une part sur les mécanismes et les méthodes d'évaluation de l'absorption percutanée et d'autre part sur les principales familles chimiques ayant une toxicité par voie cutanée, sont encore incomplètes.

L'objectif de ce travail est de répondre de façon pratique à une demande croissante d'informations concernant la protection cutanée individuelle recommandée en fonction de l'exposition à des risques chimiques spécifiques d'une profession.

Ce travail comprend trois parties :

- La première décrit les mécanismes physiopathologiques et les méthodes d'évaluation de l'absorption cutanée de différentes substances chimiques (principalement solvants, acides, et bases) mais aussi leurs effets loco-régionaux et systémiques après exposition cutanée.

- La seconde aborde les différents moyens de protection individuelle actuellement utilisés (gants de protection, crèmes barrières). Le choix d'un gant de protection adapté aux risques n'est pas toujours facile car les données disponibles sont souvent partielles et parfois contradictoires. Nous proposons une stratégie de choix de gant de protection approprié et notamment, à partir d'une revue de la littérature, un tableau synoptique permettant de choisir le gant de protection le plus approprié au produit chimique utilisé.

- La troisième partie étudie huit professions particulièrement exposées au risque chimique par voie cutanée et parmi les plus couramment rencontrées dans le milieu du travail (carrossiers peintres, peintres en bâtiments, mécaniciens, imprimeurs, agents des espaces verts, employés de pressing, agents d'entretien, coiffeurs).

Pour chacune d'entre elles, nous présentons une observation effectuée dans le Service de Consultations de Pathologies Professionnelles du CHU de Grenoble. Nous rapportons une étude de poste et proposons des conseils pratiques de protection cutanée.

**EXPOSITION CUTANEE AUX
PRODUITS CHIMIQUES**

II. EXPOSITION CUTANEE AUX PRODUITS CHIMIQUES : EVALUATION ET REPERCUSSION SUR LA SANTE

II.1 LA PEAU

II.1.1 Histologie de la peau

La surface totale de la peau est importante puisqu'elle représente 2,10 m² pour un sujet de 70 kg (300 cm²/kg) et son poids correspond à 16% du poids du corps.

Elle est constituée de 3 couches distinctes : l'épiderme, le derme et l'hypoderme.

II.1.1.1 L'épiderme

L'épiderme est un épithélium malpighien kératinisé. Son épaisseur moyenne est de 0,1 mm et varie selon la région du corps : 1,4 mm sur les plantes, 0,8 mm sur les paumes, et 0,06 mm seulement au voisinage des yeux. Il est constitué de 95% de cellules épithéliales ou kératinocytes, 5% de cellules de Langerhans appartenant au système lymphoïde, de cellules mélanocytaires, et de quelques cellules de Merkel. Il ne contient aucun vaisseau.

Les cellules épithéliales sont réparties en quatre couches différenciées par leur structure histologique. La couche superficielle est appelée couche cornée, les couches plus profondes forment l'épiderme vivant.

La couche cornée est directement en contact avec l'extérieur. Son épaisseur, variable selon la région du corps, est particulièrement importante au niveau des paumes et des plantes. Elle est constituée de cellules cornées dépourvues de noyau et contenant de la kératine, protéine fibreuse de nature hydrophile, qui recouvre la peau d'une couche protectrice et qui joue un rôle important dans l'hydratation de la couche cornée.

L'épiderme vivant est constitué de :

- *la couche granuleuse* qui comporte une à quatre rangées de cellules aplaties, dont le noyau est entouré de granules noirs appelés « kératohyaline »,
- *le corps muqueux de Malpighi* ou couche filamenteuse qui comporte plusieurs assises de cellules, en mosaïque, entre lesquelles se trouvent des espaces intercellulaires,
- *la couche basale* ou assise germinative, qui n'est formée que d'une seule couche de cellules dites basales. On y trouve les mélanocytes qui synthétisent la mélanine, pigment qui protège la peau des radiations ultraviolettes.

II.1.1.2 La jonction dermo-épidermique

Souvent appelée membrane basale, elle est constituée de fibres réticuliniques en réseau et de mucopolysaccharides et est traversée par les annexes de l'épiderme. Elle assure l'adhérence et les échanges métaboliques dermo-épidermiques.

II.1.1.3 Le derme

Le derme est un tissu conjonctif de soutien parcouru par un système vasculaire très développé qui constitue le support physiologique de l'épiderme. Son épaisseur peut atteindre 4 mm. Il est composé de *fibres collagènes* principalement, de *fibres élastiques et réticuliniques* qui confèrent à la peau son élasticité et sa solidité, d'une *substance fondamentale amorphe* qui entoure les fibres et les cellules, de *vaisseaux sanguins et lymphatiques* abondants qui jouent un rôle primordial dans le transport des substances toxiques vers l'organisme, de *terminaisons nerveuses* et de *rare cellules* d'origine dermique (fibroblastes, histiocytes, et de rares mastocytes) et d'origine sanguine (lymphocytes, polynucléaires neutrophiles ou parfois éosinophiles, et plasmocytes).

II.1.1.4 L'hypoderme

C'est un tissu graisseux situé entre le derme et le tissu cellulaire sous-cutané, parcouru par des vaisseaux sanguins et lymphatiques. Il renferme les réserves énergétiques.

II.1.1.5 Les annexes

Les glandes sudoripares : encore appelées glandes de la sueur, elles sont de deux types.

Les glandes eccrines : situées sur l'ensemble du tégument, elles sont particulièrement abondantes aux paumes et aux plantes, aux aisselles, au front et sur la poitrine. Leur partie sécrétrice est située dans le derme profond et l'hypoderme, leur canal excréteur traverse le derme et l'épiderme, et débouche à la surface de la peau.

Les glandes apocrines : elles ne s'observent que dans les régions ano-génito-périnéale, inguinale, axillaire et mamelonnaire. Leur canal excréteur ne s'abouche pas directement à la surface de l'épiderme mais s'ouvre en général dans un follicule pilo-sébacé.

Les glandes sébacées : elles sont abondantes au niveau du visage mais absentes au niveau des paumes et des plantes. Elles siègent dans le derme moyen et s'abouchent dans un follicule pileux, que celui-ci contienne ou non un poil. Le plus souvent, elles sont annexées aux poils formant ainsi l'appareil pilo-sébacé. Elles sécrètent le sébum, substance lipidique qui recouvre la peau d'un film protecteur.

Les follicules pileux : le follicule pileux n'est qu'une invagination de l'épiderme refoulé dans la profondeur par les poils. Il est constitué de cellules malpighiennes homologues de celles de l'épiderme.

II.1.2 Rôles et fonctions du tissu cutané

Le tissu cutané assure de multiples rôles : fonction de protection mécanique et défense immunitaire, fonction sensorielle, mais aussi une fonction d'échanges.

II.1.2.1 Fonction de protection

Le revêtement cutané enveloppe et protège l'organisme du milieu externe. Il représente une barrière contre les agressions extérieures de natures diverses :

Les agressions chimiques : la peau diminue la pénétration de substances potentiellement toxiques à l'intérieur de l'organisme. D'un point de vue histologique, c'est la couche cornée, qui constitue la barrière la plus résistante. In vitro, la résistance de cette couche à l'absorption de substances chimiques est presque identique à celle de la peau entière. Cette propriété de barrière est due principalement à sa composition et à sa structure, mais varie beaucoup selon les caractéristiques physicochimiques de la substance chimique.

Les agressions physiques : la peau protège contre les frottements, l'abrasion, les brûlures... La mélanine joue un rôle d'écran absorbant les rayons ultraviolets.

Les agressions microbiologiques : la peau représente la première ligne de défense contre les germes pathogènes.

II.1.2.2 Défense immunitaire

Réaction non spécifique ou inflammation : en réponse à une agression chimique, physique, ou autre, l'organisme présente une réaction de défense non spécifique, nommée inflammation. Elle se déroule classiquement en plusieurs phases : une phase vasculaire (vasodilatation, hyperhémie), une phase cellulaire (extravasation de cellules, intervention des histiocytes), puis une réparation avec restitution ad integrum (les fibroblastes synthétisent les protéines structurales telles que le collagène et l'élastine) ou séquelle cicatricielle.

Réaction spécifique ou réaction immunitaire : en cas de reconnaissance spécifique d'un antigène, il se produit une réaction immunitaire spécifique. Les cellules intervenant sont les mastocytes (qui ont un rôle primordial dans la formation de l'histamine, et sont les médiateurs principaux des réactions allergiques), les lymphocytes et plasmocytes, les polynucléaires neutrophiles, les monocytes et macrophages.

II.1.2.3 Fonction sensorielle

Organe des sens le plus étendu, la peau maintient des communications permanentes entre le milieu ambiant et le corps grâce au toucher, à sa sensibilité aux modifications de températures et à la douleur.

II.1.2.4 Fonction d'échanges

a- Homéostasie

La peau n'est pas une barrière hermétique mais un lieu d'échanges permanents avec le milieu extérieur. Elle participe à l'homéostasie générale de l'organisme : elle protège contre la déshydratation, en limitant les pertes d'eau transépidermique et elle intervient dans les mécanismes de thermorégulation.

La sudation et l'évaporation de la sueur abaissent la température cutanée et la température du sang qui irrigue la peau. Inversement, la peau ralentit la baisse de la température du corps exposé au froid grâce à la vasoconstriction et aux shunts par les anastomoses artérioveineuses de la circulation cutanée.

b- Absorption cutanée

La peau est une barrière partiellement efficace, même lorsqu'elle est intacte, et de nombreuses substances la traversent en proportion variable et peuvent être nuisibles pour la santé.

La couche cornée assure en outre une fonction de stockage de certaines substances par la présence de récepteurs spécifiques à ces substances. C'est le cas en particulier pour l'hexachlorure de benzène, les pesticides, les surfactants anioniques, le nickel, etc.

L'épiderme contient (comme le poumon et surtout le foie) des enzymes de type monooxygénase du cytochrome p450. Ainsi, certaines substances peuvent être métabolisées au niveau de la peau : c'est « l'effet de premier passage ». Les conséquences sont variables : la substance peut être transformée en métabolite pénétrant plus facilement, ou en métabolite plus toxique. En effet, l'activation métabolique induit la formation de radicaux libres responsables de phénomènes de lipoperoxydation membranaires pouvant entraîner la mort de la cellule, mais aussi d'initiation de la cancérogenèse, et enfin de la formation de liaisons protéiques.

II.1.2.5 Autres fonctions

Elle synthétise la provitamine D (transformée par la lumière solaire en vitamine D, indispensable à la fixation du calcium sur l'os).

Enfin, elle permet l'identification d'un individu, non seulement par sa configuration générale, mais surtout par les dermatoglyphes (empreintes digitales).

II.2 L'ABSORPTION CUTANÉE

Jusqu'au 19^{ème} siècle, la peau était considérée comme un organe imperméable. L'évolution des connaissances a permis de rendre compte qu'elle est, en fait, une barrière sélective qui permet la diffusion de molécules.

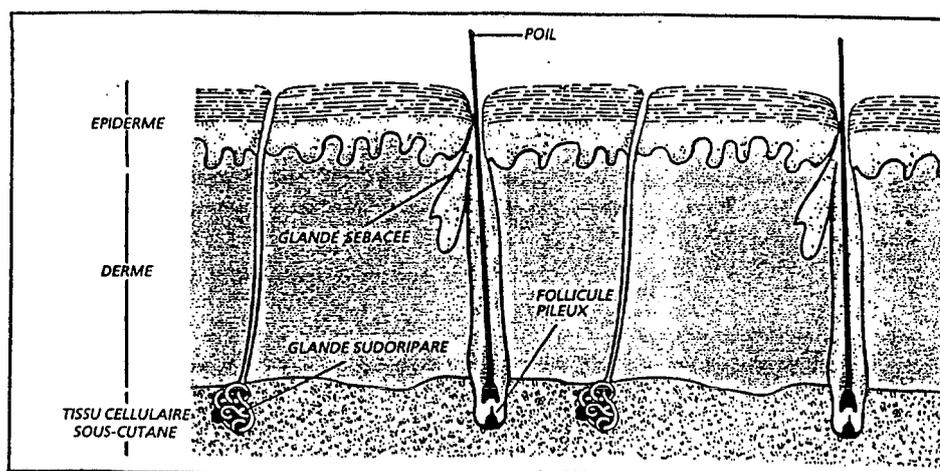
L'absorption percutanée, ou transfert d'une substance à travers la peau depuis le milieu extérieur jusqu'au sang, se fait en plusieurs étapes et résulte des phénomènes suivants :

1- Pénétration des molécules du milieu extérieur à travers la peau, par l'épiderme et par les annexes : les molécules chimiques sont absorbées à la surface de la couche cornée, diffusent à travers l'épiderme vivant, puis le derme jusqu'aux capillaires pour atteindre la circulation systémique.

2- Stockage et biotransformation cutanée : au cours de la pénétration cutanée, la substance peut être stockée et / ou subir une transformation métabolique au sein même de la peau.

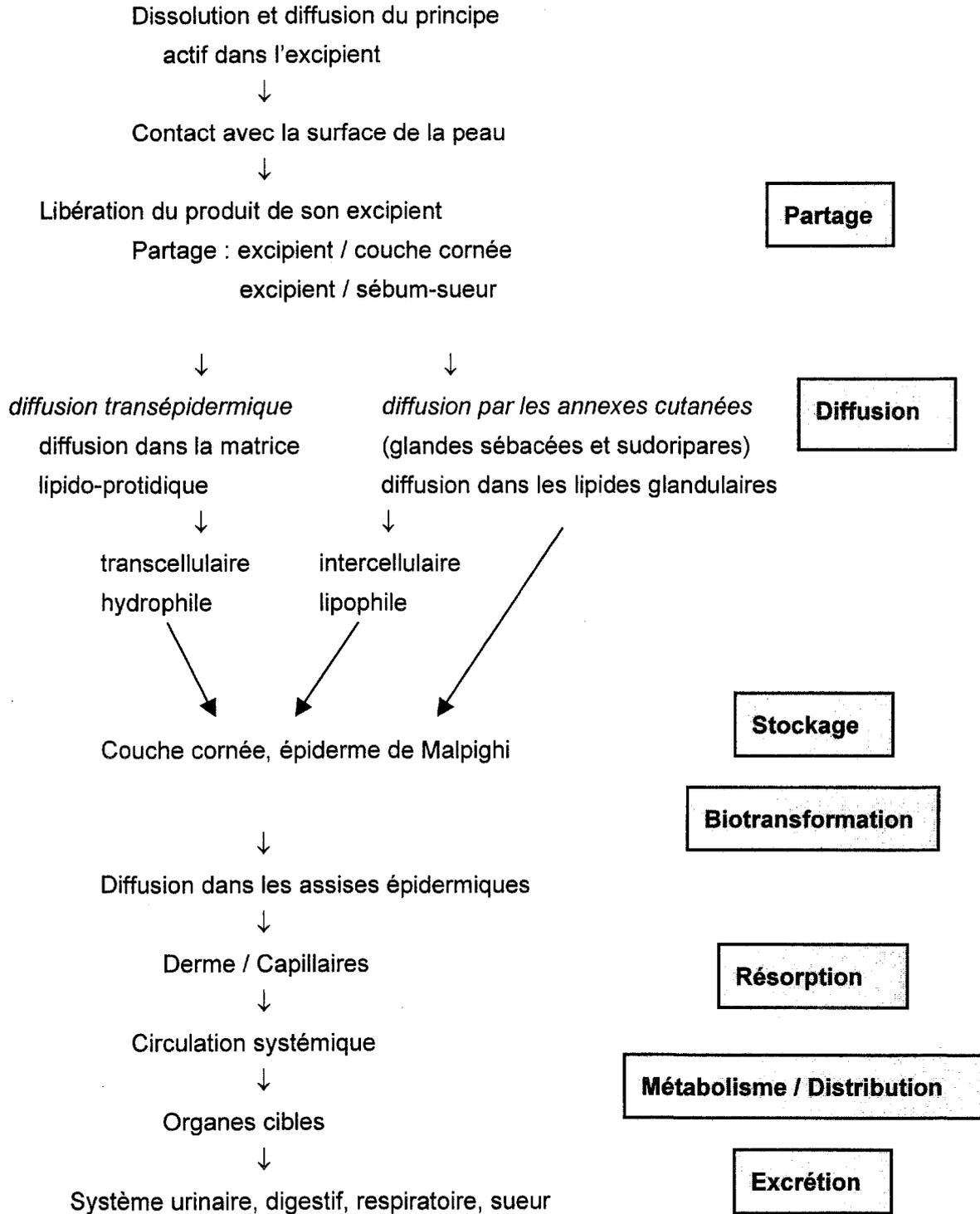
3- Résorption depuis le derme vers la circulation sanguine ou lymphatique et diffusion dans tout l'organisme.

Il est important de connaître le devenir des substances mises en contact avec la peau afin d'évaluer la quantité absorbée et les concentrations atteintes au niveau local mais surtout au niveau des organes cibles.



Représentation schématique de la peau

Représentation schématique de l'absorption percutanée
(jusqu'à l'excrétion des substances)



II.2.1 Pénétration cutanée des substances

II.2.1.1 Etape de partage

Cette première étape se produit à l'interface environnement / couche cornée et environnement / annexes cutanées et correspond à la libération de la molécule, ou du principe actif de l'excipient, avant de diffuser dans l'organisme.

Le coefficient de partage de la substance, P , défini à l'équilibre, est le rapport de la concentration de la molécule dans la couche cornée à celle dans l'excipient. Il dépend de l'affinité du produit pour l'excipient et pour la couche cornée.

II.2.1.2 Diffusion passive

Le passage de substances exogènes, de l'extérieur vers l'intérieur du corps, à travers la peau se fait selon un mécanisme de diffusion passive. Il s'agit d'un mécanisme qui ne nécessite pas d'énergie et qui n'est pas facilement saturable. Ceci a été vérifiée par l'expérience in vivo et in vitro pour de nombreuses molécules (Guy & Hadgraft, 1985 ; Jamouille J.C. 1988 ; Marty J.P 1993).

Il existe **deux voies distinctes de pénétration** : la voie transépidermique (couche cornée puis épiderme vivant) principalement et la voie empruntant les annexes cutanées.

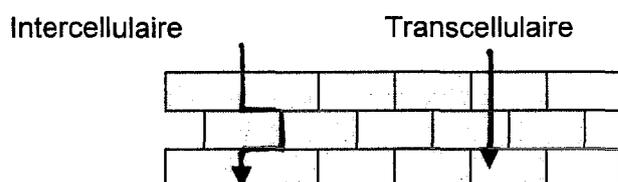
Dans la majorité des cas, les deux voies participent au phénomène de pénétration et la pénétration globale est la résultante d'un passage transépidermique et d'un passage par les annexes.

II.2.1.2.1 Diffusion transépidermique

1- Diffusion passive au travers de la couche cornée

La diffusion à travers la couche cornée peut se faire soit par **passage transcellulaire** direct, soit par **passage intercellulaire**.

Représentation schématique de la couche cornée selon Marty (1993)



Le passage transcellulaire concerne principalement les substances hydrophiles car les cellules cornées sont de nature hydrophile par leur contenu en protéines (kératine et matrice protéique). A l'inverse, la membrane plasmique des cellules cornées et surtout la kératine limite la pénétration des substances très lipophiles. Lorsque la peau est lésée, c'est aussi cette voie transcellulaire qui limitera la diffusion des molécules.

Le passage intercellulaire concerne les molécules de faible taille fortement lipophiles.

L'espace intercellulaire de la couche cornée est constitué de lipides organisés en bicouches orientées de façon à séparer des zones « hydrophiles » et des zones « lipophiles », créant ainsi un espace de diffusion aux propriétés physico-chimiques opposées (Elias, 1981). Les molécules polaires se dirigent vers les régions "hydrophiles" alors que les molécules moins polaires se dirigent vers les régions "hydrophobes" des chaînes lipidiques. Le rôle joué par ces lipides intercellulaires a été démontré par autoradiographie et confirmé pour l'eau et l'acide salicylique, molécules hydrophiles : leur vitesse de diffusion varie de façon opposée aux taux de lipides cutanés (Elias, 1981) et leur pénétration est favorisée lorsque la fluidité de ces lipides est augmentée (Golden, 1986). Malgré la faible surface des espaces intercellulaires (0.4 à 1% de celle des cellules cornées, soit 5% du volume de la couche cornée), leur importance est désormais reconnue.

En résumé, de façon schématique :

- **Pour une substance lipophile** : l'affinité pour les lipides de la couche cornée étant élevée, le coefficient de partage est élevé et le passage intercellulaire dans la couche cornée de ce produit est importante.
- **Pour une substance hydrophile** : la pénétration cutanée est d'autant plus rapide que l'excipient est lipophile (huile) et se fait par passage transcellulaire.
- Puisque la couche cornée possède des régions hydrophiles et lipophiles, les **substances à la fois hydrophiles et lipophiles** pénètrent plus facilement que les substances lipophiles, qui pénètrent elles-mêmes plus facilement que les substances hydrophiles.

2- Diffusion à travers l'épiderme vivant et le derme

L'étape suivante consiste à traverser l'épiderme vivant et le derme, de nature hydrophile.

L'épiderme vivant et le derme sont le siège d'une diffusion passive importante.

Leur rôle de barrière est faible comparativement à celui de la couche cornée, excepté lorsque la couche cornée est endommagée et pour les substances très lipophiles ou de petites tailles (Marty, 1993).

En effet, pour une molécule très lipophile, le coefficient de partage entre l'épiderme vivant hydrophile et la couche cornée lipophile devient le facteur limitant de l'absorption.

De même, le derme, hydrophile, offrira aussi une résistance à ces composés très lipophiles.

3- Facteurs influençant la pénétration transépidermique

a- Les propriétés physico-chimiques du produit

- **La nature de l'excipient** : les produits chimiques rencontrés en milieu industriel sont rarement utilisés purs et leur taux de pénétration est variable selon qu'ils se trouvent avec

de l'eau, de l'huile, des solvants. La nature de l'excipient joue un rôle important surtout pour les substances hydrophiles. Par exemple, la N-nitrodiéthanolamine, substance hydrosoluble, pénètre à travers la peau 200 fois plus vite lorsqu'elle est dans l'huile que lorsqu'elle est dans l'eau

- **La concentration** : la quantité de produit absorbée par unité de temps et de surface augmente avec la concentration de la substance dans l'excipient.

- **L'affinité pour l'eau et les lipides** : les taux d'absorption percutanée décroît des composés à la fois hydrophiles et lipophiles (diméthylformamide, éthers de glycol), aux substances lipophiles, puis aux substances hydrophiles.

- **Le pH, le degré d'ionisation, la polarité** : les substances non ionisables sont transportées en fonction de leur liposolubilité et passent en général aisément les membranes. Un petit nombre de toxiques facilement ionisables, tels que les alcaloïdes et les acides organiques, sont transportés selon le pH de la peau. Cependant, ces substances ionisées étant peu solubles dans les graisses, leur pénétration percutanée reste souvent faible.

- **Un poids moléculaire élevé** limite l'absorption cutanée transépidermique.

- **Le type d'exposition au produit** : l'occlusion, la durée du contact, la notion de contact continue favorisent l'absorption transépidermique.

- **Les mélanges de produits**

L'eau et l'occlusion sont de très bons accélérateurs de l'absorption de produits chimiques. Certaines substances industrielles peuvent aussi accélérer la pénétration cutanée d'autres produits (Lachapelle, 1984). Nous citerons :

- *les solvants organiques avec l'acétone, l'éthanol, le méthanol, les éthers...*

- *le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylacétamide, le diméthylformamide (DMF), susceptibles d'agir directement sur la kératine en altérant sa structure, sont extrêmement pénétrant, et permettent de promouvoir la diffusion de nombreuses substances en augmentant leur passage transcellulaire. Le DMSO, est le plus puissant des accélérateurs de l'absorption cutanée (de 20 à 40 fois).*

- *les surfactifs* (les surfactifs anioniques, tels le laurylsulfate de sodium, sont les plus actifs, suivi des cationiques et non anioniques).

- *les modificateurs de la kératine* tels l'acide salicylique, l'urée, l'allantoïne,...

- *la N,N-diéthyl-m-toluamide, etc.*

Ces notions sont essentielles car en milieu industriel il est rare de rencontrer une exposition à un produit pur. Les expositions sont en général multiples, à des produits qui sont des mélanges de différentes substances chimiques.

b- Facteurs concernant la peau

L'épaisseur et l'intégrité de la couche cornée : toutes les variations structurales de la couche cornée modifient la perméabilité cutanée : une augmentation d'épaisseur et de dureté de la couche cornée diminue la pénétration et inversement une couche cornée altérée ou amincie favorise la pénétration de substances toxiques. Cette pénétration peut être multipliée par un facteur 10. Ces variations structurales sont elles-mêmes influencées par divers facteurs, constitutionnels et acquis.

Facteurs constitutionnels

- *Le site anatomique* (Grandjean, 1990 ; Jamouille, 1988) : l'épaisseur de la couche cornée est variable, allant de moins de 0.01 mm (paupières et scrotum) à 1 mm (mains et plantes). On peut classer les différentes régions dans l'ordre de perméabilité décroissant suivant : région rétro-auriculaire > scrotum > abdomen > front et cuir chevelu > entrejambe > partie antérieure de l'avant-bras > dos des mains > paumes > plantes.

- *L'âge* : l'âge pourrait jouer un rôle notamment par le biais d'une modification de l'épaisseur de la peau, bien que les fonctions de la couche cornée semblent correctement conservées chez le sujet âgé (Grandjean, 1990). On sait cependant que la peau d'un enfant est plus perméable que celle de l'adulte (Jamouille, 1988).

- *Le sexe* (Jamouille, 1988) : la couche cornée est globalement plus épaisse chez l'homme que chez la femme. De plus, la composition lipidique est aussi différente.

Facteurs acquis

- *Une maladie* : toute dermatose qui induit des altérations de la surface de la peau (eczéma, irritation, infection, ou processus pathologique endogène) s'accompagne d'une déficience des propriétés de barrière. La pénétration d'une substance est alors non seulement plus importante en quantité mais aussi accélérée.

- *Le nettoyage de la peau avec des produits inappropriés* : l'utilisation de white-spirit, de l'essence, ou des détergents à base de solvants, entraîne une dissolution du film lipidique cutané, modifie ainsi l'intégrité de la couche cornée et facilite la pénétration des produits.

L'hydratation de la peau : toute augmentation ou diminution de l'hydratation cutanée peut favoriser la diffusion des molécules par une modification du coefficient de partage couche cornée/excipient, de la viscosité des ciments intercellulaires, et de l'épaisseur de la peau.

Une hydratation adéquate est nécessaire pour assurer correctement la fonction barrière de la couche cornée.

Facteurs augmentant l'hydratation :

- L'occlusion d'un site cutané (port prolongé de gants de protection...) augmente son hydratation, empêche l'évaporation des principes actifs volatils, accroît ainsi la durée de contact du produit avec la peau et donc favorise l'absorption cutanée du produit. Sous occlusion, l'état d'hydratation de la couche cornée passe de 5-15% à 50% et sa perméabilité augmente de 4 à 5 fois (Jamouille, 1988).
- Le lavage de la peau à l'eau savonneuse après exposition cutanée à un produit va certes éliminer une partie du produit mais va aussi accroître la capacité d'absorption de la peau par le biais d'une augmentation de l'hydratation cutanée.

Facteurs diminuant l'hydratation :

- Le tabagisme pourrait jouer un rôle, par le biais d'une diminution de l'hydratation de la peau significative chez les fumeurs comparativement aux non-fumeurs.
- Toute maladie de la peau s'accompagnant d'une sécheresse cutanée, (xérose cutanée,...) et toute maladie générale entraînant une déshydratation.

La température de la peau : une augmentation de la température cutanée, sous l'effet de l'occlusion, de la chaleur extérieure ou d'une hyperthermie, accélère l'absorption des substances appliquées sur celle-ci, par le biais d'une vasodilatation. Cela a été démontré pour le phénol par exemple.

II.2.1.2.2 Diffusion à travers les annexes cutanées

L'étape de diffusion se fait à travers les glandes sudoripares et les follicules pilo-sébacés.

- **Diffusion à travers les glandes sudoripares :** compte tenu de la complexité de la structure anatomique des glandes sudoripares, leur résistance propre à la diffusion est difficile à évaluer et leur rôle comme voie de pénétration est contesté. Il a d'abord été montré qu'elles participaient à la pénétration de l'iode, de l'histamine, et de l'adrénaline. Elles interviendraient dans le mécanisme de diffusion des électrolytes et des formes ionisées des substances ionisables (Marty, 1993). Cependant, il semblerait que lorsque les glandes sont inactives, le canal étant fermé, il existe peu de diffusion et lorsqu'elles sécrètent de la sueur, il se produit un contre-courant qui limite aussi la diffusion.

- **Diffusion à travers les follicules pilo-sébacés :** les follicules pilo-sébacés sont considérés comme des « shunts » permettant un passage plus rapide des substances

appliquées sur la peau. Scheuplein démontra par le calcul, en 1967, que ces « shunts » jouaient un rôle prépondérant pour les molécules peu diffusibles à travers la couche cornée, et principalement dans les premières minutes ou heures qui suivent l'application. Cette théorie fut vérifiée expérimentalement chez l'animal pour le benzo-a-pyrène (Marty, 1993). Cependant, la sécrétion des glandes sébacées produit une émulsion lipidique filmogène à la surface de la peau qui n'aurait que peu d'influence sur la perméabilité cutanée totale vis à vis des produits chimiques (Jamouille, 1988).

Les principaux facteurs influençant la pénétration à travers les annexes sont :

- **La densité des glandes sudoripares et pilo-sébacées** : chez l'homme, ces deux types d'annexes ne représentent que 0,1 à 1% de la surface cutanée totale (Lachapelle, 1984) . Les zones possédant une forte densité en follicules (cuir chevelu, aisselles) offrent une perméabilité supérieure à celle des sites moins bien pourvus (avant-bras, paume). Le sexe jouerait un rôle puisque la quantité d'annexes par cm² de peau est plus importante chez l'homme que chez la femme.

- **Les propriétés physico-chimiques des molécules** : cette voie joue un rôle important pour les produits qui traversent très lentement la couche cornée, telles que les substances ionisées, les électrolytes, les substances ayant un poids moléculaire élevé. Pour exemple, le benzo-a-pyrène (alpha-benzo-pyrène), substance lipophile dont le poids moléculaire atteint 252 est difficilement absorbé et migre principalement par voie transfolliculaire (Marty, 1993). En outre, les molécules lipophiles vont s'accumuler dans les lipides sébacés et ne pourront ensuite, en raison de leur insolubilité dans l'eau, diffuser plus avant dans l'épiderme et le derme, créant ainsi un réservoir folliculaire.

La pénétration cutanée par les annexes reste peu importante car les annexes ne représentent qu'une faible surface comparée à la peau totale et que les molécules en voie de pénétration sont généralement refoulées lorsque les glandes sont actives.

Elle a cependant un rôle significatif dans la première phase de l'absorption et représente parfois la seule voie de pénétration pour certaines molécules très volumineuses, lipophiles, ainsi que pour les ions et les électrolytes.

II.2.1.3 Théorie sur la cinétique cutanée

La pénétration cutanée de substances exogènes s'effectue par le passage successif de plusieurs "barrières" anatomiques qui peuvent être modéliser en "compartiments" d'un modèle mathématique. **La loi de Fick** est le plus utilisé de ces modèles

pharmacocinétiques. Elle permet le calcul du flux d'absorption d'une substance en tenant compte des principaux facteurs influençant la pénétration cutanée (Guy, 1985).

Le flux d'absorption J, quantité de substance absorbée par unité de temps en heure et par unité de surface en cm², exprimée en mg/cm²/h, s'énonce :

$$J = K_p \times dC \text{ avec } K_p = PD/E$$

(K_p coefficient de perméabilité en cm/h, dC différence de concentration de la substance de part et d'autre de la membrane, P coefficient de partage, D coefficient de diffusion en cm²/sec, E épaisseur de la membrane)

Le flux J est proportionnel au coefficient de partage, à la mobilité des molécules exprimée par le coefficient de diffusion, à la concentration de la substance, à la surface d'application, et est inversement proportionnel à l'épaisseur du milieu de diffusion.

- Le coefficient de diffusion D, qui exprime la facilité relative pour une substance de traverser la peau, varie entre 10⁶-10⁵ cm²/sec pour les molécules inférieures à 500 daltons non électrolytes et 10⁸-10⁷ cm²/sec pour les produits de poids moléculaires plus élevés (10³-10⁴ daltons).

- La constante de perméabilité K_p de la plupart des substances chimiques est plus faible que celle de l'eau (10 x 10⁴ cm/h), ce qui indique une pénétration plus lente. Cependant, avec certains excipients, K_p peut augmenter considérablement (Forsberg, 1986). Pour la peau humaine, K_p des substances chimiques varie entre 10⁶cm/h et 5x10²cm/h.

- Le flux d'absorption J de l'eau est compris entre 0,2 et 0,4 mg/cm²/h à 30° (Grandjean, 1990).

La loi de Fick a ses limites :

- En fait, l'absorption percutanée est plus complexe et il existe de nombreux facteurs pouvant intervenir avant que la substance toxique n'atteigne la circulation sanguine, qui ne sont pas pris en compte dans l'équation de Fick.

- La loi de Fick s'applique aux substances non polaires, non ionisées, mais pas aux substances ionisées pour lesquelles les membranes sont beaucoup moins perméables.

- Toute augmentation de la concentration de principe actif à la surface de la peau se traduit par une augmentation de l'absorption. Toutefois, contrairement à ce que laisse prévoir la loi de Fick, il n'y a pas de stricte proportionnalité entre l'augmentation de la concentration de la substance appliquée sur la peau et l'augmentation de son absorption globale. Ces données suggèrent que les différences entre l'absorption réelle et celle déduite de la diffusion théorique selon Fick seraient liées à des interactions entre la peau et la molécule pour de fortes concentrations.

II.2.2 Stockage des substances chimiques

Le tissu épidermique possède des récepteurs spécifiques de substances chimiques au niveau de ses protéines, qui vont permettre de stocker différentes molécules selon leur affinité pour le tissu cutané. Le niveau de réversibilité des liaisons va influencer la diffusion totale à travers l'épiderme : lorsque la réversibilité des liaisons est importante, la diffusion est facile et lorsque la réversibilité des liaisons est faible, le stockage est important.

Ce stockage est proportionnellement plus important pour les faibles expositions car l'épiderme, voire le derme, ne pourront contenir qu'une faible partie des molécules mises en contact avec la peau en cas de fortes doses.

Cet « effet réservoir » se rencontre particulièrement pour les composés lipophiles, capables de se dissoudre dans les lipides épidermiques et sébacés et d'y persister. Le relargage des substances pourra se faire à distance de l'exposition.

Cette rétention a été mise en évidence pour certains produits tels que les biphényles polychlorés (PCB), l'hexachlorure de benzène, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, l'arsenic, l'argent mais aussi le nickel (une des molécules allergéniques les plus répandues dans la dermatite de contact allergique, qui présente une très grande affinité pour l'épiderme, et une faible réversibilité des liaisons) et les pesticides.

Certains d'entre eux, tel le malathion et le parathion, sont facilement stockés : il a été montré par exemple que, malgré des lavages fréquents, le parathion peut persister pendant deux mois dans le tissu cutané des travailleurs agricoles et que le guthion peut persister près de 120 jours.

De même, après le lavage d'une zone d'application de malathion par exemple, près de 10% de la quantité administrée persiste à la surface de la peau et est absorbée. Ceci illustre bien le phénomène de rémanence des produits dans la couche cornée. En outre, nous avons vu que le lavage en hydratant la peau est capable de favoriser la pénétration de substances qui s'y trouvent stockées.

II.2.3 Biotransformation

La peau possède une activité enzymatique au niveau épidermique et dermique, qui lui permet de métaboliser un grand nombre de substances avant qu'elles n'atteignent la circulation sanguine. Les mécanismes de la biotransformation au sein de la peau sont encore mal connus bien que cet **effet de "premier passage cutané"** puisse être

déterminant dans la cinétique d'absorption et dans la toxicité locorégionale et systémique de certaines substances.

Le métabolisme cutané peut augmenter ou diminuer la cinétique d'absorption cutanée d'un produit et être un facteur déterminant pour sa biodisponibilité systémique. Ainsi, une substance lipophile peu polaire diffuse facilement dans la couche cornée, mais sa diffusion ultérieure sera dépendante de son métabolisme et principalement de sa transformation en un dérivé plus hydrophile capable d'atteindre les assises épidermiques de Malpighi puis les tissus profonds (Marty, 1993).

La toxicité locale et/ou systémique des substances absorbées par la voie cutanée peut être augmentée, diminuée ou rester inchangée. La peau peut transformer des substances étrangères inoffensives en des métabolites toxiques capables d'induire des pathologies systémiques graves, dont des cancers.

La biotransformation cutanée jouerait un rôle d'autant plus important que la substance est lentement absorbée par la peau ou stockée (Viau, 1995).

La plupart des systèmes métaboliques présents au niveau du foie sont représentés (Lachapelle, 1992). Cependant, l'activité globale de la peau totale ne représente quantitativement que 2 à 6% des valeurs hépatiques (estimations faites à partir d'expériences in vitro sur peau totale) (Marty, 1993 ; Viau, 1995).

On distingue les réactions de phase I et II, telles qu'elles existent dans le foie.

- *Les réactions de phase I* : la peau est capable de réactions d'oxydation par la voie des oxydases (monoamineoxydase, DOPA-décarboxylase, dopamine β -oxydase, oxydases "mixed function" ou MFO, déaminases, aniline hydroxylase) dépendantes du cytochrome P-450 présent dans la peau en faible quantité. La synthèse du cytochrome P-450 est inductible comme au niveau du foie. En application locale par exemple, le TCDD (2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine) augmente sa concentration dans la peau. La peau est également le siège de réactions de réduction, d'hydrolyse, de déalkylation, d'époxydation, et d'hydroxylation.

- *Les réactions de conjugaison de phase II* : on retrouve dans la peau les enzymes nécessaires pour la glucuronidation (particulièrement du benzo-a-pyrène).

Exemple des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les mécanismes de biotransformations ont particulièrement été étudiés pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ils sont activés par le système microsomial pour donner leur cancérigène ultime, qui se lie de façon covalente avec l'ADN ou des protéines des tissus, formant ainsi des adduits. Ceux-ci peuvent être utilisés comme biomarqueurs d'exposition cumulée (Nielsen PS. et al., 1996).

Ainsi, le benzo-a-pyrène est métabolisé dans la peau avant d'être cancérigène. Son métabolisme débute par une transformation, par oxydation sous l'influence de l'aryl

hydrocarbure hydroxylase, en dihydrodiol époxyde, puissant carcinogène qui pourra causer des effets d'une part au niveau de la peau et d'autre part sur l'organisme (Swartz-Miller et al., 1992). Le cytochrome p 450, inductible dans la peau par l'administration topique d'HAP, peut agir en les oxydant et ainsi favoriser les cancers. L'utilisation d'un inhibiteur de métabolisme du benzo-a-pyrène (tel le cyanure de potassium) diminue d'ailleurs sa diffusion transcutanée.

Le premier cancer professionnel dû à l'exposition aux HAP est décrit par Pott, en 1775. Il s'agit du cancer du scrotum chez des ramoneurs. Pott avait déjà noté le rôle des facteurs associés favorisant l'absorption cutanée des HAP : les effets mécaniques représentés par le frottement de la corde et le frottement des vêtements imprégnés d'huile, favorisant l'irritation et la pénétration cutanée des HAP ; le contact presque permanent du scrotum avec l'huile, la minceur de la peau scrotale, l'existence de nombreux replis cutanés, l'importante sécrétion des glandes sébacées.

II.2.4 Résorption

L'étape de résorption correspond au passage de la substance du derme vers la circulation systémique avant d'être distribuée dans l'organisme. L'importance du réseau microcirculatoire au niveau du derme et la minceur des parois capillaires explique la facilité et la rapidité avec lesquelles le produit se retrouve dans la circulation sanguine.

L'augmentation de la circulation périphérique est le principal facteur influençant cette étape de résorption. En effet, toute vasodilatation pourra activer l'absorption systémique des substances ayant traversé aisément la couche cornée en augmentant le drainage sanguin au niveau du derme. Parmi les causes de vasodilatation, on retrouve l'occlusion, l'augmentation de la température cutanée, les érythèmes dus aux rayonnements UV, les troubles de la microcirculation cutanée...

Inversement, lorsqu'il existe un flux sanguin insuffisant pour résorber ces molécules, il se produit une rétention locale. Ceci a été observé pour les organophosphorés (diisopropylphosphate, parathion, malathion..).

Les étapes succédant à la résorption sont ensuite similaires à celles rencontrées pour toutes les autres voies de pénétration : métabolisme et élimination.

La peau, malgré ses excellentes fonctions de barrière, représente une voie de pénétration potentielle des substances chimiques au même titre que l'inhalation ou l'ingestion. Elle constitue la voie principale d'absorption de certaines substances. Elle est en effet perméable à de multiples toxiques dans leur phase liquide, solide, ou gazeuse, et plus particulièrement aux produits liposolubles (solvants surtout).

La pénétration cutanée correspond à une diffusion passive à travers chaque structure du tégument : couche cornée, épiderme vivant, derme et annexes cutanées.

Le degré de perméabilité varie selon de multiples facteurs qui sont liés soit à la peau elle-même, et notamment à son état physiologique, soit aux propriétés physico-chimiques du produit. Certaines conditions d'exposition et plusieurs substances sont capables d'accélérer l'absorption percutanée d'un produit chimique. Cette "potentialisation" de la pénétration percutanée doit être considérée comme un facteur très important dans l'étude des expositions aux toxiques chez les travailleurs, pour veiller notamment à éviter des intoxications systémiques.

Outre les phénomènes d'absorption, il existe également un stockage et une biotransformation possible de certaines substances du fait de l'équipement enzymatique existant au niveau de la peau. Cette activation métabolique peut favoriser la survenue d'effets toxiques et notamment le développement de cancers locorégionaux ou à distance.

II.3 METHODES DE MESURES DE L'ABSORPTION CUTANEE

La plupart des connaissances portant sur les mécanismes et les méthodes de mesures de l'absorption percutanée ont été découvertes à l'issue de nombreuses études sur la pénétration des produits cosmétiques et pharmaceutiques.

L'objectif principal de ces méthodes de mesures est de connaître la quantité de produit qui a traversé la peau et qui risque d'atteindre par voie sanguine les organes cibles afin de répondre à la question suivante : "Le composé doit-il être considéré comme à risque par la voie percutanée ?"

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'absorption cutanée qui ont toutes leurs limites et peuvent donner des résultats variables. On distingue les méthodes expérimentales, in vitro et in vivo, utilisées pour tester en laboratoire une substance ou un mélange, de la surveillance biologique de l'exposition et des effets, utilisée en pratique en médecine du travail (Grandjean, 1990 ; Limmasset, 1993 ; Ecetoc, 1993 ; Wester, 1989).

II.3.1 Modèle mathématique : estimation par le calcul de l'absorption cutanée selon la loi de Fick

La prévision de la pénétration cutanée d'un produit peut être évaluée en appliquant les équations régissant la diffusion du produit à travers une membrane modèle selon la loi de Fick (se reporter au paragraphe II.2.1.3).

La précision de cette analyse mathématique sera fonction de la connaissance des propriétés physico-chimiques du produit, de son excipient, et de l'état physiologique et pathologique de la peau. Cependant, un modèle de ce type ne peut évidemment pas rendre compte de la complexité des mécanismes biologiques : la peau peut être modifiée par la substance elle-même et inversement, la peau peut modifier la substance par action enzymatique locale. En outre, selon cette méthode, une substance peut être absorbée à 100 %, mais en pratique ce n'est jamais observé.

Cette approche mathématique standardisée offre surtout l'avantage de permettre une comparaison entre les substances.

Fiserova-Bergerova *et al.* (1990) ont utilisé ce modèle mathématique du calcul du flux de contaminant à travers la peau. L'ensemble des produits étudiés ont été classés en trois groupes selon une comparaison de l'absorption cutanée calculée (exposition de 2% de la surface corporelle soit 360 cm² à une solution aqueuse saturée du produit à l'étude) par

rapport à l'absorption respiratoire à la valeur moyenne d'exposition ou VME (Viau, 1995).

Ces trois groupes sont :

- absorption négligeable (absorption cutanée inférieure à 30% de l'absorption respiratoire à la VME),
- absorption potentielle (absorption cutanée comprise entre 30% et 300% de l'absorption respiratoire à la VME ou élevant la concentration artérielle de 30% à 300% au delà de celle qui résulte de l'absorption respiratoire de la VME),
- absorption systémique potentielle (absorption cutanée triplant, au moins, la concentration interne de l'organisme par rapport à l'exposition respiratoire seule à la VME).

Chacun des groupes est détaillé en annexe 1.

II.3.2 Méthodes de mesures expérimentales

Il s'agit souvent de tests effectués en laboratoires pour étudier de nouvelles substances.

II.3.2.1 Méthodes de mesures expérimentales in vitro

Ce sont des tests intéressants pour préciser la physiopathologie de l'absorption cutanée mais qui restent éloignés de la réalité et sont donc souvent difficilement transposables à l'individu en situation de travail. Ces méthodes utilisent des peaux humaines, animales, ou des membranes synthétiques.

à- Etude in vitro sur un échantillon de peau saine

La substance étudiée est appliquée sur la face externe (couche cornée) d'un échantillon de peau saine, viable ou non, prélevé sur un animal de laboratoire ou sur l'homme post-mortem. Elle pourra être marquée à l'aide d'un isotope radioactif (C_{14}) pour permettre des dosages radioactifs sensibles sur la face interne de l'échantillon.

L'utilisation de l'épiderme humain seul est préférable à l'utilisation de la peau complète car le derme peut constituer une barrière importante pour les composés hydrophobes in vitro (alors que en réalité in vivo la substance ayant traversé l'épiderme se trouvera au contact d'un lit capillaire permettant de rapidement transporter cette substance vers la circulation sanguine générale). Une membrane synthétique en polyamide, ayant une perméabilité voisine de celle de la peau humaine, peut être utilisée (Duprat, 1979).

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir comparer les flux (en $mg/cm^2/h$) de différentes substances dans des conditions expérimentales bien standardisées. Elle permet une obtention rapide de résultats, avec un suivi dans le temps de l'apparition de la substance. Ce test est peu coûteux et permet de tester des substances très toxiques. Il permet aussi de tester la perméabilité de divers échantillons de peau afin de préciser la physiopathologie de l'absorption cutanée.

Par contre, cette méthode ne peut être appliquée qu'aux substances hydrophiles car l'échantillon de peau prélevé n'a plus son apport sanguin mais baigne dans une solution aqueuse (qui doit assurer la viabilité de l'échantillon).

De plus, le choix de l'échantillon, le site, l'âge, les conditions expérimentales influent sur les résultats. Le modèle animal (ou la membrane synthétique) de choix dépend de la substance à tester et il ne semble donc pas que ces méthodes puissent fournir des valeurs de flux ayant une valeur universelle. Les résultats sont difficilement extrapolables à l'individu.

Une étude récente (Ursin, 1995) portant sur la mesure de la perméabilité cutanée de solvants, par cette méthode, sur peau excisée humaine (lors d'une chirurgie esthétique) après marquage radioactif de la substance, montre les résultats suivants :

Tableau 1

Solvants	Perméabilité cutanée (mg/cm ² /h)
DMSO	17.6
N-méthyl-2-pyrrolidone	17.1
Diméthylacétamide	10.7
Diméthylformamide	9.8
Méthyl éthyl cétone	5.3
Dichlorométhane	2.4
Eau	1.48
Ethanol	1.13
Butyleacétate	0.16
Gamma butyrolactone	0.11
Toluène	0.08
Propylène carbonate	0.07
Sulfonate	0.02

Une technique plus récente consiste à additionner un traceur fluorescent au produit qui est appliqué sur une biopsie de peau humaine. La détection par imagerie de la fluorescence UV permet de suivre la pénétration dans les diverses structures de la peau. Cette méthode ne peut donner de renseignements quantitatifs.

b- Etude in vitro sur un échantillon de peau saine avec un apport sanguin

Un échantillon de peau animale est isolé chirurgicalement de telle sorte que l'apport sanguin soit conservé et indépendant.

- Ce modèle utilise par exemple la peau de l'abdomen de rat vascularisée de façon indépendante par les vaisseaux épigastriques. L'absorption des substances chimiques peut être déterminée à partir de l'analyse du sang de ces vaisseaux.

- La peau de cochon a été utilisée pour un autre modèle expérimental : un échantillon d'estomac du cochon est prélevé avec sa propre vascularisation, puis relié à un milieu collecteur. Le flux d'absorption d'une substance appliquée sur l'échantillon peut être déterminé par l'analyse de ce milieu.

Des expériences réalisées avec les organophosphorés et d'autres produits chimiques indiquent que ce modèle pourrait avoir un "degré élevé de validité". Ces méthodes longues et difficiles nécessitent des techniques de microchirurgie qui ne sont pas applicables en routine, mais les informations recueillies sont plus pertinentes que les précédentes.

c- Méthode du stripping

Après application cutanée pendant 30 minutes du produit sur un échantillon de peau animale ou humaine, le site d'application est nettoyé et la couche cornée est enlevée par 6 stripping successifs à l'aide d'une bande adhésive. La concentration en produit est ensuite mesurée dans chaque bande. Par extrapolation linéaire, il en est déduit l'absorption cutanée totale dans l'organisme pour une période plus longue.

II.3.2.2 Méthodes de mesures expérimentales "in vivo"

a- Test de disparition ou "Surface disappearance" in vivo

Ce test réalisé préférentiellement chez l'animal consiste à mesurer la disparition d'une quantité connue de substance marquée déposée à la surface de la peau. Le "taux de pénétration" est mesuré à l'aide d'un compteur de radioactivité : la différence entre la quantité appliquée et la quantité retrouvée en surface représente la quantité absorbée par la peau. Cette méthode, ne tenant pas compte de la quantité potentiellement stockée dans la peau et de la quantité évaporée aurait tendance à surestimer la pénétration cutanée.

Le protocole type est celui décrit en 1967 par DUTKIEWICZ et TYRAS pour l'éthylbenzène : 0,2ml d'éthylbenzène sont déposés avec une seringue sur la peau (de l'avant-bras chez l'homme et du dos chez le rongeur), sous un verre de montre (5 cm de diamètre) afin d'éviter des phénomènes d'évaporation ; l'ensemble est laissé sur la peau 10 à 15 minutes. On rince ensuite la peau en injectant plusieurs fois de l'éthanol et on dose la quantité résiduelle de la substance dans les solutions de rinçage réunies, après avoir vérifié que l'opération effectuée immédiatement après le dépôt permettait de retrouver 99,7% de l'éthylbenzène (Duprat, 1979).

Ce test a été pratiqué chez l'homme. Après application sur la peau d'un produit radiomarqué, une biopsie cutanée est pratiquée. Une série de coupes horizontales sont analysées une par une et permettent de suivre le profil de pénétration de la substance dans les différentes couches cellulaires.

b- Mesure de la charge corporelle totale

Tsuruta a décrit en 1984 un protocole chez l'animal qui permet de déterminer la répartition totale de la radioactivité après application cutanée de substance marquée (Limmasset,

1993). Celui-ci a été repris par Susten et coll pour l'appliquer à l'hygiène industrielle dans le cas du benzène : après application de benzène marqué au C_{14} chez l'animal (contact bref et répété simulant une opération industrielle ponctuelle mais fréquente au cours du poste de travail), un bilan complet de la répartition de la radioactivité est effectué dans le sang, les urines, les fèces, le site d'injection, l'air expiré par l'animal et dans la carcasse digérée à la soude. La comparaison du bilan avec celui d'autres méthodes montre que les auteurs qui ne prennent en compte que l'air expiré et les excréta (chez l'animal vivant ou chez l'homme) obtiennent des résultats à 70% près.

Cette méthode expérimentale est très utilisée pour connaître la toxicocinétique d'une substance : vitesse d'absorption, distribution, sites de stockage et voies d'élimination.

II.3.3 Méthodes utilisées en pratique chez l'homme

II.3.3.1 Mesure de la concentration sanguine ou urinaire de la substance ou de ses métabolites

La surveillance biologique de l'exposition aux substances chimiques se développe actuellement en entreprise. Elle consiste à doser la ou les substance(s) ou ses métabolites dans divers milieux biologiques tels que l'urine ou le sang des sujets exposés. L'existence possible d'un risque d'exposition excessive est appréciée par référence à des concentrations biologiques permises ou indices biologiques d'exposition (BEI de l'A.C.G.I.H, American Conference of Governmental Hygienists, et BAT de la DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft).

Cette méthode d'évaluation de l'absorption cutanée réalisable chez l'homme nécessite une connaissance précise du schéma métabolique et de la toxicocinétique de la substance étudiée mais également une bonne connaissance du poste de travail du sujet.

L'évaluation par une méthode biologique de la quantité de substance effectivement absorbée ou de ses métabolites est importante afin d'évaluer l'exposition réelle et le risque pour la santé et de prévenir les effets toxiques. Si la relation quantitative entre la dose interne et les effets toxiques a été caractérisée (relation dose-effets et dose-réponse), la mesure d'un paramètre biologique peut fournir une évaluation directe du risque pour la santé.

La surveillance biologique fournit une meilleure évaluation du risque pour la santé que la métrologie atmosphérique. Elle intègre l'ensemble des voies de pénétration dans l'organisme, ce qui est particulièrement intéressant lorsque la voie cutanée est prépondérante. Elle prend en compte la susceptibilité individuelle et interindividuelle, les variations des conditions d'exposition et toutes les sources d'exposition (même en dehors

des situations de travail). Elle est parfois utilisée pour tester l'efficacité de diverses mesures préventives telles que le port de gants. C'est la seule méthode utilisable en routine chez l'homme.

Les principales limites proviennent du fait que la connaissance du métabolisme des substances chimiques utilisées dans l'industrie est limitée à un nombre restreint de produits. En outre, les valeurs guides de référence nécessaires à l'interprétation des résultats sont encore peu nombreuses. Une bonne connaissance du poste de travail et de l'exposition est requise. La surveillance biologique ne se prête généralement pas au dépistage d'expositions intenses de courte durée.

Les limites sont parfois d'ordre techniques : les mesures sont parfois difficiles à réaliser car les concentrations plasmatiques ou urinaires obtenues après application locale sont souvent très faibles ou parce que si le produit ou son métabolite se trouve de façon endogène dans l'organisme, les données obtenues pourront être erronées. C'est pourquoi on a parfois recours à l'utilisation de matériel radioactif (carbone 14 ou tritium) qui permet de détecter de faibles concentrations, et qui ne dose que la pénétration du produit exogène, au cas où le produit ou son métabolite se trouverait de façon endogène dans l'organisme.

L'interprétation des résultats est souvent délicate du fait de la variabilité qui s'attache à toute analyse biologique sur le vivant. Une exposition interne considérée comme sans danger sur la base des connaissances scientifiques peut néanmoins provoquer des effets toxiques chez certains individus plus sensibles.

On distingue les protocoles expérimentaux des méthodes utilisées en pratique.

a) Protocoles expérimentaux sur volontaires sains

Ces protocoles de surveillance biologique, réalisés chez des volontaires sains ne peuvent s'appliquer qu'à des produits peu toxiques.

- Diverses expériences au cours desquelles les mains de sujets volontaires sont immergées dans une solution à étudier, pendant un temps donné, ont montré que la quantité de produit absorbé peut être suffisante pour représenter une exposition individuelle significative.

Par exemple, la quantité de xylène absorbée à travers la peau après 15 minutes d'immersion est presque identique à celle absorbée par les poumons après inhalation d'air contenant 435 mg/m³ de cette substance.

- DROZ et GUILLEMIN ont décrit un protocole type pour le styrène : après immersion d'une main dans le styrène pendant 15 à 30 minutes (le sujet inhalant de l'air pur), on mesure la concentration en styrène dans l'air exhalé pendant deux heures (elle devient négligeable au-delà) et on prélève toutes les urines pendant 30 heures pour y rechercher les métabolites

utilisés comme indices biologiques d'exposition (acide mandélique et phénylglyoxylique). L'expérience est renouvelée 3 fois à 1 mois d'intervalle avec 7 sujets différents. Cette expérience fournit une mesure moyenne de flux de 0,5 mg/cm²/h pour le styrène, ce qui signifie que 30 minutes d'immersion d'une main fait pénétrer dans l'organisme une quantité de styrène équivalente à 4% de celle provenant de l'inhalation d'air à un taux correspondant à la VME, soit 50 ppm pendant 8 heures (Limmasset, 1993).

- TSURUTA a déterminé les quantités absorbées par l'organisme pour 9 solvants chlorés différents, soit par immersion des deux mains dans le liquide pendant 10 minutes, soit par inhalation des vapeurs à la VME pendant 8 heures. La pénétration percutanée avait été étudiée auparavant chez la souris par la méthode de la charge corporelle totale (Limmasset, 1993).

Tableau 2 : Comparaison entre absorption cutanée et absorption pulmonaire

Solvants	Absorption cutanée (mg)	Absorption respiratoire (mg)	Ratio (%)
Tétrachloroéthylène	32	804	4
Tétrachlorure de carbone	66,7	72	93
1122 Tétrachloroéthane	82,6	17	492
112 Trichloroéthane	140	108	130
Trichlorométhane	313	120	261
12 Dichlorométhane	380	96	396
Dichlorométhane	877	420	209
Trichloroéthylène	62	648	10

Les ratios de comparaison entre absorption cutanée et absorption pulmonaire atteignent jusqu'à 500%, illustrant la prépondérance de la voie percutanée pour certains solvants.

Les résultats indiquent en outre, que dans une même famille chimique, les hydrocarbures aliphatiques chlorés, l'absorption cutanée est très variable : ceci illustre que les données d'un composé ne peuvent être utilisées pour tous les éléments d'une famille chimique.

- Certains auteurs administrent le produit (souvent marqué avec un isotope radioactif) en injection intraveineuse et mesure l'excrétion du produit et de ses métabolites (Berode et al., 1985). L'injection sert à établir le niveau correspondant à une absorption de 100%. Le produit est ensuite appliqué à la surface de la peau et les résultats des dosages biologiques sont ensuite comparés à ceux obtenus après injection.

b) Quelques exemples d'études sur le terrain

Ces études concernent des produits ayant des indices biologiques d'exposition. Elles posent surtout le problème de l'interprétation des résultats obtenus.

Le styrène : Dans l'industrie du polyester stratifié, une étude a montré qu'il n'existait pas de différence notable pour l'excrétion urinaire des métabolites entre un groupe d'ouvriers ayant un contact cutané avec le styrène et un groupe n'ayant pas de contact, mais inhalant des vapeurs de styrène dans le même atelier (Berode, 1985).

Le diméthylformamide : Lauwerys a étudié un groupe de 7 ouvriers exposés au DMF dans un atelier de filage de fibres textiles polyacryliques. La première semaine, les ouvriers portaient des gants sans protection respiratoire. Durant une journée d'une autre semaine, la peau n'était plus protégée, mais les travailleurs portaient une protection respiratoire. Les dosages urinaires de monométhylformamide, le métabolite du DMF, étaient 3 fois plus élevés ce jour là que pendant la première semaine. Le passage percutané est donc très important.

Les mêmes résultats ont été constatés dans une usine de calandrage de cuir artificiel (en polyuréthane), où les taux urinaires de monométhylformamide étaient beaucoup plus élevés chez les ouvriers que ce qui pouvait être attendu par leur seule exposition atmosphérique, mesurée par ailleurs (Lauwerys, 1980).

Le benzène : Le dosage urinaire de l'acide trans, trans-muconique (métabolite du benzène) chez des ouvriers exposés au benzène dans des ateliers d'extraction de l'industrie de la parfumerie n'a pas révélé de différences significatives entre les salariés exposés à un contact cutané répété avec du benzène liquide et ceux séjournant dans le même atelier, sans contact avec le solvant (Limmasset, 1993).

Le butylglycol : Johanson a montré que l'absorption cutanée de butylglycol était non négligeable : des volontaires sont exposés par voie respiratoire au butylglycol, un dosage sanguin est effectué à intervalles réguliers. Les mêmes sujets équipés de masques respiratoires sont ensuite placés dans une enceinte où une concentration de butylglycol est maintenue à 50ppm. La concentration sanguine et la dose totale estimée ayant pénétré dans l'organisme sont 3 à 4 fois plus importantes dans la seconde expérience. Les auteurs estiment qu'en cas d'exposition mixte, cas fréquent en industrie, la pénétration cutanée joue pour environ 75% de la dose totale qui pénètre l'organisme, (soit 3 fois plus que l'absorption pulmonaire) . Le protocole suivi dans cette étude (par contact du corps entier avec la vapeur) pourrait s'appliquer à l'industrie, bien qu'il s'agisse d'une expérimentation avec des volontaires humains hors site industriel (Limmasset, 1993).

II.3.3.2 Mesure d'effets biologiques

Une autre méthode in vivo d'estimation de l'absorption cutanée consiste à mesurer des effets biologiques non toxiques, réversibles, corrélés avec la dose interne. C'est le cas par

exemple du dosage de l'activité cholinestérasique pour les organophosphorés, d'une vasoconstriction...

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est applicable que pour les produits qui vont donner un effet mesurable et dont on connaît le mécanisme d'action, et qu'elle donne plus souvent des renseignements qualitatifs plutôt que quantitatifs.

II.3.4 Flux de pénétration percutanée pour quelques solvants

On retrouve dans la littérature diverses études expérimentales de l'estimation de la pénétration percutanée concernant certains solvants (Limasset, 1993 ; Grandjean, 1990 ; Viau, 1995).

Comme l'indique le tableau ci-dessus, les résultats chiffrés disponibles concernant l'absorption cutanée des produits chimiques à usage industriel diffèrent selon les méthodes expérimentales mises en oeuvre (d'un facteur 200) (Duprat, 1979, Wester, 1989). Il existe plusieurs facteurs pouvant expliquer ces différences.

- La méthodologie est le principal facteur expliquant la discordance des résultats.

L'examen des diverses méthodes ne révèle aucune cohérence dans les doses, les excipients ou les durées d'exposition utilisés. L'expression des résultats est aussi différente (par exemple, pourcentage absorbé de la dose appliquée, coefficients de perméabilité ou vitesses d'absorption). Il est donc difficile ou impossible de comparer les résultats obtenus avec des protocoles différents (Ectoc, 1993).

- Les caractéristiques de la peau étudiée

L'espèce choisie : Les données des études in vivo et in vitro qui utilisent des peaux d'animaux montrent de grandes variations de la perméabilité cutanée, qui rendent très difficile l'utilisation des données pour la prévision de l'absorption cutanée chez l'homme.

Les variations interindividuelles et individuelles : il faut prendre plusieurs sujets pour les études que ce soit in vivo ou in vitro, et des échantillons de peau à différents sites.

L'état de la peau, la viabilité de la peau peut être un facteur à prendre en compte dans les études in vitro, notamment lorsque le *métabolisme* cutané intervient.

La surface d'application, l'occlusion, le temps d'application...

- Les caractéristiques du produit étudié

La solubilité : si le produit testé n'est pas soluble dans l'eau, la détermination de la perméabilité in vitro à l'aide d'une solution aqueuse peut être limitée.

La concentration : l'absorption percutanée est dose-dépendante. La corrélation entre technique in vitro et in vivo sera d'autant meilleure que la concentration du produit, est identique.

Tableau 3 : Résultats d'études expérimentales de l'estimation de la pénétration percutanée concernant certains solvants

Produits	Méthode	Echantillon	Flux (mg/cm²/h)	Auteurs
Styrène	Taux calculé (Fick)		0,5	Fiserova-Bergerova
	Disparition in vivo	homme	12	Dutkiewicz
	Surveillance biologique	homme	0,5	Guillemin
	Surveillance biologique	homme	0,06	Riihimäki
Benzène	Taux calculé (Fick)		0,7	Fiserova-Bergerova
	Peau excisée in vitro	rat	0,2	Tsuruta
	Disparition in vivo	homme	0,4	Dutkiewicz
	Surveillance biologique	singe	0,2	Maibach
Toluène	Taux calculé (Fick)		0,7	Fiserova-Bergerova
	Peau excisée in vitro	rat	0,05	Tsuruta
	Charge corporelle totale	souris	0,005	Tsuruta
	Peau excisée in vitro	homme	0,08	Ursin
	Disparition in vivo	homme	18 (14-23)	Dutkiewicz
Xylène	Disparition in vivo	homme	7 (4,5 - 9,6)	Dutkiewicz
m-xylène	Taux calculé (Fick)		0,5	Fiserova-Bergerova
	Charge corporelle totale	souris	0,02	Tsuruta
	surveillance biologique	homme	0,12	Riihimäki
	surveillance biologique	homme	0,15	Lauwerys
0-xylène	Peau excisée in vitro	rat	0,006	Tsuruta
Phénol	Taux calculé (Fick)		4,62	Fiserova-Bergerova
Butylglycol	surveillance biologique	cobaye	1,5	Johanson
	surveillance biologique	homme	0,15	Johanson
Chloroforme	Taux calculé (Fick)		1,64	Fiserova-Bergerova
Trichloro-éthylène	Taux calculé (Fick)		0,27	Fiserova-Bergerova
Perchloro-éthylène	Taux calculé (Fick)		0,11	Fiserova-Bergerova
DMF	Taux calculé (Fick)		1,03	Fiserova-Bergerova
	Peau excisée in vitro	homme	9,8	Ursin
	Taux calculé (Fick)		2	Fiserova-Bergerova
Méthanol	Disparition in vivo	homme	12	Dutkiewicz

La volatilité de la substance : pour les substances pouvant s'évaporer, un système fermé (complètement ou partiellement), in vitro ou in vivo, peut influencer les résultats.

La nature de l'excipient, la cinétique d'absorption, la cinétique d'élimination...

Les données quantitatives sur la pénétration percutanée font défaut pour la grande majorité des produits chimiques industriels. Les résultats chiffrés doivent être interprétés avec prudence. Ils peuvent servir d'indication lorsqu'ils sont comparés entre eux. Il serait intéressant à l'avenir de développer des méthodes standardisées afin de comparer les résultats de la littérature.

Les méthodes de mesures de l'absorption cutanée les plus pertinentes concernant l'exposition professionnelle seraient celles qui proviennent d'études expérimentales réalisées chez des volontaires humains (Grandjean et al. 1990). En effet, les conditions de l'exposition cutanée (type, dose, durée,...) sont alors bien déterminées, pouvant mimer les conditions de travail. Elles restent cependant applicables uniquement à des produits peu toxiques.

A défaut, les études in vitro sur peau humaine doivent être préférées à des études sur des membranes animales pour plusieurs raisons : elles évitent d'extrapoler des données animales à l'humain, elles évitent les erreurs potentielles venant de l'extrapolation des données d'excrétion urinaire, et il s'agit de la seule façon d'obtenir des données pour les composés très toxiques.

Nous rappelons que la quantification de l'absorption transcutanée ne préjuge pas de la toxicité systémique : un produit qui pénètre rapidement la peau n'est pas obligatoirement responsable de toxicité systémique et inversement, un produit à très lente pénétration cutanée peut s'accumuler dans l'organisme et être responsable d'une toxicité chronique.

II.4 TOXICITÉ DES PRODUITS CHIMIQUES APRÈS EXPOSITION CUTANÉE

II.4.1 Effets locaux et régionaux

Depuis Gougerot et Carteaud (1952), la plupart des auteurs reconnaissent comme dermatoses professionnelles celles « dont la cause peut résulter en tout ou en partie des conditions dans lesquelles le travail est exercé ». Chaque pays possède sa propre législation pour définir et dresser la liste des maladies professionnelles. En France, l'incidence annuelle des dermatoses professionnelles atteint plus de 15000 cas ce qui représente 20% des cas de pathologies professionnelles (Lachapelle, 1992). Les dermites d'irritation et l'eczéma allergique de contact représentent 98% des cas.

Les catégories professionnelles les plus exposées sont les agents d'entretien et les agents de cuisine (18% des cas), le personnel du bâtiment et de la menuiserie (16%), les métiers de la coiffure (14%), les ouvriers de la métallurgie et de la mécanique (10%), le personnel médical et paramédical (8%), les employés de l'industrie plastique (8%), les horticulteurs et agriculteurs (5%) (Gérault, 1993).

Parmi les nuisances les plus fréquentes, nous citerons les métaux (chrome, nickel, cobalt...) (24%), les produits de coiffure (14%), les détergents (13%), les ciments(10%), les plastiques (8%), le caoutchouc (7%), les antiseptiques et les aldéhydes (4%), les huiles et les fluides de refroidissement (4%).

II.4.1.1 Irritation cutanée

II.4.1.1.1 Définition et mécanismes d'action de l'irritation cutanée

Le terme « irritation cutanée » regroupe toutes les lésions non immunologiques subies par le tégument au contact de divers agents physico-chimiques. Il s'agit de modifications inflammatoires réversibles.

Les termes « causticité » et « corrosion » désignent une irritation majeure aboutissant à des lésions irréversibles du tégument de type nécrose tissulaire.

Les dermites irritatives proviennent du contact d'agents directement agressifs ou d'agents habituellement inoffensifs mais devenant irritants par le fait d'utilisations répétées. La lésion est dermo-épidermique. L'irritation correspondrait à deux principaux mécanismes physico-chimiques, non allergiques (Archieri, 1992) :

- Le premier consiste en une **altération des membranes avec mort cellulaire**. Il se produit une dénaturation de la kératine de l'épiderme, une dissolution de la couche lipidique protectrice, une atteinte des membranes cellulaires et/ou des effets cytotoxiques directs.

- Le second mécanisme correspond à un **relargage de messagers chimiques par les cellules agressées** qui se trouvent dans la peau (kératinocytes, macrophages, mastocytes, fibroblastes). Les messagers les mieux caractérisés sont les médiateurs de l'inflammation : acide arachidonique, prostaglandine G2, prostaglandine H2, prostaglandines D2, E2, F2a, tromboxanes, prostacycline.

II.4.1.1.2 Diagnostic clinique de dermite irritative

Le diagnostic s'appuie sur une anamnèse détaillée et sur l'aspect des lésions.

Le terme dermatite de contact par irritation regroupe différentes lésions de la peau telles que l'érythème, les brûlures, le purpura, les ampoules, les érosions, une hyperkératose, des pustules, mais aussi des réactions non inflammatoires telles que la sécheresse et la rugosité, ou encore de véritables nécroses, par exemple avec les produits corrosifs.

On distingue en fait plusieurs formes cliniques dont les principales sont : la **dermite d'irritation aiguë** (dermite sèche érythémato-squameuse, fissurée, peu ou pas prurigineuse, localisée aux zones de contact et souvent aux doigts et aux mains, qui peut servir de point de départ à des eczémas de contact allergique) ; la **dermite d'irritation chronique**, (dermite d'usure telles que la « dermite des ménagères » qui résulte d'expositions répétées ou continues à une substance, et se traduit par une rugosité de la peau, une hyperkératose, et des crevasses) ; **les pigeonneaux** (ulcérations torpides, principalement des mains et des avant-bras, touchant les professions de la métallurgie, du tannage du cuir, de la teinturerie, les substances responsables étant le chrome, nickel, cobalt, chlorure de sodium, sels d'arsenic) ; **les brûlures** dues aux acides et caustiques.

II.4.1.1.3 Les facteurs influençant la dermite d'irritation

a- Les facteurs influençant le pouvoir corrosif ou irritant du produit

- **Une réactivité chimique importante** (liée à l'acidité ou à la basicité, au pouvoir oxydant ou réducteur, au pouvoir déshydratant, au pouvoir alkylant, à l'affinité pour les lipides cellulaires,...) vis à vis des constituants biologiques rend le produit habituellement très agressif pour la peau.

- **Etat physico-chimique** : la plupart des composés liquides attaquent immédiatement les tissus (bases fortes, oxydants..). Certains tels les hydracides en solution concentrée (HCl, HBr, HI, HF) agissent plus lentement.

Les gaz, vapeurs, aérosols microparticulaires (< 5 µm) peuvent parfois produire des éruptions cutanées graves. C'est le cas de l'ypérite (sulfure de bis 2-chloroéthyle ou gaz moutarde), gaz de combat de la première guerre mondiale, utilisé actuellement exceptionnellement en laboratoire.

Les solides réagissent lentement avec les tissus, mais certains sont très dangereux pour la peau : le phosphore blanc, les agents deshydratants solides (l'anhydride phosphorique) ou certains hydrures solides utilisés comme réducteurs de synthèse (aluminohydrure de lithium).

- **Mélange de produits** : certains mélanges sont beaucoup plus irritants que les produits purs. Ainsi le mélange chloroforme-méthanol utilisé pour extraire des produits naturels est beaucoup plus irritant que ces deux solvants employés séparément.

- **Concentration du produit** : les acides minéraux et les bases minérales à fortes concentrations sont des produits corrosifs. La dilution atténue les effets et pour des concentrations N/10 d'acides chlorhydrique et sulfurique ou d'ammoniaque, ou N/20 de soude ou de potasse, le pouvoir irritant devient négligeable.

- **La durée et le type de contact**

- La gravité des lésions varie avec le *temps d'application* : les bases minérales fortes (soude ou potasse) agissent immédiatement contrairement aux acides minéraux forts (acide chlorhydrique ou sulfurique). Il en est de même pour l'ammoniaque, les amines aliphatiques de faible poids moléculaire, les isocyanates comme l'isocyanate de méthyle.

- La gravité des lésions varie avec *l'épaisseur de la couche cornée*. A titre d'exemple, le temps de contact nécessaire pour produire une ampoule avec une solution à 50 % d'ammoniaque est de 3,3 mn pour la face, 9 mn pour le dos, et 13 mn pour les avant-bras.

- *Les contacts répétés ou un environnement occlusif* contribuent à l'usure des couches cutanées superficielles (dermite des ménagères ou des shampoingneuses).

b- Les facteurs cutanés individuels

Il existe des différences individuelles dans la résistance à l'agression des produits chimiques qui sont dues à :

- **La pigmentation de la peau** : les blonds, les roux et les albinos ont une sensibilité plus grande aux irritants et on observe des différences dues à la couleur de la peau,

- **L'âge et le sexe** : les femmes et les personnes âgées de plus de 65 ans seraient plus sensibles aux irritants,

- **Les traitements médicaux, l'état d'hydratation de la peau, la présence de lésions** au niveau de la peau (dermatoses chroniques telles que le psoriasis, l'eczéma...). Les patients atopiques supportent mal les nuisances de certaines professions : les produits de coiffure, les produits alimentaires, les fluides de coupe, les produits de nettoyage...

II.4.1.1.4 Principaux produits corrosifs et irritants pour la peau

Tous les produits chimiques ont un pouvoir potentiel d'irritation. Les principaux irritants sont les acides, les alcalins, les solvants, les détergents et les huiles minérales ou de synthèse (Archieri, 1992).

Tableau 4

Agents agressifs solubles dans l'eau	Agents agressifs insolubles dans l'eau
Solutions acides, alcalines, salines, huiles solubles, alcools, encres solubles, colorants solubles, ciments,...	Solvants organiques, gas-oil, peintures, vernis, encres grasses, colorants gras, graisses, cambouis, huiles pleines, goudrons, poudres, oxydes, métaux, résines époxy,...

1- Les acides et leurs dérivés

Les acides entraînent une déshydratation et une coagulation des protéines entraînant la mort cellulaire. Ils sont responsables de brûlures chimiques.

Les acides les plus agressifs sont les acides sulfurique (H_2SO_4), chlorhydrique (HCl), et nitrique (HNO_3), perchlorique ($HClO_4$). L'acide fluorhydrique est très agressif et sa toxicité locale dépend avant tout de sa concentration : si elle est supérieure à 50%, la destruction tissulaire est rapide, les brûlures immédiates et profondes, si la concentration de l'acide fluorhydrique est comprise entre 20 et 50%, la brûlure est décelable entre 1 à 8 heures après l'exposition, et si la concentration est inférieure à 20%, la douleur et l'érythème peuvent n'apparaître que 24 heures après l'exposition.

Les acides organiques (acide formique, acétique, trichloroacétique, trifluoroacétique) sont moins agressifs, de même que leurs anhydrides, leurs halogénures, les peracides organiques et les peranhydrides correspondants (acide peracétique et trifluoroperacétique).

Les halogénures, les oxyhalogénures des composés minéraux, les halogènes (iode, le brome, le chlore, et le fluor) sont également irritants.

2- Les bases et leurs dérivés

Les bases fortes (soude, potasse, ammoniac) entraînent une dissolution de la couche lipidique de l'épiderme, et dégradent les protéines, en particulier la kératine. Elles sont nécrosantes et provoquent des brûlures épidermiques. Leur action est immédiate.

Les bases alcalino-terreuses (hydroxyde de calcium ou chaux éteinte), sont moins agressives que les bases alcalines.

L'hydrazine, les amines aliphatiques de faible poids moléculaire (méthylamines, éthylamines...) sont beaucoup plus agressives que les amines aromatiques (aniline).

3- Les solvants

La majorité des solvants sont d'excellents dissolvants de la couche protectrice lipidique. Ils éliminent rapidement la couche de sébum superficielle et les lipides intercellulaires de l'épiderme, provoquant ainsi le dessèchement de la peau et des crevasses.

Le pouvoir irritant des solvants croît des dérivés oxygénés aux hydrocarbures saturés :

Cétones < esters < alcools < dérivés halogénés des hydrocarbures
< hydrocarbures aromatiques < HC saturés.

Cette échelle comporte en fait de nombreuses exceptions (Archieri, 1992).

Les solvants hydrocarbonés saturés : l'intensité de l'irritation cutanée produite par les solvants aliphatiques saturés (alcanes) serait dépendante de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Ils sont plus irritants que les solvants aromatiques.

Les solvants aromatiques : le benzène, le toluène, et le xylène, sous forme liquide peuvent être à l'origine d'une irritation cutanée et secondairement d'une infection. Le gas-oil, le kérosène, l'essence, le fuel domestique ont des propriétés irritantes qui dépendent de leur teneur en dérivés aromatiques.

Les solvants halogénés : les travaux réalisés par Duprat sur la peau du lapin ont permis de comparer les pouvoirs irritants cutanés des principaux solvants chlorés aliphatiques. Le trichloroéthylène, le perchloroéthylène, le chloroforme, le chlorure de méthylène, le 1,1,2-trichloroéthane sont des irritants sévères. Le 1,1,1-trichloroéthane et l'hexachlorobutadiène sont des irritants moyens. Seul le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane peut être considéré comme pratiquement non irritant.

Autres solvants : les alcools, les esters, les cétones sont moyennement irritants pour la peau. Le sulfure de carbone provoque une rougeur avec parfois apparition de brûlure du second degré, par délipidation de la peau. Le tétrahydrofurane, dioxane, nitrobenzène sont irritants.

4- Les savons et les détergents

Ils sont responsables de la classique « dermite des ménagères ». Ils induisent à forte concentration une dénaturation des protéines de la couche cornée, une rupture de la cohésion des cellules avec desquamation et une perte en eau, responsables d'une sensation de sécheresse, de démangeaisons et d'un érythème. La fragilisation de la peau, est encore accrue par la disparition du sébum.

5- Les huiles solubles

Elles sont utilisées comme huile de coupe, de refroidissement, de lubrification, de forage... Elles sont irritantes le plus souvent par leurs additifs (agents tensioactifs, antioxydants, anticorrosifs, et antiseptiques).

6- Autres agents professionnels irritants

Les agents oxydants : les acides minéraux oxygénés forts, les dérivés du chrome hexavalent, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou eau oxygénée et ses dérivés, le permanganate de potassium, le tétr oxyde d'osmium, le tétr oxyde de ruthénium, les halogènes sont tous des irritants cutanés.

Les agents réducteurs : de familles chimiques diverses et pour la plupart inorganiques, ils sont souvent très agressifs pour la peau. Nous citerons les métaux (alcalins : potassium, sodium, lithium) et métalloïdes (phosphore blanc), les hydrures simples (hydrures alcalins) ou hydrures complexes (aluminohydrures), les sels comme les sulfites alcalins, les hypophosphites. Beaucoup d'agents réducteurs sont doués de propriétés acides qui interviennent aussi dans leur agressivité (acide formique, 2-mercaptoéthanol).

Les agents alkylants : très agressifs pour la peau, ils agissent plus particulièrement sur les protéines cutanées, entraînant une nécrose cellulaire. Nous citerons les dérivés thiohalogénés (ypérite), les chloroéthers, les époxydes avec l'oxyde d'éthylène (stérilisation), l'oxyde de propylène, l'épichlorhydrine.

Les aldéhydes et leurs dérivés : pour les aldéhydes aliphatiques, le pouvoir irritant décroît avec l'augmentation du poids moléculaire. Le formaldéhyde est ainsi plus irritant que l'acétaldéhyde. Le pouvoir irritant du formaldéhyde ou du glutaraldéhyde (surtout les solutions à plus de 20 % de glutaraldéhyde) semble aussi lié à leur grande réactivité avec les fonctions amines libres des protéines cutanées.

Les phénols : phénol, résorcinol (1,3-dihydroxybenzène), hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène). Le phénol dénature les protéines cellulaires, exerçant ainsi une action caustique sur la peau qui peut aboutir à une destruction tissulaire et à une gangrène. Le phénol possède une action analgésique qui fait que la douleur due à la brûlure ne se manifeste souvent qu'avec retard. Le phénol est, en outre, très rapidement absorbé et les contaminations cutanées étendues ou répétées peuvent être suivies d'une intoxication systémique qui se traduit par une atteinte polyviscérale parfois létale. Les autres phénols présentent une toxicité cutanée assez similaire à celle du phénol.

Parmi les agents irritants rencontrés en milieu professionnel, nous citerons également les irritants naturels (graisses animales, produits végétaux, poussières, textiles, laine de verre), l'acroléine, les quinones. De nombreux dérivés renfermant un enchaînement vinylique comme l'acrylamide, l'acrylonitrile, ou les acrylates, exercent une action irritante sur la peau. Les composés halogénés de tous ces composés sont souvent des irritants encore plus puissants que les produits initiaux.

II.4.1.2 Eczéma de contact allergique

II.4.1.2.1 Définition et mécanismes de l'eczéma de contact allergique

L'eczéma de contact allergique se caractérise par une éruption érythémato-vésiculo-squameuse, prurigineuse, consécutive à l'application d'une substance exogène qui déclenche dans la peau une réaction allergique de type **hypersensibilité retardée à médiation cellulaire** de type IV dans la classification de Gell et Coombs.

La survenue d'un eczéma de contact allergique nécessite plusieurs étapes :

- *une phase d'induction* : un premier contact sensibilisant avec l'allergène, substance exogène agissant comme un haptène qui se lie aux protéines épidermiques.
- *une phase de révélation* lors d'un nouveau contact avec l'allergène : des lymphokines sont libérées par les lymphocytes mémoires antérieurement sensibilisés, induisant une réaction inflammatoire de type cellulaire, avec activation macrophagique et infiltrat maximal en 72 heures.

Il peut s'agir d'un contact direct ou d'un mécanisme aéroporté.

La capacité de fixation de certaines substances sur les protéines épidermiques entraîne un risque accru de développer un eczéma de contact. C'est par exemple le cas pour la p-phénylènediamine, le dinitrochlorobenzène, le toluènediisocyanate, divers métaux (nickel, mercure, chrome hexavalent, cobalt), les matières plastiques (résines époxydiques...).

II.4.1.2.2 Diagnostic de l'eczéma de contact allergique

L'interrogatoire recherchera des antécédents personnels et familiaux d'allergies cutanées et respiratoires (urticaire, eczéma, rhinite, conjonctivite, asthme), la prise de médicaments, l'utilisation de cosmétiques ou autres topiques locaux. L'anamnèse professionnelle s'attachera à connaître la composition des produits suspectés, les procédés de fabrication, les moyens de protection et de nettoyage utilisés, le caractère isolé ou collectif des manifestations. Les activités extra-professionnelles seront considérées (jardinage, loisirs).

La chronologie des faits sera précisée : date et circonstances d'apparition des premières lésions, leur siège, les caractères évolutifs des éventuelles poussées d'eczéma, l'évolution clinique selon les périodes de travail, l'efficacité des moyens de prévention et des traitements administrés.

L'examen clinique note une dermatose érythémato-vésiculeuse suintante, parfois sèche mais congestive, et prurigineuse. Typiquement, il existe 4 phases évolutives : érythémateuse, vésiculeuse, suintante, et desquamative. La topographie des lésions correspond aux zones de contact avec le produit suspecté : doigts, puis mains (sur la face dorsale plutôt que la face palmaire qui résiste davantage aux agressions du fait d'une

couche cornée plus épaisse), poignets et parties distales des avant-bras, visage et parties découvertes. Ces lésions sont susceptibles d'extension voire de généralisation.

L'évolution ultérieure peut se faire vers la chronicité : les plaques érythémato-squameuses sont parcourues de stries de grattage, donnant un aspect lichénifié.

Le diagnostic d'eczéma sera confirmé par la réalisation de tests cutanés. Leur but est de prouver l'eczéma de contact en reproduisant localement la lésion et d'identifier l'allergène responsable. Les épidermotests consistent à appliquer une petite quantité d'allergènes (fixée sur une cupule) sur une petite surface cutanée, le dos le plus souvent. L'allergène est fixé pendant 48 heures. Il est recommandé de faire plusieurs lectures à 48 et 72 heures, car certaines réactions sont tardives. Les groupes internationaux ont adopté une batterie standard comportant les allergènes les plus souvent rencontrés dans les enquêtes allergologiques : **Batterie standard européenne préconisée par l'ICDRG et l'ECDRG (annexe 2)**. Cette batterie de 23 allergènes permettrait de dépister environ 80% des cas d'allergie de contact. Il existe des batteries disponibles pour certaines professions (coiffeurs, photographes...) ou pour certains produits (matières plastiques, colles et constituants du caoutchouc, bois et végétaux, parfums, médicaments, colorants, métaux, photoallergènes...). Cependant, tous les allergènes ne sont pas disponibles dans le commerce et il faut parfois tester les produits apportés par le patient. Un test positif ne signifie pas toujours que la substance testée est responsable et un test négatif n'élimine pas la diagnostic.

II.4.1.2.3 Les facteurs influençant l'eczéma de contact

Certaines substances sont bien connues pour leur allergénicité (voir annexe 3).

Une fréquence et une durée de contact importante, ainsi qu'une concentration d'allergène élevée favorisent la survenue d'un eczéma.

La présence d'autres dommages cutanés, une maladie de peau va fragiliser le revêtement cutané et favoriser l'eczéma de contact. Les sujets atopiques ayant eu un eczéma des mains ou un eczéma étendu dans l'enfance ont un risque plus grand de développer un eczéma des mains professionnels, à l'âge adulte. L'existence dans l'enfance d'une peau sèche et prurigineuse serait un autre facteur prédictif important (Ducombs, 1994). Les antécédents familiaux de dermatite atopique et l'existence de manifestations respiratoires ne seraient pas des facteurs prédictifs péjoratifs.

II.4.1.2.4 Principaux agents responsables

Une liste d'allergènes par profession est donnée en annexe 3.

Les principaux allergènes professionnels sont avant tout des agents chimiques et des produits d'origine végétale. Les allergènes les plus courants sont :

- les chromates : le ciment est le plus grand pourvoyeur d'allergie au chrome. On le trouve aussi dans les bichromates (bains d'électrolyse pour traitement des métaux, photographie..)
- les agents chimiques et les produits d'origine végétale définis dans le tableau des maladies professionnelles 65 du régime général (annexe 4).
- le caoutchouc : les dérivés anti-oxydants et les accélérateurs de la vulcanisation.
- les résines époxydiques : utilisées principalement dans l'industrie des matières plastiques, résines acryliques (prothésistes dentaires), résines polyuréthannes
- Les amines aromatiques et leurs dérivés, l'aldéhyde formique, les poussières de bois, les isocyanates (Ameille, 1990), les hydrocarbures aliphatiques.

II.4.1.2.5 Diagnostic différentiel

Le principal diagnostic différentiel de l'eczéma de contact allergique est la dermatite d'irritation.

Tableau 5

Critères	Eczéma de contact	Dermite irritative
Délai d'apparition	5 à 7 j après le premier contact 24 à 48 h après les contacts ultérieurs	dans les heures suivants le contact
Signes subjectifs	prurit fréquent, souvent intense	prurit ou douleur, brûlure
Limites des lésions	dépassement la zone de contact, bords émiettés	circonscrites à la zone de contact
Aspect clinique	vésicules quasi-constantes, lésions à distance	éruption sèche, érythémateuse, vésicules rares, crevasses fréquentes, pas de lésions à distance
Histologie	spongieuse et vésicules	signes d'altération caustique de l'épiderme : nécrose, vésicules rares, bulles intraépidermiques fréquentes
Epidermo-tests	lésions eczématiformes, prurigineuse, à limites floues, pustules absentes, réaction à distance possible, pas de réaction chez le témoin.	négatif (ou limites de la réaction nettes, pustules possibles, pas de réaction à distance, réaction chez le témoin). Douleur, brûlure

II.4.1.3 Photosensibilisation

II.4.1.3.1 Dermatite phototoxique

Ce sont des réactions photochimiques non immunologiques consécutives à l'application de certains corps chimiques sur le tégument suivi d'une exposition lumineuse. Le produit doit contenir en quantité suffisante (concentrations relativement élevées) une substance ayant un pouvoir phototoxique.

Le diagnostic repose sur les photoépidermotests : des épidermotests sont irradiés par ultraviolets (UVA ± UVB). La réaction est de type toxique : érythème bien limité avec une atteinte surtout épidermique à l'histologie.

Les agents responsables sont les goudrons, les hydrocarbures polycycliques aromatiques (asphalte, brai, bitume, créosote, goudrons de houille), l'acridine, l'anthracène, le benzopyrène, le fluoranthène, le méthylanthracène, le phénanthrène, les psoralènes (présents dans de nombreuses plantes utilisées pour l'industrie pharmaceutique et cosmétologique), les médicaments (phénothiazines, tétracyclines, sulfamides,...), l'acide amyl-ortho-diméthyl aminobenzoïque, le disperse blue 35...

II.4.1.3.2 Dermatite photo-allergique de contact

Ce sont des réactions photochimiques immunologiques consécutives à l'application de certains corps chimiques sur le tégument suivi d'une exposition lumineuse.

Les réactions photoallergiques de contact sont donc, contrairement aux réactions phototoxiques, des réactions photo-immunologiques qui mettent en jeu les mécanismes de l'immunité cellulaire. Il s'agit d'une augmentation de la sensibilité de la peau au rayonnement ultraviolet le plus souvent, qui se traduit par des éruptions cutanées prurigineuses à tous les endroits du corps qui sont exposés à la longueur d'onde déclenchante et à l'allergène.

Le diagnostic repose sur les photoépidermotests. La réaction est de type eczéma, avec des limites floues. L'histologie montrerait une atteinte dermique.

Les photoallergènes les plus répandues sont certains médicaments (industrie pharmaceutique, personnel de santé,...), les crèmes de protection solaire, les salicylanilides halogénés (présents dans les désinfectants), la thiourée (antioxydant des papiers de photocopies, photographie, caoutchouc), certains végétaux (lactones sesquiterpéniques), certains métaux (nickel, chrome, cobalt), et l'olaquinox.

Tableau 6

	Phototoxicité	Photoallergie
Fréquence	chez tous les individus	individuelle
Survenue	dès la première exposition, dans les heures qui suivent l'exposition	après une période plus longue
Topographie	limitée aux parties exposées au soleil	atteinte possible des zones non exposées
Aspect clinique	aspect monomorphe, coup de soleil exagéré, brûlures, lésions érythémateuses ou bulleuses.	eczéma, aspect polymorphe, prurit, pas de brûlure
Phototests	positifs, réaction irritative strictement limitée à la zone d'application	positifs, réaction de type allergique débordant la zone d'application
Concentration nécessaire	importante	faible
Evolution	rapidement résolutive, pigmentation résiduelle parfois longue à régresser	longue, possibilité d'évolution vers une photosensibilité rémanente

II.4.1.4 Urticaire de contact

II.4.1.4.1 Définition et mécanismes

L'urticaire de contact se définit comme une éruption cutanée papulo-oedémateuse prurigineuse, passagère, due à un oedème dermique ou hypodermique, consécutive à l'application d'une substance exogène. Elle survient occasionnellement dans le milieu de travail.

La classification pathogénique des urticaires est la suivante :

- **Urticaire de contact non immunologique** : cas le plus fréquent, elle survient chez de nombreux sujets soumis au contact de l'agent responsable. Le mécanisme consiste en une histamino-libération non spécifique ou une altération de la voie arachidonique.
- **Urticaire de contact immunologique** : Il s'agit d'une réaction allergique cutanée immédiate de type I selon la classification de Gell et Coombs. Elle se développe rapidement, parfois moins d'une heure après le contact avec l'allergène, et elle commence à s'atténuer dès que la cause est éliminée. Les critères faisant évoquer l'origine immunologique sont l'anamnèse (contacts antérieurs sans symptômes), l'intensité de la réaction qui augmente lors des expositions ultérieures, le nombre faible de sujets atteints parmi la population exposée, et l'association éventuelle à une rhinite, une conjonctivite, ou un asthme. Les IgE spécifiques vis à vis de l'allergène peuvent être mises en évidence.
- **Urticaire de contact de mécanisme incertain** : Certaines urticaires représentent des réactions non immunologiques survenant chez des sujets à susceptibilité individuelle exacerbée. Le persulfate d'ammonium utilisé en coiffure est l'exemple type de cette catégorie. Il est responsable de symptômes de nature allergique, mais aussi de symptômes correspondant plutôt à une libération d'histamine d'origine non allergique.

II.4.1.4.2 Etiologies

Tableau 7 : Etiologies des urticaires (Lachapelle, 1992)

Urticaire non immunologique	Urticaire immunologique
Acide acétique, benzoïque, cinnamique, sorbique, aldéhyde cinnamique, baume du pérou, benzoate de sodium, chlorocrésol, cobalt, DMF, DMSO, essence de cannelle, ester tétrahydrofurique de l'acide nicotinique, formol, nicotinate de méthyle, pyridine carboxaldéhyde, sorbate de potassium, térébenthine...	Conservateurs et antiseptiques (acide benzoïque, alcoolbenzylique, chloramine, chlorhexidine, chlorocrésol, formaldéhyde, hypochlorite de soude, parabens, ..), médicaments (antibiotiques...), métaux (nickel, platine, rhodium), latexnaturel, textiles (laine nylon, soie); Divers: acétylacétone, ammoniacque, méthyéthylcétone, PPD, xylène, aliments, produits d'origine animale (poils,..), certains bois, les pollens...

II.4.1.4.3 Diagnostic de l'urticaire de contact

Un interrogatoire minutieux va rechercher des antécédents personnels et familiaux d'urticaire, rhinite, conjonctivite et asthme, la notion de prise médicamenteuse, une histoire professionnelle évocatrice, le type d'activités extra-professionnelles, une évolution clinique fugace.

L'examen clinique retrouve une éruption de papules dermiques, congestives, oedémateuses, le plus souvent prurigineuses, bien limitées, fugaces, persistant quelques minutes à quelques heures, et disparaissant sans laisser de traces. On distingue 4 stades cliniques : urticaire localisée à la zone d'application, urticaire généralisée, association d'urticaire généralisée et de réactions extracutanées (asthme, conjonctivite, symptômes buccaux et/ou laryngés, symptômes gastro-intestinaux) et choc anaphylactique.

Les prick-tests avec des extraits commerciaux ou avec le produit suspecté lui-même (dilué ou non) sont utiles pour rechercher une hypersensibilité immédiate et faire le diagnostic étiologique des urticaires de contact. Le test vise à reproduire une lésion d'urticaire.

Les épidermotests à lecture immédiate avec la substance incriminée seront réalisés (la lecture se fait 20 minutes plus tard).

Exceptionnellement, en cas de négativité des tests cutanés (ou de tests positifs douteux) et de fortes présomptions, certaines équipes réalisent, en milieu hospitalier exclusivement, un test de provocation cutané (Mellström, 1994).

Un dosage des IgE spécifiques dans le sérum des sujets selon la technique des RAST, pourra être utile si les prick-tests ne permettent pas à eux seuls de faire le diagnostic. Elles confirment l'origine anaphylactique de l'urticaire de contact, sans vouloir dire que le produit considéré est responsable.

II.4.1.5 Cancers cutanés

II.4.1.5.1 Définition et mécanismes

Les cancers cutanés professionnels par manipulation de produits sont des épithéliomas cutanés spinocellulaires, plus rarement basocellulaires. Ils sont souvent précédés d'états pré-épithéliomateux. Les mécanismes d'action sont schématiquement de deux types.

Le produit lui-même est cancérigène : c'est le cas de l'arsenic, qui induirait lui-même des anomalies dans les systèmes enzymatiques de synthèse de l'ADN.

Le métabolite du produit est cancérigène : c'est le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Nous avons vu précédemment qu'il est maintenant bien établi que les HAP doivent être activés dans l'organisme avant d'exercer leur activité cancérigène.

II.4.1.5.2 Etiologies

Outre les épithéliomas post-traumatiques, ou consécutifs à des rayonnements, on distingue deux étiologies principales d'origine chimique reconnues chez l'homme.

L'arsenic et ses composés minéraux : des cancers cutanés peuvent survenir chez des sujets ayant été en contact cutané de façon chronique avec de l'arsenic, voire même chez des sujets intoxiqués par voie digestive (mains souillées). Les professions exposées sont celles de l'industrie des pesticides et notamment les viticulteurs ayant manipulé des pesticides arsenicaux, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des anhydrides arsenicaux, la pyrométallurgie. L'arsenic appartient au groupe I du CIRC.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : Le contact cutané répété avec les goudrons de houille, les brais de houille, les huiles de houille, les suies de combustion du charbon ou des produits contenant des hydrocarbures polycycliques saturés, surtout le benzo-a-pyrène, est pourvoyeur de cancers cutanés. Les épithéliomas primitifs de la peau dus aux HAP saturés sont les premiers cancers professionnels décrits (étude de Sir Percival Pott sur les cancers du scrotum des ramoneurs). Actuellement, on les voit chez les ouvriers qui effectuent des travaux d'entretien de chaudières et de cheminées, qui travaillent le brai (fabrication de boulets de charbon en particulier), mais aussi lors de l'utilisation dans de mauvaises conditions d'hygiène de certaines huiles industrielles riches en benzo-a-pyrène, et dans la métallurgie. Les HAP appartiennent au groupe I du CIRC.

Epithéliomas cutanés liés à d'autres produits organiques : Le chlorure de vinyl entraîne des épithéliomas basocellulaires chez les hamsters. Un cas d'hémangioendothéliome malin cutané (angiosarcome) chez l'homme a été rapporté sans que le lien entre l'exposition professionnelle et la tumeur n'ait pu être prouvé (Lachapelle, 1992). Certains hydrocarbures halogénés agissent comme initiateurs de tumeurs cutanées : le chlorure d'allyle, le chlorure de vinyleidène, le 1,2 dibromoéthane. Les phénols entraînent des papillomes chez la souris. Le bis-(chloro-méthyl)éther est un puissant cancérigène cutané (son utilisation est réglementée, mais il peut se former par réaction du formol avec l'acide chlorhydrique). La bêta-propiolactone (solvant dans l'industrie plastique et agent de synthèse organique dans la production de vaccins) induit des papillomes cutanés.

Le béryllium, le cobalt, l'étain, le nickel, le sélénium et le zinc ont été suspectés de pouvoir provoquer des cancers cutanés professionnels mais aucune étude épidémiologique n'a confirmé ces hypothèses (Lachapelle, 1992).

II.4.1.5.3 Diagnostic

Le diagnostic des cancers cutanés est suspecté sur l'anamnèse et sur des lésions cutanées évocatrices et confirmé par l'histologie. Dans tous les cas, il faudra rechercher d'autres pathologies liées à ces produits.

Pour les cancers cutanés à l'arsenic : les lésions précancéreuses sont des kératoses dites arsenicales localisées aux paumes et plantes (kératodermie palmoplantaire) qui peuvent se transformer en épithéliomas spinocellulaires, placards érythémateux pagétoïdes, hyperpigmentation mélanique (mélanodermie), onychoses.

Les lésions malignes sont représentées par la maladie de Bowen (épithélioma intraépidermique ou in situ, qui se transforme en spinocellulaires), un épithélioma spinocellulaire, ou plus rarement un épithélioma basocellulaire. Le délai d'apparition est d'environ 25 ans, et touchent surtout les hommes. Les lésions causées par l'arsenic sont indemnisables au tableau 20 du régime général et 10 du régime agricole.

Pour les cancers cutanés au HAP : les lésions précancéreuses sont poïkylodermiques (zones irrégulières d'atrophie, de dépigmentation, d'hyperpigmentation et de télangiectasies, qui siègent surtout sur la nuque et les joues) ou des papillomes kératosiques appelés « verrues du brai » et kératoacanthome. Les lésions malignes sont typiquement des épithéliomas spinocellulaires, plus rarement des épithéliomas basocellulaires.

L'influence du rayonnement solaire (UV) comme cocarcinogène semble primordiale et entraîne souvent des réactions phototoxiques à répétition. Les brais et les goudrons semblent particulièrement concernés. Les cancers provoqués par les goudrons, brai de houille et huiles de houille sont indemnisés au titre du tableau 16 bis du régime général, les cancers provoqués par les dérivés du pétrole sont indemnisés au titre du tableau 36 bis.

II.4.1.6 Dermatoses professionnelles rares

Les sclérodermies chez les ouvriers chargés de la polymérisation du monochlorure de vinyle et des résines époxy. D'autres étiologies sont évoquées : silice, hydrocarbures aliphatiques (trichloréthylène) ou aromatiques (benzène), les solvants organiques au sens large, certaines impuretés de fabrication des huiles alimentaires (toxic oil syndrome) ou dans les préparations de tryptophane, et enfin la bléomycine.

Les lichens plans sont décrits chez les photographes travaillant au développement des films couleurs. Les substances responsables de dermatites lichénoïdes sont les produits de développement photographique, l'arsenic, les additifs du caoutchouc (isoprpylaminodiphénylamine IPPD et paraphénylènediamine PPD), l'alpha-amylase dans les produits de boulangerie, le trioxyde d'antimoine, les résines époxydes, les colorants textiles.

Les troubles de la pigmentation : les achromies provoquées par la manipulation de composés phénoliques (leucodermies mélaniques professionnelles) et les hyperchromies provoquées par les huiles chez les garagistes et les goudrons chez les salariés manipulant du brai de houille sont régulièrement rapportées.

Les « Acnés » professionnelles regroupent l'acné chlorique due à la manipulation de dérivés chlorés, les boutons d'huile résultant de l'exposition à des huiles industrielles, essentiellement minérales, et l'acné du brai (goudrons de houille et créosote).

L'eczéma de contact allergique lymphomatoïde, dont le mécanisme correspondrait à une stimulation permanente des lymphocytes T par l'haptène incriminé, reconnaît de nombreux allergènes. Les principaux cités dans la littérature sont les allergènes végétaux, le bichromate de potassium, les colorants azoïques, le diaminodiphénylméthane, éthylènediamine, HCL, formaldéhyde, glutaraldéhyde, lactones sesquiterpéniques, mercaptobenzothiazole, nickel, or, sesquisulfure de phosphore, tétraméthylthiurames.

II.4.2 Effets systémiques

Alors que les effets loco-régionaux sont très fréquents et bien connus, les intoxications systémiques après exposition cutanée aux produits chimiques ont été moins étudiées.

Des cas d'intoxications aiguës ou chroniques après exposition cutanée sont pourtant régulièrement cités dans la littérature, concernant les solvants tel l'acrylamide dans la fabrication de polymères, le nitroglycol ou la nitroglycérine, ou également les pesticides.

La voie cutanée est souvent associée à la voie pulmonaire, voire digestive, et pour la plupart des produits ayant une pénétration cutanée, on ne dispose pas d'éléments suffisants dans la littérature pour affirmer que l'absorption cutanée est seule responsable des cas connus d'intoxications.

II.4.2.1 Produits ayant une toxicité systémique après pénétration percutanée

Les toxiques susceptibles de pénétrer la peau sont soit des composés solides ou des liquides non volatils, entrant en contact avec le revêtement cutané par immersion ou projection (exposition cutanée pure), soit des solides sublimables ou générant des poussières fines et des liquides volatils (solvants par exemple) pour lesquels il existera une exposition mixte (cutanée et respiratoire). Dans ce dernier cas, on ignore assez souvent actuellement l'importance relative de l'une ou l'autre voie de pénétration.

"L'American Conference or Governmental Industrial Hygienists" (A.C.G.I.H.) a introduit la notation " skin ", qui signifie « risque pour la santé par voie cutanée », pour environ 180 substances ayant par ailleurs une valeur limite de concentration dans l'air (Grandjean, 1990). Les critères utilisés pour attribuer la notation « skin » à un contaminant sont la DL 50 chez l'animal (dose létale pour 50% des animaux traités : sont retenus les produits dont la DL 50 par voie cutanée est inférieure à 2g/kg) dans 39% des cas, la disponibilité de données humaines dans 15% des cas, la connaissance des effets toxiques directs dans 8% des cas et la parenté chimique dans 4% des cas. Quatorze pour cent des notations s'appuyaient sur des affirmations non documentées sur les substances alors que pour les 20% restants, la notation « skin » ne fait l'objet d'aucun commentaire sur la raison de sa présence (IRSST, 1994). La validation par des données humaines est donc le plus souvent absente.

Grandjean (1990) examine la liste de 17 pays et rapporte de larges variations dans la désignation « skin », allant de 24 (Hongrie) à 180 (Suisse). La liste adoptée en France comporte 90 substances. La majorité d'entre elles sont notées dans la liste de l'A.C.G.I.H. et sont communes, ou figurent au moins une fois dans les listes de 9 principaux pays (USA, et en majorité, des pays de la CEE). 46 composés sont connus comme ayant un potentiel de pénétration percutanée important et ayant par ailleurs une action toxique systémique notoire. Il s'agit en particulier des dérivés nitrés et aminés aromatiques, des dérivés nitrés et chlorés des phénols, des solvants chlorés, des nombreux insecticides organophosphorés et organochlorés, ou de dérivés minéraux tel que les sels de thallium. D'autres produits sont inscrits dans cette liste car ils entraînent surtout une atteinte cutanée sévère (p-phénylène diamine, méthylisocyanate, alcool propargyl, ou furfural).

L'annexe 5 reprend la liste adoptée en France des 90 substances ayant une toxicité potentielle après pénétration cutanée. Pour chacune d'entre elles, nous rapportons les principaux effets systémiques après exposition cutanée décrits dans la littérature.

Certains auteurs soulignent que l'importance relative de l'absorption cutanée par rapport à l'absorption respiratoire croît à mesure que les valeurs limites d'exposition atmosphérique décroissent (Fiserova-Bergerova, 1989).

II.4.2.2 Différents effets systémiques potentiels

Nous rapportons dans ce chapitre les effets systémiques décrits dans la littérature en rapport avec l'absorption cutanée de produits chimiques.

II.4.2.2.1 Pathologies neuromusculaires et psychiatriques

L'exposition aiguë ou chronique à des substances toxiques peut être à l'origine de lésions du système nerveux central ou périphérique.

L'atteinte du système nerveux central est principalement représentée par le psychosyndrome organique aux solvants.

- Tous les solvants, du fait de leur liposolubilité, passent non seulement à travers la peau mais aussi aisément la barrière hématoencéphalique et se retrouvent ainsi très rapidement dans la substance blanche. Ils peuvent de ce fait entraîner un psychosyndrôme organique aux solvants.

- D'autres substances chimiques telles le mercure, les organochlorés (aldrin, chlordane, dieldrin, eudrin, heptachlore, toxaphène, lindane, DDT...), le sulfure de carbone, le bromure de méthyle, peuvent induire une encéphalopathie.

- Parmi les autres atteintes du système nerveux central nous citerons :

- les épilepsies dues à certains produits ayant une forte pénétration cutanée tels le méthanol, les glycols, les phénols, les herbicides, le benzène,
- les syndromes parkinsoniens rapportés avec le sulfure de carbone,
- les atteintes du cervelet décrites avec les organophosphorés, le bromure de méthyle, le mercure et les organomercuriels.
- le syndrome nicotinique et muscarinique des pesticides organophosphorés.
- les lésions de la moelle épinière avec blocage des voies de transmission sensitives et motrices provoquées par le thallium.

L'atteinte des nerfs crâniens se rencontre également. Le nerf optique est sensible au méthanol, au sulfure de carbone, au tétrachlorure de carbone, au trichloréthylène, au trinitrotoluène, et au bromure de méthyle. Le sulfure de carbone peut également léser le nerf auditif et être à l'origine d'une surdité. L'atteinte du trijumeau se voit essentiellement avec le trichloréthylène.

Des neuropathies périphériques chroniques sont décrites chez les salariés exposés par contacts cutanés répétés à l'acrylamide (Grandjean, 1990). Les toxiques les plus fréquemment responsables de neuropathie périphérique sont le n-hexane, les solvants chlorés, le MIBK, le sulfure de carbone, les organophosphorés, le plomb, l'arsenic, les sels de thallium (joaillerie, rodenticide), et le mercure.

II.4.2.2.2 Troubles hépato-gastro-intestinaux

Le foie est le siège du métabolisme de la plupart des produits : il transforme un produit liposoluble en un produit hydrosoluble afin d'en favoriser l'élimination, mais entraîne aussi la formation de métabolites plus toxiques à l'origine d'hépatites toxiques.

Ces hépatites toxiques sont bien décrites avec les *solvants aliphatiques chlorés* tels le tétrachlorure de carbone (actuellement interdit) dont la pénétration cutanée est importante, et le tétrachloroéthane, les dérivés nitrés du benzène, le trinitrotoluène et les dérivés des phénols, mais surtout la méthylènedianiline (MDA) et le diméthylformamide (DMF), le 2-nitropropane. En effet, de véritables hépatites aiguës sont décrites uniquement après exposition cutanée à la MDA ou au DMF, ainsi que des hépatites fulminantes avec le 2-nitropropane.

Les polychlorobiphényles seraient plutôt inducteurs hépatiques (Conso, 1993).

Des syndromes gastro-intestinaux aigus peuvent survenir dans les suites d'une exposition au toluène, xylène, pentachlorophénol, phénol, hydroxyéthylmétacrylates.

Des syndromes antabuses sont décrits avec le diméthylformamide (Conso, 1993).

II.4.2.2.3 Pathologies rénales et vésicales

Certains produits sont bien connus pour avoir une toxicité rénale ou vésicale, mais il existe peu de cas survenus après exposition cutanée à ces substances rapportés dans la littérature. Il est décrit des atteintes rénales et des cancers de vessie avec l'aniline et les amines aromatiques ; des insuffisances rénales avec les gazolines, le méthanol (par acidose toxique), le paraquat ; des troubles rénaux avec le mercure (Lachapelle, 1992).

II.4.2.2.4 Pathologies hématopoïétiques

Il est décrit de multiples atteintes hématologiques dues à des toxiques ayant une pénétration cutanée importante. Cependant, alors que l'exposition au benzène ne se rencontre pratiquement plus en milieu professionnel, il est actuellement important de considérer le problème des **éthers de glycol**, composés hydrophiles et lipophiles largement utilisés, susceptibles de provoquer des hémolyses, des affections de la moelle osseuse, mais aussi des cancers hématopoïétiques.

Parmi les pathologies hématologiques décrites, nous citerons également : les méthémoglobinémies et/ou anémies (exposition aux amines aromatiques et leurs dérivés tels l'aniline et la nitroaniline, au benzène et dérivés nitrés, nitrophénols, hydrazine, tétryl) ; les hémolyses (heptachlore, phénylhydrazine, plomb, amines aromatiques) ; les leucopénies (benzène, lindane associé au pentachlorophénol), les aplasies (benzène, trinitrotoluène, mercure, lindane, chlordane, toluène) ; les pancytopénies (éthylène glycol monoéthyl, autres éthers de glycol) ; les syndromes hémorragiques (arsenic et ses composés minéraux, benzène, tétrachlorure de carbone) ; et enfin les leucémies et syndromes myéloprolifératifs (benzène).

II.4.2.2.5 Troubles cardiovasculaires

Parmi les composés ayant une bonne pénétration percutanée et entraînant des troubles cardio-vasculaires, nous citerons les dérivés halogénés des HC aliphatiques (troubles du rythme), les phénols (athérosclérose), le pentachlorophénol, la nitroglycérine (céphalées, hypotension, angor, tachycardie) et le nitroglycol, les insecticides organophosphorés (troubles de repolarisation à long terme et cofacteurs de pathologies ischémiques) et organochlorés (altération myocardiques), le sulfure de carbone.

II.4.2.2.6 Cancers professionnels

Une étude, publiée en 1981 par Doll et Peto, révèle que 4 à 8% des décès par cancers sont dus principalement à une exposition professionnelle, si on ne tient compte que des substances reconnues cancérigènes pour l'homme (Hours, 1992). Cela revient à estimer pour la France, que 5000 à 8000 nouveaux cas de cancers par an ont une origine professionnelle, alors que seulement une centaine font l'objet d'une déclaration. Nicholson estime que la fraction des cancers humains résultant de l'exposition aux toxiques industriels pourrait en réalité s'élever à 25% (Lauwerys, 1990).

En dehors des cancers cutanés cités au chapitre précédent, il n'existe pas dans la littérature de cancers professionnels par pénétration cutanée exclusive de produits toxiques. Cependant, dans la liste (non exhaustive) des agents potentiellement cancérigènes chez l'homme du CIRC, certaines substances organiques ou inorganiques sont susceptibles de provoquer des cancers après pénétration percutanée. C'est le cas de certains pesticides et herbicides, des amines aromatiques, des phénols, des composés nitrés, des solvants organiques (dont le benzène), des organophosphorés, des composés « cyano » organiques ou inorganiques, des goudrons... De plus, divers solvants, tel le DMSO favorisent la pénétration des produits génotoxiques dans lesquels ils sont solubilisés.

Trois facteurs doivent être pris en compte pour l'évaluation des risques en cancérogénicité chimique : la nature du produit, sa concentration et la durée de l'exposition. Un produit faiblement cancérogène peut être très dangereux s'il est très répandu. Inversement, un produit très cancérogène peut ne pas avoir d'effet décelable sur la santé si sa concentration est très faible ou l'exposition courte.

II.4.2.2.7 Effets tératogènes

La plupart des toxiques chimiques traversent facilement le placenta par diffusion passive et les conséquences, variables selon le stade de la grossesse, sont encore souvent mal connues. Le rôle de l'absorption cutanée dans la survenue des effets tératogènes est aussi souvent méconnu.

Le plomb et le sulfure de carbone sont connus pour perturber la spermatogénèse ou l'ovulation. Les études épidémiologiques et expérimentales retrouvent un risque de fausse-couche spontanée plus élevé chez les femmes exposées aux hydrocarbures aliphatiques, toluène, trichloréthylène, perchloréthylène, chlorure de méthylène, diméthylformamide, éthers de glycol, plomb et mercure. Quelques études retrouvent des associations significatives entre malformations et exposition aux éthers de glycol, toluène, diméthylformamide. Le système nerveux central représentant l'organe cible des produits foetotoxique, des effets neurocomportementaux à plus ou moins long terme sont décrits surtout avec les solvants organiques et le plomb. Des malformations cardiaques sont observées avec les solvants chlorés.

Il existe aussi un risque de contamination de l'enfant par l'allaitement en cas d'exposition de la mère à des toxiques susceptibles de passer dans le lait (polychlorobiphényles,...).

II.4.2.2.8 Autres pathologies

Nous citerons le cas particulier de l'acide fluorhydrique (HF). Il est décrit des intoxications systémiques graves (hypocalcémie, fibrillation ventriculaire) suite à la projection de solution (2,5 à 5%) d'acide fluorhydrique sur la peau (Lauwerys,1990). De même, par contact prolongé avec la peau, l'ion fluor va traverser progressivement les différentes couches cutanées et va ainsi pouvoir atteindre l'os entraînant une fluorose douloureuse, diffuse et très handicapante.

Les listes des substances reconnues comme présentant un risque pour la santé par voie cutanée ne constituent qu'une indication, sans avoir de signification absolue puisque :

- les produits chimiques susceptibles de traverser la peau et d'entraîner ensuite une pathologie systémique sont très nombreux et pas tous répertoriés (les bases scientifiques faisant souvent défaut pour évaluer quantitativement l'importance de la pénétration cutanée),

- la pénétration cutanée et la toxicité systémique d'un produit dépendent en réalité de multiples facteurs qu'il faudra prendre en compte dans l'évaluation du risque.

Du fait de la fréquence des effets loco-régionaux et de la gravité des effets systémiques (cancérogènes et tératogènes notamment), il est important de se protéger correctement contre les substances chimiques.

**COMMENT PROTEGER SA
PEAU**

III. COMMENT PROTEGER SA PEAU

La prévention du risque chimique comprend deux étapes principales : évaluer le risque et définir la meilleure prévention. En effet, l'identification de toutes les substances chimiques auxquelles est exposé le salarié et l'évaluation des conditions d'exposition doivent être rigoureuses. La substitution d'un produit toxique par un produit inoffensif (prévention primaire) ou moins toxique doit se faire à chaque fois que possible. Lorsque l'exposition aux produits toxiques est inéluctable, une prévention technique collective (ventilation, aspiration,...) est indispensable. Enfin, malgré toutes ces mesures, la prévention individuelle s'avère souvent recommandée.

La protection individuelle repose avant tout sur des mesures d'hygiène générale, le port de gants de protection et plus accessoirement sur les crèmes barrières. Pour qu'elle soit utilisée, des efforts importants d'informations et de formations sont nécessaires.

III.1 RESPECT DE RÉGLES GÉNÉRALES

Des mesures simples, à respecter aussi bien au travail qu'à domicile, sont à rappeler régulièrement aux travailleurs.

Les détergents et savons d'ateliers doivent être conformes aux normes européennes : NF T 73-101 (détergents d'atelier sans solvant pour le lavage des mains), NF T 73-102 (détergents d'atelier avec solvants). Pour le lavage des mains à domicile, il est conseillé de réduire le nombre de produit d'hygiène et d'utiliser de simples savons (savon de Marseille) ou des savons surgras à pH neutre.

Il faut proscrire l'utilisation de savons très alcalins, des détersifs et des abrasifs qui détruisent la protection naturelle de la peau. Il faut éviter les lavages intempestifs des mains. Le rinçage et le séchage des mains doit être rigoureux, sans oublier les espaces interdigitaux. L'application d'une crème émolliente après le travail est bénéfique.

Par ailleurs, il faut éviter le contact direct avec les produits d'entretien (Javel, ammoniac, lessives,...), les détachants et les décapants. Le BIT (bureau international du travail) déconseille l'emploi de solvants et proscriit formellement les solvants toxiques : essence, benzène, white-spirit,...(Tombs, 1990).

Il est recommandé d'éviter de porter des bagues pendant le travail (accumulation de produits). Il est également conseillé d'éviter l'exposition à des allergènes connus : chrome (ciments, peintures,...), nickel (bijoux, outils,...), essence de térébenthine, produits végétaux (produits cosmétiques et parfums), produits capillaires (teinture, liquide de permanente).

Il faut veiller à diminuer l'irritation mécanique, les variations brutales de température, et le contact avec des agresseurs naturels à mains nues : jardinage, bricolage, épluchage de légumes, pétrissage de pâte...

Toutes ces mesures sont indispensables mais ne suffisent pas toujours à protéger la peau. Le gant de protection reste le moyen de protection cutanée individuelle le plus efficace et sera le plus souvent préféré aux crèmes barrières.

III.2 LES GANTS DE PROTECTION

III.2.1 Définition du gant de protection

« Un gant de protection est un article d'équipement de protection individuelle (EPI) qui protège la main ou une partie de la main contre les dangers. Dans certains cas, il peut aussi couvrir une partie de l'avant-bras et du bras » (Norme AFNOR NF EN 420, 1994).

III.2.2 Réglementation et Normalisation

III.2.2.1 Les Directives Européennes

La directive européenne « utilisation des EPI » (Equipements de Protection Individuelle), 89/656/CEE, qui régit l'utilisation des gants de protection met l'employeur dans l'obligation de mettre à disposition les EPI appropriés, de vérifier leur conformité, de veiller à leur utilisation et d'assurer leur entretien.

La directive européenne « conception des EPI », 89/686/CEE, qui s'adresse aux fabricants des EPI, prévoit **trois catégories de gants** pour faire face à trois niveaux de risque (selon les niveaux de performance obtenus par les gants soumis à des méthodes d'essai normalisées) qui exigent chacune une **certification CE** pour être autorisés sur le marché européen :

1. Gants d'usage courant pour des risques mineurs (hygiène, brûlures très superficielles) : le fabricant se charge lui-même des tests et de la certification des gants (**autocertification**). Il présume que l'utilisateur peut juger lui-même de l'efficacité du gant contre des risques minimes (produits d'entretien peu nocifs, agressions mécaniques dont les effets sont superficiels tels que les gants de jardinage).

2. Gants de protection contre des risques intermédiaires (exemple : les gants de manutention qui requièrent une bonne résistance à la perforation et à l'abrasion). Ils doivent être testés et certifiés CE par un **organisme agréé**.

3. Gants d'usage complexe, pour des risques mortels ou irréversibles : c'est le cas des gants de protection contre les produits chimiques. Ils doivent être **testés et certifiés**

par un organisme indépendant agréé par la Commission Européenne qui effectue un examen CE de type (essais en laboratoire et vérification de la documentation technique du fabricant) et délivre le **certificat de conformité**. En outre, l'organisme agréé effectue un **contrôle** régulier des gants prélevés sur la chaîne de production et vérifie le système d'assurance qualité utilisé par le fabricant pour garantir une homogénéité de production. L'organisme qui se charge de cette évaluation est identifié par un numéro qui doit apparaître à côté de la marque CE.

III.2.2.2 Les Normes Européennes

Les normes françaises, ou normes AFNOR (Association Française de Normalisation), sont remplacées par les normes européennes ou « EN ».

Les principales normes européennes concernant les gants de protection sont :

EN 420 : Exigences générales pour les gants

EN 374 : Gants de protection contre les produits chimiques et les micro-organismes

EN 388 : Gants de protection contre les risques mécaniques

EN 407 : Gants de protection contre les risques thermiques (chaleur et / ou feu)

III.2.2.2.1 Norme EN 420 : Critères généraux pour les gants de protection

La norme EN 420 fixe les exigences générales pour les gants de protection concernant la conception, l'application, l'ergonomie, le confort, la sécurité, l'innocuité, le nettoyage, l'efficacité, le marquage du gant (Norme AFNOR NF EN 420, 1994).

Pour l'utilisateur, il est important de comprendre comment sont définies les tailles des gants, les marquages du gant et de son emballage. Il est aussi intéressant de connaître les informations que doit être en mesure de fournir le fabricant.

1- Tailles des gants

Tableau 8

Taille du gant	Tour de paume	Longueur de main (mm)	Longueur minimale du gant (mm)
6	152	160	220
7	178	171	230
8	203	182	240
9	229	192	250
10	254	204	260
11	279	215	270

2- Marquage

On distingue le marquage individuel du gant, le marquage du sachet individuel du gant, la marquage du conditionnement du lot (boîte ou carton).

- **Le marquage du gant** spécifie :

- le nom du fabricant,
- le nom commercial du gant,
- la taille,
- le marquage CE,

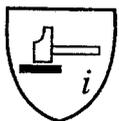
Sol-Vex®	
CE	Ansell
0072	Edmont
37-675	9

Le marquage CE indique que le gant respecte les prescriptions de la directive européenne sur l'équipement de protection individuelle.

La date de péremption doit être indiquée si les performances de protection du gant sont susceptibles d'être affectées significativement par le vieillissement. Dans de très rares cas, il arrive que le marquage d'un gant entrave ses performances : l'information devra figurer sur le conditionnement du gant.

- **Le marquage sur l'emballage** doit spécifier, en plus des items déjà cités sur le gant, le niveau de protection assuré : les gants d'usage simple porteront la mention "pour des risques mineurs seulement" ; les gants pour risque intermédiaires ou irréversibles seront marqués d'un ou plusieurs pictogrammes, accompagnés des niveaux de performances appropriés. Les pictogrammes confirment que des tests ont été effectués pour la protection contre les risques chimiques et/ou mécaniques... Le niveau de performance (compris entre 0 et 5, le plus souvent), accolé aux pictogrammes indique les résultats obtenus à des tests spécifiques. Le niveau 0 indique, soit que le gant n'a pas été testé, soit qu'il n'a pas atteint le niveau minimal de performance. Les valeurs supérieures correspondent à des niveaux de performance plus élevés.

Pictogrammes (d'après la norme européenne)



Dangers
mécaniques



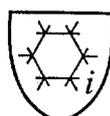
Electricité
statique



Dangers
chimiques



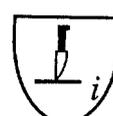
Micro-organismes



Dangers
du froid



Chaleur
et feu



Coupure
par impact



Rayonnements ionisants et
contamination radioactive

Si la protection est limitée à une partie de la main seulement, ceci devra être aussi spécifier sur l'emballage.

3- Informations : le fabricant doit pouvoir fournir les informations concernant les substances contenues dans le gant pouvant provoquer des allergies, les conseils d'entretien et de stockage si nécessaire, le type d'emballage conseillé pour le transport si nécessaire.

La norme précise d'autres exigences concernant :

La conception homogène : les coutures ne devront pas diminuer la performance.

L'innocuité : les gants doivent apporter une protection contre un risque donné, sans par eux-mêmes créer un risque supplémentaire. Par exemple, le pH du gant devra être proche de la neutralité, et le fabricant doit mentionner si le gant contient des substances susceptibles de provoquer des allergies.

La dextérité : elle est liée à l'épaisseur du gant et à son élasticité. Il existe un indice de dextérité, allant de 0 à 5. Celui-ci est fondé sur le plus petit diamètre d'une épingle qui peut être saisie, entre les doigts d'un opérateur entraîné, trois fois en moins de 30 secondes. Ce test apparaît en fait très subjectif.

L'entreposage : une exposition excessive à la lumière, à l'oxygène de l'atmosphère et à l'ozone pouvant entraîner une détérioration prématurée des gants, ils devront être entreposés dans leur conditionnement d'origine en un lieu frais et sec.

L'aptitude à un stockage prolongé : le gant doit pouvoir supporter un stockage prolongé (2 ans) sans perdre ses caractéristiques de plus de 20%. Le sachet individuel d'emballage du gant ou de la paire doit être compatible avec le matériau du gant et ne pas provoquer une migration de plastifiant ou de toute autre substance.

L'annexe A de la norme EN 420 définit les risques mineurs.

III.2.2.2.2 Gants de protection contre les produits chimiques et les micro-organismes

Ce sont des gants conformes aux exigences générales de la EN 420 décrite ci-dessus, dont les niveaux de performance mécanique sont définis suivant la norme EN 388 et dont les niveaux de **performance à la résistance chimique et/ou biologique sont déterminés par la norme européenne EN 374**. Cette norme EN 374 comporte trois parties:

- 374 - 1 : terminologie et performances requises
- 374 - 2 : détermination de la résistance à la pénétration
- 374 - 3 : détermination de la résistance à la perméation des produits chimiques

Quelques définitions

Pénétration : passage de produits chimiques et/ou de micro-organismes à travers des matériaux poreux, des coutures, des perforations ou d'autres imperfections dans le matériau d'un gant de protection à une échelle non moléculaire. Il s'agit d'un mécanisme de diffusion.

Perméation : processus par lequel un produit diffuse à travers le matériau d'un gant de protection à l'échelle moléculaire.

Dégradation : modification des propriétés mécaniques du matériau constitutif du gant à la suite du contact avec un produit chimique (gonflement, durcissement, craquelures..).

Au contact d'un produit chimique, deux phénomènes peuvent se produire simultanément : la pénétration voire la perméation, et la dégradation. Il faudra donc choisir le gant qui aura le meilleur indice de perméation.

A) Résistance à la pénétration

C'est le premier test effectué, selon la méthode de la norme EN 374-2. Préalablement à cet essai, un simple examen visuel vise à rechercher sur chaque gant la présence de déchirures ou de trous.

La résistance de l'échantillon à la pénétration est ensuite déterminée par un test de fuite à l'air et/ou plus rarement par un test de fuite à l'eau, en fonction du matériau à étudier.

L'essai de fuite à l'air consiste à gonfler un gant à l'air puis à l'immerger dans l'eau pendant plus de 30 secondes. Une fuite est mise en évidence par l'apparition de bulles d'air. Plus rarement, il est réalisé un *essai de fuite à l'eau*. Une fuite est mise en évidence par l'apparition de gouttelettes d'eau sur la partie extérieure du gant.

Les niveaux de performance sont notés de 1 à 3 dans l'ordre croissant de résistance à la pénétration. Ce classement, basé sur un niveau de qualité à la fabrication, n'offre pas une garantie absolue d'étanchéité. Si les résultats ne sont pas satisfaisants, le gant est jugé inefficace et aucun autre test ne se justifie.

Il est admis que les gants qui résistent à la pénétration constituent une barrière efficace contre les risques microbiologiques. Par conséquent, un gant qui porte le pictogramme des risques biologiques a passé avec succès le test de pénétration.

Par contre, la connaissance de ce classement n'est pas suffisante pour savoir si un gant protège contre tel ou tel produit chimique et pendant quelle durée cette protection est assurée. Il faut y associer un test de perméation.

B) Résistance à la perméation

Les produits chimiques peuvent traverser le gant de protection, même si celui-ci ne présente aucune porosité ni imperfection. Il est donc important de prendre en compte les résultats des tests de perméation effectués selon la méthode de la norme EN 374-3 pour choisir un gant.

La perméation se caractérise par la mesure de deux grandeurs : le temps de passage, critère essentiel pour la sélection d'un gant, et le flux de perméation.

Temps de passage : intervalle de temps s'écoulant entre l'application d'un produit chimique d'essai à la surface externe du matériau du gant de protection et l'apparition de ce produit de l'autre côté du matériau. Il s'exprime en minutes.

Flux de perméation : quantité de produit chimique passant à travers le gant par unité de temps et par unité de surface, lorsque l'équilibre est atteint. Il s'exprime en $\mu\text{g}/\text{mn}/\text{cm}^2$.

Mesure quantitative du temps de perméation selon la norme EN 374-3

Un échantillon de gant est placé dans une cellule d'essai à deux compartiments, l'un contenant le produit à tester et l'autre un milieu collecteur. Ce milieu collecteur peut être gazeux (air, azote, gaz inerte et non inflammable tel que l'hélium) ou liquide (eau ou tout autre liquide n'influant pas sur la résistance d'un matériau à la perméation). Il est analysé quantitativement et périodiquement afin de détecter la quantité de produit qui a pu traverser le gant.

Un minimum de trois échantillons est étudié pour un même type de gants. Quand les gants sont hétérogènes (surépaisseurs, coutures, constitués de plusieurs matériaux), un des échantillons correspond à la partie la plus fragile du gant.

La mesure de la concentration des produits d'essai dans le milieu collecteur se fait selon différentes méthodes d'analyses quantitatives et/ou qualitatives : spectrométrie UV (ultraviolet) et IR (infrarouge), chromatographie en phase gazeuse et liquide, colorimétrie (pour les acides inorganiques et les bases), comptage par détection de molécules marquées. Selon l'équipement utilisé, les mesures analytiques sont effectuées en continu, ou à intervalles réguliers.

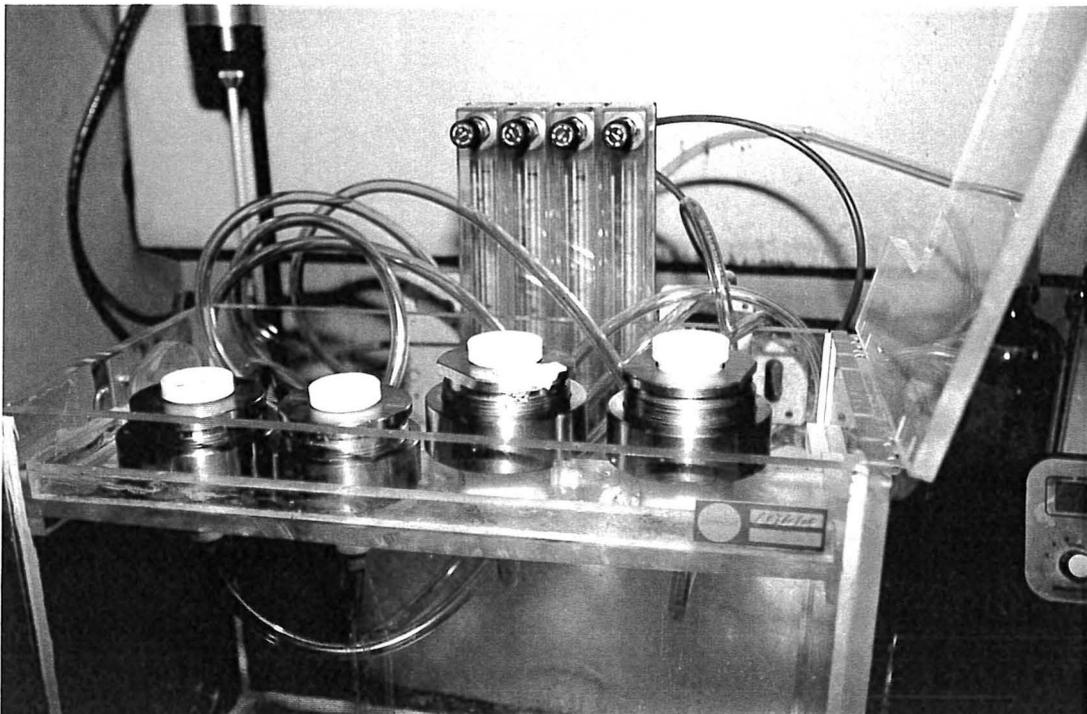
Le temps de passage, mesuré en minutes pour chaque échantillon, correspond au moment où l'équipement d'analyse détecte un flux de perméation de $1\mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$ (sensibilité minimale du système d'analyse pour le produit chimique d'essai). Le temps moyen de passage pour chaque type de matériau est noté. Il est important de vérifier que les résultats obtenus pour chacun se trouvent à $\pm 20\%$ de la moyenne. En conformité avec la norme EN 374, le temps de passage est traduit **en indice de perméation** : le gant dont l'indice de perméation est le plus élevé résiste le mieux à la perméation.

La norme établit les indices de protection suivants (niveaux de performance) :

Temps de passage (mn)	>10	> 30	> 60	> 120	> 240	> 480
Indice de protection	1	2	3	4	5	6

Les mesures du temps de passage d'un produit chimique défini sont variables d'un laboratoire à l'autre. Par exemple, la moyenne et l'écart-type pour la mesure du temps de passage de l'acétone à travers du néoprène (0,41 mm) sont $13,12 \pm 0,72$ min. L'écart-type interlaboratoires est de 3,04 min (Norme EN 374-3).

Les normes américaines ASTM (American Society for Testing and Materials) précisent en outre des vitesses de perméation. A temps de perméation identique, on choisira le gant qui a la vitesse de perméation la plus faible.



Dispositif du test de perméation

Facteurs influençant les résultats des tests de perméation :

- La nature et la concentration du produit chimique testé (le produit est présumé être testé à l'état pur lorsque les tableaux de résistance fournis par les fabricants ne donnent aucune précision).
- La nature du gant et les conditions d'utilisation : la nature du matériau du gant et son épaisseur, le nombre de couches constitutives (gant monocouche ou multicouche) et leur disposition, le mode de fabrication du gant (trempage, dissolution ou combiné) et la formulation du gant (Mickelsen, 1987 ; Sansone, 1980).
- La méthodologie des tests : la nature du milieu collecteur, le système d'analyse utilisé, la température d'essai (Mellström, 1994).

C) Tests de dégradation

La méthode d'essai est actuellement en préparation par le Comité Européen de Normalisation. La norme européenne correspondante n'est pas parue à ce jour. Certains fabricants font leurs propres tests de dégradation depuis plusieurs années, principalement pour tester de nouveaux matériaux à l'étude. Les normes américaines ASTM prévoient des tests de dégradation (Stampfer, 1988).

D) Problème des mélanges de produits chimiques

Les laboratoires agréés ne testent pas habituellement les gants avec des mélanges de produits chimiques pour délivrer le certificat de conformité. Ils peuvent le faire à la demande de l'utilisateur. Lors du test de perméation concernant un mélange de produits, il est recommandé que l'équipement analytique soit capable de détecter tous les constituants significatifs.

III.2.2.2.3 Gants de protection contre les risques mécaniques

Le risque mécanique étant parfois associé au risque chimique, il est important de prendre en compte la résistance mécanique dans le choix d'un gant.

Les gants de protection contre les risques mécaniques sont des gants conformes aux exigences générales de la norme EN 420 et ayant obtenus un classement de performance pour les caractéristiques mécaniques selon les méthodes d'essai de la **norme EN 388**, qui testent l'abrasion, la coupure par lame, la déchirure, la perforation, la coupure par impact, et le risque de décharge électrostatique.

Le pictogramme relatif au risque mécanique est suivi de 4 chiffres indiquant les niveaux de performance obtenus aux tests suivants (Gros, 1989 ; Normes AFNOR EN 388, 1994) :

Tableau 9

Tests / niveaux	0	1	2	3	4	5
a. résistance à l'abrasion : nombre de cycles d'abrasion nécessaires pour user l'échantillon du gant (test interrompu à 8000 cycles)	< 100	100	500	2000	8000	
b. résistance à la coupure par lame (facteur) : nb de cycles nécessaires pour couper l'échantillon à une vitesse constante	< 1,2	1,2	2,5	5	10	20
c. résistance à la déchirure (Newton) : force maximale, en Newton, nécessaire pour déchirer l'échantillon	< 10	10	25	50	75	
d. résistance à la perforation (Newton) : force nécessaire pour percer l'échantillon avec un poinçon normalisé	< 20	20	60	100	150	

Les niveaux de performance sont classés dans un ordre croissant :

- Gants de protection mécanique *d'usage général* : niveau de performance 1 pour toutes les caractéristiques mécaniques (classement 1,1,1,1)
- Gants de protection mécanique *renforcée d'usage général* : niveau de performance ≥ 2 pour au moins une caractéristique mécanique et de niveau 1 pour les autres (ex : classement 1,3,2,1)
- Gants de protection mécanique *d'usage limité* : niveau de performance ≥ 2 pour au moins une caractéristique mécanique et éventuellement non classé pour une ou plusieurs autres caractéristiques mécaniques (ex : classement 1,3,1,0)

Sur certains gants, on peut trouver deux autres pictogrammes :

"Coupure par impact", signifie que le gant ne sera pas coupé par une lame tombant d'une hauteur de 150 mm (test éliminatoire de tout ou rien).

"Résistivité volumique électrique", signifie qu'un gant est en mesure de réduire le risque de décharges électrostatiques. Il s'agit d'un test éliminatoire de tout ou rien.

Ces pictogrammes n'apparaissent que quand les gants ont passé avec succès le test concerné. On parle de *gants de protection mécanique optionnelle* : classement de performance pour les 4 caractéristiques mécaniques et conforme à l'une des caractéristiques de résistance à la coupure par impact (1 niveau) ou de propriété antistatique (1 niveau).

III.2.2.2.4 Gants de protection contre les risques thermiques

Le risque chimique pouvant être associé au risque thermique dans certaines professions, il est parfois nécessaire de prendre en compte la résistance à la chaleur et/ou au feu.

Les gants de protection contre les risques thermiques sont conformes aux exigences générales EN 420 (la taille doit permettre de pouvoir enlever facilement les gants de performance 3 et 4 en cas d'urgence), ont au moins le classement 1 pour les caractéristiques mécaniques d'abrasion et de déchirure EN 388, et ont un classement de performance pour les caractéristiques thermiques selon les méthodes d'essai décrites dans la norme **EN 407**, relative aux gants de protection contre la chaleur et/ou le feu (AFNOR 407, 1994).

Le marquage du gant doit comporter le pictogramme "chaleur et/ou feu", suivi d'une série de six chiffres indiquant les niveaux de performance (de 0 à 4) correspondant aux 6 essais suivants :

a- Inflammabilité / comportement au feu : ce test, effectué pour les gants pouvant entrer en contact avec des flammes, mesure la durée pendant laquelle le matériau reste enflammé et se consume après que la source d'ignition ait été supprimée. Le matériau ne doit pas fondre et les coutures éventuelles ne doivent pas être détériorées dans la zone d'exposition à la flamme, après une durée d'inflammation de 15 secondes.

b- Chaleur de contact : un échantillon de la paume du gant est exposé à des températures de 100°C, 250°C, 350°C et 500°C. Il est noté la température à laquelle aucune douleur n'est ressentie, après un minimum de 15 secondes, par le sujet qui porte les gants. Ce test doit être demandé si l'utilisateur d'un gant de protection chimique est amené à manipuler des objets dont la température est supérieure à 100°C.

c- Chaleur convective : la méthode d'essai mesure le temps pendant lequel le gant est capable de retarder le transfert de la chaleur provenant d'une flamme.

d- Chaleur radiante : la méthode d'essai mesure le temps nécessaire à un échantillon pour atteindre une température donnée (25 kW/m²) lorsqu'il est exposé à une source radiante.

e- Petites projections de métal liquide : des gouttelettes de métal fondu sont projetées sur un échantillon de gant (20 gouttelettes par minutes). Il est noté le nombre de gouttes nécessaires pour élever l'échantillon à une température de 40°C.

f- Grosses projections de métal en fusion : du fer en fusion est versé sur une feuille de vinyle « simulant la peau » et placée à l'intérieur du gant. Il est noté la masse de fer nécessaire pour obtenir une détérioration de cette feuille de vinyle (signes de lissage ou modification de la face extérieure grenée). Il s'agit d'une simple appréciation visuelle.

Tous ces tests sont facultatifs, et lorsque le gant n'a pas été testé contre un de ces risques particuliers, une croix "X" est noté à la place de l'indice.

Les niveaux de performance, notés de 1 à 4, définissent des sous-catégories :

- *gants de protection thermique d'usage général* : niveau 1 pour les 4 premières caractéristiques thermiques (classement 1,1,1,1)

- *gants de protection thermique renforcée d'usage général* : niveau ≥ 2 pour au moins une des 4 premières caractéristiques thermique et niveau 1 pour les autres caractéristiques thermiques (ex : 1,2,1,1,)

- *gants de protection thermique renforcé d'usage limité* : niveau ≥ 2 pour au moins une des 4 premières caractéristiques thermique et éventuellement non classé pour une ou plusieurs autres caractéristiques thermiques (ex : 0,2,1,1)

- *gants de protection thermique optionnelle* : gants ayant obtenu un classement de performance pour les caractéristiques thermiques et ayant obtenu un classement de performance à l'une des caractéristiques concernant les petites ou les grosses projections de métal en fusion.

Les résultats des tests standardisés de résistance chimique, mécanique, et thermique, sont intéressants à considérer pour le choix d'un gant de protection chimique, bien qu'ils soient effectués en laboratoire sur des gants neufs, sans tenir compte des conditions d'utilisation au travail, de la durée de travail, et de l'usure, qui peuvent affecter la performance d'un gant. Il est parfois recommandé de compléter toute sélection de gant par des tests pratiques.

Les résultats obtenus aux tests de perméation par une substance ne sont pas extrapolables à d'autres substances ou à un mélange de produit. Il est alors préférable de demander au fabricant de réaliser les tests avec les produits eux-mêmes.

III.2.3 Différents types de gants de protection chimique

La variété des gants proposés à usage professionnel est considérable. Il n'existe pas de gant universel. En matière de protection chimique, on distingue différents types de gants selon leurs caractéristiques.

La nature des matériaux employés :

- Caoutchouc naturel : latex naturel,
- Caoutchoucs synthétiques : néoprène, nitrile, butyle, viton, styrène-butadiène,
- Matières plastiques : polyvinylchlorure (vinyle), polyvinylalcool (PVA), polyéthylène (PE),
- Gant multicouche : laminé de polyéthylène et d'éthylène-vinylalcool ou d'éthylvinylacétate.
- Le textile est parfois associé : tissu (coton, fibres synthétiques), fibres Spectra et Kevlar.

Le mode de fabrication

- polymérisation en émulsions à partir de monomère : latex de caoutchouc naturel ou de caoutchouc synthétique (polychloroprène, nitrile).
- élastomères à partir de dissolutions (permet l'élaboration d'élastomères n'existant pas sous forme latex) : polyéthylène chlorosulfoné, butyle, viton.

La nature du plastifiant utilisé pour les matériaux plastiques

L'épaisseur des matériaux et la constitution du gant en monocouche (matériau homogène) ou en plusieurs couches superposées. Les gants de protection chimique ont en général une épaisseur de 0.38 à 0.40mm.

Gants supporté ou non supporté : le gant supporté possède une solide doublure en tissu (coton ou jersey) qui assure un meilleur confort et augmente la résistance mécanique du gant, offrant ainsi une protection supérieure contre les déchirures, les coupures et l'abrasion. En milieu chimique, ce type de gant est plutôt réservé à la manutention.

Le gant de protection chimique est non supporté dans 95% des cas. En effet, les gants non supportés conviennent idéalement aux applications qui exigent, d'une part, une résistance aux produits chimiques et d'autre part, une sensibilité et une dextérité tactiles.

Gants flockés ou suédés : Il s'agit de gants non supportés à l'intérieur desquels on ajoute des particules de coton. Le gant est ainsi plus confortable (sa résistance mécanique et/ou chimique n'est pas augmentée).

Caractéristiques de formes : manchettes courtes ou longues ; gants main gauche, main droite, ou ambidextre ; gants à 5 ou 3 doigts ou moufles (les gants de protection chimique ont 5 doigts).

Le gant peut aussi subir :

- **une chlorination**, halogénéation (Cl_2) du gant avant son conditionnement, qui permet de réduire les phénomènes d'intolérance cutanée et facilite l'enfilage du gant.

- **un traitement bactériostatique et fongicide** pour contribuer à la réduction de la prolifération bactérienne et combattre l'irritation cutanée.

- **une adhésion** pour le rendre antidérapant et assurer une meilleure préhension.

III.2.3.1 Gants en caoutchouc

Caoutchouc : substance élastique, dont le principal constituant est un hydrocarbure insaturé.

Latex : toute dispersion dans un milieu aqueux de particules de caoutchouc, naturel ou synthétique (latex naturel, latex synthétique).

Les caoutchoucs naturels et synthétiques sont des produits complexes dont la composition comporte de nombreux produits (jusqu'à une vingtaine) et dont la fabrication au trempé répond à différentes formulations. Le caoutchouc le plus utilisé dans la fabrication des gants est le latex naturel.

III.2.3.1.1 Gants en latex ou caoutchouc naturel

Le latex naturel est recueilli sous forme de gomme liquide par saignée de l'écorce de l'Hévéa Brasiliensis. L'élastomère de base est le 1-4 cispolysoprène.

La fabrication des gants est faite selon le procédé au trempé : un moule en porcelaine est plongé dans un bain coagulant contenant le latex centrifugé, l'eau, des accélérateurs de vulcanisation (thiurams, mercaptobenzothiazole, dithiocarbamates, diphénylamine), des antioxydants (dérivé de la paraphénylènediamine).

Le gant de protection chimique en latex naturel est habituellement non supporté.

Le latex naturel possède *d'excellentes propriétés physiques*. Il assure une bonne dextérité, une sensibilité du toucher. Son élasticité est importante (coefficient d'élasticité de 700%). Il est confortable, tout en assurant une bonne résistance mécanique.

Il s'agit d'un gant de protection contre l'eau et certains solvants à base d'eau (éthylène glycol), de nombreux *acides et bases*.

Il est surtout utilisé par le personnel de santé et des institutions de soins, les chirurgiens, les agents d'entretien (lessives, savons et détergents), les laborantins, ou en milieu industriel pour protéger la main en milieu humide ou poussiéreux.

La latex présente de nombreux inconvénients : il est susceptible d'être traversé par de nombreuses substances chimiques. Il est déconseillé pour la protection contre les solvants organiques, les esters, les huiles, les graisses, les sels oxydants, les acides forts. Il n'assure pas une protection efficace vis à vis de certains allergènes (nickel) et est lui-même susceptible de provoquer des allergies.

Les articles en latex n'ont aucune résistance à la flamme, et une résistance moyenne à l'abrasion et aux coupures. (Ils ont une mauvaise perméabilité au gaz, un mauvais vieillissement à l'ozone).

III.2.3.1.2 Gants synthétiques en caoutchouc

Les caoutchoucs synthétiques sont des dispersions aqueuses de particules de polymères produites par polymérisation en émulsion à partir de monomères.

Ces procédés ont été développés pendant la deuxième guerre mondiale pour reproduire par synthèse le latex de caoutchouc naturel. Les latex de polychloroprène et de caoutchouc nitrile sont les plus utilisés.

La polymérisation en émulsion utilise 4 éléments de base : le monomère, l'eau, un savon (tensio-actif, émulsifiant ou dispersant), et un catalyseur qui provoque la polymérisation du monomère. Le monomère diffère selon le gant : il s'agit de l'acrylonitrile et du butadiène pour le nitrile, et du 2-chlorobutadiène pour le néoprène.

Les propriétés du latex formé et celles du polymère ou copolymère dépendent de la façon dont les constituants sont mis en oeuvre.

On y ajoutera :

- un agent de transfert (qui régule la masse moléculaire du produit final),
- un inhibiteur : la réaction est stoppée dès que la conversion souhaitée est obtenue (on utilise par exemple le diméthylthiocarbamate de sodium, disulfure de tétraéthyl thiuram).
- des agents antioxydants, afin de prévenir la dégradation par l'oxydation (on utilise divers produits de la classe des phénols alkylés),
- des additifs de finition : bases minérales pour ajuster le pH, bactéricides, agents anti-gels, agents tensio-actifs (stabilisants),
- des agents mouillants et plastifiants, et des agents de vulcanisation.

Le procédé de fabrication des gants en caoutchouc synthétique est semblable à celui des gants en latex naturel puisqu'il se base sur le procédé au trempé : les gants sont obtenus par immersion d'une forme en porcelaine le plus souvent (ou en aluminium), dans un bain coagulant de latex synthétique contenant les ingrédients nécessaires. Après séchage, il y a coagulation du latex sur la forme.

Les caoutchoucs synthétiques servent à fabriquer des gants à usage industriel qui doivent protéger l'utilisateur contre certains produits chimiques ou contre des risques mécaniques. Ils sont également utilisés en coupage avec du caoutchouc naturel pour minimiser le gonflement des gants de ménage au contact des graisses animales ou végétales.

III.2.3.1.2.1 Nitrile

Les monomères de base sont l'acrylonitrile (obtenu à partir du propane, O₂, et NH₃) et le butadiène. Le contenu en acrylonitrile du polymère varie entre 18% et 40% avec une valeur moyenne d'environ 33%. Les rapports des monomères sont des paramètres importants : la polarité du polymère augmente avec la teneur en acrylonitrile et la carboxylation, ce qui améliore la résistance aux hydrocarbures mais diminue l'élasticité et la souplesse à basse température.

Le gant en nitrile est le plus souvent non supporté. Habituellement, quelque soit le fabricant, le gant classique en nitrile mesure 30 cm de long et 0.38mm d'épaisseur.

Etant très polyvalent, c'est le gant le plus utilisé pour la protection chimique. Il assure une protection efficace contre les *dérivés des hydrocarbures*, les *hydrocarbures aliphatiques*, (kérosène, white-spirit...), *certaines alcools*, *certaines amines*, *alcalins inorganiques* (soude,...), *polyols* (éthylène glycol), *huiles végétales*, *graisses*.

Les gants à teneur supérieure en acrylonitrile offrent une bonne résistance vis à vis des solvants aliphatiques mais une protection limitée contre certains solvants chlorés.

En outre, le nitrile possède une *excellente résistance mécanique* (supérieure au latex ou néoprène et au cuir). Certains types de gants en nitrile sont d'ailleurs utilisés pour la manutention.

Le nitrile est utilisé principalement pour la fabrication et l'utilisation de peintures, colles, vernis, adhésifs, produits phytosanitaires, dans l'industrie de la teinturerie et de la tannerie, dans l'imprimerie, l'industrie chimique, les raffineries pétrolières, et le nettoyage industriel.

Leur propriété mécanique permet de les utiliser pour l'emballage, l'entretien, ou l'assemblage de pièces, la fabrication métallique légère, et la manipulation de matériaux de construction.

Il existe des gants en nitrile jetable, à manches courtes, de 0.1 mm d'épaisseur, dont la résistance mécanique est importante et qui assure une résistance chimique beaucoup plus

polyvalente que celle du latex. Ce type de gant est intéressant pour protéger du risque d'éclaboussures dans les laboratoires ou encore pour les personnes allergiques au latex naturel comme gant de remplacement (sans oublier que le nitrile, tout comme les autres gants en caoutchouc synthétique peut contenir des substances allergisantes telles que des thiurams).

Le nitrile est rapidement dégradé par les cétones (MEK, MIBK, acétone, EK). Il est déconseillé pour le contact avec les agents oxydants (acides nitriques, sulfuriques,...), les produits organiques azotés, les esters, les composés halogénés (dichlorométhane, chlorure de méthylène,...), le benzène (la protection contre le toluène, le xylène et le trichloroéthane varie selon les fabricants).

Il a une moins bonne élasticité et souplesse que le latex naturel.

Leur coût est actuellement trois fois plus important que celui du gant en latex.

III.2.3.1.2 Néoprène (ou polychloroprène)

Les gants en néoprène sont les premiers gants en caoutchouc synthétique : le néoprène a été développé en 1930 par DuPont de Neumours, et les premiers latex de polychloroprène sont apparus en 1934. L'élastomère de base est le polychloroprène (polymère du 2-chlorobutadiène), obtenu par chlorination du butadiène.

La polymérisation du chloroprène conduit à un polymère de masse moléculaire très élevée, à structure très ramifiée et fortement gélifiée. Il s'agit du polymère synthétique obtenu en émulsion se rapprochant le plus du caoutchouc naturel. Il s'agit de gant supporté ou non.

Il assure une protection efficace contre la *plupart des solutions chimiques aqueuses (acides et basiques)*, les produits *caustiques, détergents et savons, certaines amines, la plupart des alcools, les polyols, les phénols*, les huiles végétales, tous les agents oxydants forts (et si cette résistance est insuffisante on peut utiliser des gants en néoprène recouvert d'une couche d'hypalon), les *hydrocarbures aliphatiques, les huiles et les graisses*.

La résistance à l'abrasion est bonne. Le néoprène n'entretient pas la combustion. Il a une bonne tenue à la lumière, aux UV et à l'ozone.

Le néoprène est utilisé pour les gants fins de chirurgien, les gants de ménage industriel, le galvanisage (traitement de surface), le dégraissage, dans les usines pétrochimiques.

Il est déconseillé pour les hydrocarbures aromatiques ou chlorés (trichloroéthylène, CCl₄), les aldéhydes, les cétones, les amides, les dérivés nitrés, et la plupart des esters et éthers.

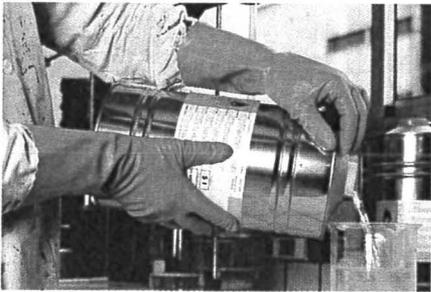
Sa résistance mécanique aux coupures et aux perforations n'est pas bonne.

Exemples des principaux gants utilisés

Gants en latex



Gants en nitrile



Gants en néoprène



III.2.3.1.2.3 Butyle

Les élastomères de base sont l'isobutène (97 à 99.5%) et l'isoprène (0.5 à 3%).

Le butyle présente une résistance élevée aux *acides, aux bases, à la plupart des solutions aqueuses*. Il protège contre les *aldéhydes, certaines amines* (sauf butylamine et triéthylamine), *amides, esters* (acrylates sauf le butylacrylate, et méthacrylates), *éthers, peroxydes, alcools, polyols, phénols, cétones*, résine formaldéhyde, isocyanates, composés azotés (nitropropane,...).

Ce matériau est imperméable aux gaz, présente une grande souplesse et une résistance physique correcte.

Le gant en butyle, indiqué dans l'industrie chimique, est très rarement utilisé car il est coûteux.

Le butyle est inefficace contre les composés halogénés, les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques et alicycliques. Il possède une résistance relativement médiocre aux solutions minérales.

III.2.3.1.2.4 Viton

L'élastomère de base est un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène.

Le viton possède une excellente résistance *aux solvants organiques, notamment halogénés* (tétrachlorure de carbone) *et aux hydrocarbures aromatiques* (benzène, xylène, le toluène...), à la plupart des *acides minéraux, agents oxydants forts (peroxydes), alcools, polyols, phénols, acétone*, biphényles polychlorés (PCB) huiles, essences, lubrifiants. Il ne présente pas de vieillissement naturel et est imperméable aux gaz.

Le gant en viton est indiqué dans l'industrie chimique mais est en fait très peu utilisé.

Il est très coûteux (30 à 40 fois plus cher que les gants en latex naturel) et inefficace contre les esters, les éthers et les dérivés nitrés.

III.2.3.1.2.5 Styrène-butadiène

Ce sont les gants chirurgicaux hypoallergéniques (gants Elastyren 4), dépourvus d'agents de vulcanisation (mercaptobenzothiazole et tétraméthylthiuram), principaux responsables des eczémas de contact. L'antioxydant est le dithiocarbamate de zinc qui est très rarement sensibilisant. Ces gants sont indiqués pour les sujets allergiques aux accélérateurs de vulcanisation et agents antioxydants du caoutchouc. Cependant, ils ne sont pas très résistants ; ils se déchirent à la moindre abrasion.

III.2.3.2 Gants en matériaux synthétiques plastiques

Les gants en matériaux synthétiques plastiques sont des polymères de synthèse élaborés à partir de monomères. Ils comprennent, comme les gants en caoutchouc synthétiques, des stabilisants, des vulcanisants (pour améliorer les propriétés physico-chimiques), des antioxydants (anti-vieillessement), des pigments (pour la couleur), des épaississants (pour modifier l'épaisseur lors du trempage). On retrouve aussi des plastifiants pour modifier les propriétés de flexibilité et souplesse, les propriétés chimiques et d'inflammabilité.

Ils sont utilisés de façon générale contre les produits corrosifs, les acides, les bases, les dérivés du pétrole, et l'humidité. Selon leur épaisseur et leur composition, ils offrent une résistance plus ou moins importante à divers solvants.

III.2.3.2.1 PVA ou Polyalcool de vinyle

Il est formé à partir de l'éthane, CH_3COOH , et de l'acétate de vinyle, par alcoholes.

Il s'agit de gant supporté.

Il offre une résistance élevée contre de nombreux solvants *liquides non aqueux*.

Ils sont très efficaces contre les *solvants aliphatiques et alicycliques, aromatiques, halogénés (chlorés)*, nitrobenzène, les *esters* (sauf le di-n-octyl-phtalate), *éthers*, et *cétones* (excepté l'acétone), les isocyanates (TDI).

Le PVA est utilisé dans les laboratoires, l'imprimerie, l'industrie chimique, et dans tous les domaines où il est manipulé des solvants organiques puissants.

Le principal inconvénient du PVA est qu'il est inefficace en solution aqueuse car il est soluble dans l'eau. De plus, il est inefficace contre les acides (minéraux et organiques), les aldéhydes, les amines et amides, l'acétone, la plupart des alcools, les phénols.

Le gant en PVA n'est pas très agréable à porter car il est assez raide. Son coût est supérieur au nitrile ou néoprène.

III.2.3.2.2 Vinyle ou chlorure de polyvinyle

C'est un polymère de synthèse, formé à partir de l'éthane et HCl.

Le vinyle est souvent associé au bis (2-éthylhexyl) phtalate (DOP) qui est suspecté de propriétés cancérogènes et tératogènes. Il s'agit souvent de gants supportés.

Le vinyle protège contre les *produits caustiques, les détergents, les antiseptiques* à base de p-chloro-m-crésol et de glutaraldéhyde (mais laisse passer l'éthanol et l'isopropanol), certains *acides minéraux forts, les bases, les sels, les huiles de coupe*, un certain nombre de produits hydrosolubles comme les fluides de refroidissement en solution aqueuse (gants en vinyle épais). Par contre, il offre une protection moyenne pour les huiles et les graisses.

Il possède une assez bonne résistance aux déchirement, de bonnes caractéristiques électriques et une assez bonne perméabilité aux gaz. Il est peu cher car son coût de fabrication est bas.

Le vinyle est surtout utilisé pour les gants à usage médicaux ou dans les salons de coiffure. Les gants en vinyle sont recommandés lors d'une exposition au nickel (personnel de nettoyage des hôpitaux,...) car le nickel traverse les gants en caoutchouc (Schwope, 1981). Le vinyle est déconseillé pour la plupart des solvants (organiques, cétoniques, aromatiques), les alcools, aldéhydes, amides, amines, esters, tous les composés halogénés, les hydrocarbures aliphatiques et alicycliques saturés.

Par températures basses ou en cas de contact avec des solvants minéraux, le vinyle perd toute sa flexibilité et risque de se fissurer. Sa résistance à l'abrasion est faible.

III.2.3.2.3 Polyéthylène

Le produit de base est l'éthylène formé à partir de l'éthane.

Il s'agit de gants très fins, ambidextre, surtout utilisés par le personnel médical pour des usages ponctuels et les personnes manipulant des produits alimentaires.

Inefficace contre de nombreux acides, les aldéhydes (formaldéhyde..), les amides, esters, éthers, composés halogénés, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, alcools, phénols, cétones, leur place est limitée pour la protection chimique.

Il existe des gants en polyéthylène chlorosulfoné (hypalon) : l'élastomère de base est le polyéthylène chlorosulfoné. Ils possèdent une excellente résistance à l'ozone, une excellente tenue aux agents oxydants forts (acide nitrique), une très bonne résistance à l'abrasion et aux flexions répétées. Les gants en polyéthylène chlorosulfoné ont une résistance importante aux huiles et aux essences. Ils protègent contre de nombreux produits chimiques, excepté le trichloroéthylène, et le CCl_4 .

III.2.3.2.4 Laminé de polyéthylène

- Il s'agit des gants « 4H » et « Silver-Shield ». Ils sont constitués de 5 couches : polyéthylène, adhésif contenant du polyéthylène, copolymère d'éthylène et de vinylalcool, adhésif, et polyéthylène (PE - EVOH - PE). Ce sont des gants très minces (0.065 mm) qui peuvent être portés tel quel ou sur un gant de coton. Ils résistent à de très nombreux produits chimiques, au minimum 4 heures le plus souvent. Ils sont caractérisés par une imperméabilité marquée vis à vis du monomère de la résine époxy, du monomère acrylique (métacrylate de méthyle), de nombreux solvants organiques, des acides et bases fortes.

Les gants en laminé de polyéthylène présente une nette supériorité par rapport aux gants en vinyle et en latex, notamment une imperméabilité totale au 1-hexadécène et une nette diminution de la pénétration de 2-hydroxyéthylacrylate.

Ce type de gant est indiqué lors de l'exposition à des produits chimiques susceptibles de traverser les autres types de gants, dans l'industrie chimique. Il serait inefficace pour la N,N diméthyléthylamine et l'allylamine (Forsberg, 1993).

La forme du gant, en deux dimensions, est peu adaptée à l'anatomie de la main.

- Un nouveau gant, avec le pouce en trois dimensions pour une meilleure dextérité, est sur le point d'être commercialisé (Barrier® Ansell Edmont). Il est également constitué de 5 couches : polyéthylène, adhésif contenant du polyéthylène, éthylvinylacétate, adhésif, polyéthylène.

III.2.3.3 Gants textiles

Le textile est synonyme de dextérité, confort, préhension, et hygiène. Les gants en tissu, fins et souples, en coton ou synthétiques, sont le plus souvent utilisés pour des travaux délicats requérant dextérité et sensibilité tactile. Ils sont parfois utilisés en complément de gants de protection chimique. Les gants en textile visent le plus souvent à protéger l'objet manipulé : ils permettent d'exécuter de nombreux travaux précis, des manipulations délicates. Ils protègent, dans une certaine mesure, contre les poussières, les abrasions lors de travaux en milieu sec, contre les coupures, les brûlures, les blessures lors de travaux de manipulations. Ils peuvent également servir de doublure interne à d'autres types de gants, notamment en caoutchouc. Ils peuvent être portés sous des gants de protection chimique pour absorber la transpiration.

III.2.3.3.1 Fibres naturelles (coton, lin)

Les gants en fibres naturelles sont indiqués lors de manipulations délicates. Le coton bouclette et le molleton donne une bonne résistance au micro-coupures et à l'abrasion, ainsi qu'à la chaleur jusqu'à 60 ou 80°. Les gants en coton peuvent être portés sous des gants de protection chimique (en caoutchouc ou en plastique).

III.2.3.3.2 Fibres synthétiques (Nylon, Tergal, Polyamide, Spectra, Kevlar)

Les gants en fibres synthétiques sont plus résistants que ceux en fibres naturelles. Ils n'assurent aucune protection contre le risque chimique. Ils sont en règle générale moins confortables que les gants en fibres naturelles car ils absorbent moins bien la sueur.

Leur port entraîne parfois des irritations liées aux produits de nettoyage.

Exemple d'utilisation : emballage et inspection d'objets fragiles, assemblage de petites pièces, protection des pièces lors de la manipulation dans l'électronique, dans la bijouterie, dans l'industrie aéronautique...

Les fibres synthétiques spectra et kevlar ont des propriétés particulières.

Fibres spectra : Ce sont des fibres synthétiques à haute performance qui constituent une barrière aux coupures. Elles sont constituées de polyéthylène de haut poids moléculaire. Les gants en fibres spectra sont en fait constitués de fibres spectra mais aussi de fibres de verre. Elles possèdent une excellente résistance mécanique à la coupure, à l'abrasion, à la traction. Leur propriétés ne sont pas altérées par le contact avec les produits chimiques : le contact avec l'eau, les huiles et les solvants ne diminue pas leurs performances. Les gants n'entraînent pas d'irritation cutanée, peuvent être blanchis et désinfectés (javel).

Ils sont homologués pour l'utilisation dans l'industrie alimentaire (ils remplacent la côte de maille, sauf dans le désossage). Ils sont utilisés pour l'usinage de métal, la découpe des rouleaux en papier, la manipulation de pièces.

Ils peuvent être utilisés en sous-gant en association avec un gant en nitrile par exemple.

Ils n'assurent bien sûr aucune protection vis à vis du risque chimique. Ils sont thermorétractables, présentent une faible résistance à la chaleur (>100°C).

Fibres kevlar : Ce sont des fibres aramides qui possèdent une haute résistance à la traction et à la coupure, une résistance aux flammes et à la chaleur radiante.

Les gants kevlar sont indiqués pour la manutention à de très hautes températures, la manipulation de lingots, le démoulage de pièces, la fonderie...

Ils n'assurent bien sûr aucune protection vis à vis du risque chimique. En outre, l'eau, l'huile et les solvants diminuent les performances des gants.

Ils ne doivent pas être utilisés à proximité d'une machine à lame rotative ou d'une lame en dent de scie qui tourne à grande vitesse. La résistance à l'abrasion est équivalente au coton. Le gant ne peut être blanchi. Les réactions cutanées à type d'irritations sont fréquentes car le gant est lui-même abrasif, mais dépourvu de tout risque allergénique.

III.2.3.4 Gants mixtes

Les gants de protection peuvent être composés de plusieurs matériaux, selon des proportions appropriées à l'utilisation : gants en butyle et néoprène, vinyle et nitrile, latex naturel et nitrile.

On distingue aussi les gants sur support jersey ou plus souvent coton : gants latex et coton d'usage général, chloroprène et coton pour des usages qui nécessitent une résistance aux huiles, polyvinyle et coton pour des usages qui nécessitent une résistance aux acides et aux bases.

Tableau 10

Matériaux	Propriétés-indications	Contre-indications
LATEX	Excellente souplesse, élasticité, dextérité Savons et détergents, acides dilués et alcalins dilués	Solvants aliphatiques, aromatiques et halogénés, huiles, graisses, certains acides forts et alcalins
NITRILE	Polyvalent : solvants aliphatiques, acides organiques, certains alcools, amines, alcalins inorganiques, huiles, graisses, fluides de refroidissement, polyols (éthylène glycol) Bonne résistance mécanique	Cétones (MEK, MIBK, acétone, EK), composés halogénés (dichlorométhane..), hydrocarbures aromatiques
NEOPRENE	Solution chimique aqueuse acide ou basique, savons et détergents, solvants aliphatiques Certains amines et esters, la plupart des alcools, huile végétale	Solvants aromatiques ou halogénés, cétones, éthers, dérivés nitrés
BUTYLE	Acides, bases, aldéhydes, amines (sauf butylamines et triéthylamine), amides, cétones, phénols, peroxydes, résines formaldéhyde, résines époxy, acrylates (sauf butylacrylate), isocyanates	Hydrocarbures halogénés, aromatiques, aliphatiques, alicycliques
VITON	Solvants organiques notamment hydrocarbures halogénés et aromatiques	Esters, éthers, dérivés nitrés
PVA polyvinylalcool	Solvants aliphatiques et aromatiques, la plupart des solvants chlorés, esters sauf di-n-octyl-phtalate, éthers, dérivés nitrés, isocyanates	Non résistant à l'eau et aux solutions aqueuses
VINYLE polyvinylchloride	Savons et détergents, acides et bases dilués, solutions chimiques aqueuses, huiles et graisses, fluides de refroidissement en solution aqueuse, nickel	Les cétones et la plupart des solvants organiques (aliphatiques, aromatiques, halogénés), alcools, esters, aldéhydes
POLYETHYLENE	Certains acides (sulfurique, nitrique dilué, phosphorique).	Nombreux acides, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, aldéhydes (formaldéhyde..), amides, esters, éthers, halogénés, alcools, phénols, cétones...
LAMINE DE POLYETHYLENE	Très polyvalent : solvants, résines époxydiques ou acryliques, méthylméthacrylate, métaux sensibilisants (nickel)	N,N diméthyléthylamine, allylamine, (Forsberg, 1993)

III.2.4 Effets secondaires des gants de protection

Parmi les risques liés au port de gants, on distingue les risques inhérents à la composition chimique des gants, la réaction d'irritation attribuée au gant lui-même, et les risques inhérents à la pénétration à travers les gants de produits nocifs.

III.2.4.1 Risques inhérents à la composition chimique des gants

Le gant en caoutchouc naturel est la première cause de dermatose de contact allergique chez les médecins, le personnel hospitalier, et les dentistes. Il existe cependant des sensibilisations à d'autres matériaux (caoutchoucs synthétiques, vinyle,...)(Estlander, 1986 ; Knudsen, 1993 ; Von hintzenstern, 1991).

1) Eczéma de contact allergique aux additifs du caoutchouc naturel et synthétique

D'après la littérature, 7% du personnel hospitalier présente ce type d'allergie (Turjanmaa, 1987). Les eczémats de contact allergiques professionnels dus au caoutchouc sont liés dans 84% au port de gants, avec une sur-représentation des personnels de santé et de laboratoire et une prépondérance féminine.

Les allergènes en cause ne sont pas le caoutchouc lui-même mais les additifs, avec principalement les *accélérateurs de vulcanisation* (thiurams, dithiocarbamates, mercaptobenzothiazoles et dérivés de la thiourée) et les *antioxydants* (paraphénylènediamine (PPD), isopropylphénylènediamine (IPPD) et phényl- β -naphtylamine).

Les gants en caoutchouc synthétique (nitrile, néoprène,...) peuvent être responsables d'eczéma de contact allergique, car ils renferment aussi ces additifs.

L'allergène diffère selon la marque du gant car le pays producteur et le procédé d'usinage (difficile à connaître en raison du secret de fabrication) utilisé par chacun varient.

Le diagnostic repose sur les épidermo-tests de la batterie standard (tests avec le thiuram, mercaptobenzothiazole, paraphénylènediamine, IPPD) et les épidermotests réalisés avec un morceau de gant en caoutchouc. Après détermination allergologique de l'agent causal, et si le port de gant est indispensable, seul le changement de type de gant utilisé permettra la guérison. Un gant dépourvu de l'allergène incriminé est recommandé. En cas d'exposition professionnelle, une reconnaissance au titre des maladies professionnelles peut être demandée.

2) Urticaire de contact au latex naturel

L'urticaire de contact est une réaction d'hypersensibilité immédiate, médiée par les IgE : après une période de sensibilisation, la réaction allergique va survenir dans les minutes qui suivent un contact avec le latex naturel et va s'exprimer par des formes cliniques d'intensités

et de gravités variables. Les signes ORL (rhinite et/ou conjonctivite) et l'asthme sont souvent associés à l'urticaire ou parfois isolés. Il faut toujours craindre l'apparition d'un oedème de Quincke avec oedème laryngé pouvant entraîner une asphyxie, et la survenue d'un choc anaphylactique, qui fait toute la gravité de cette allergie.

Les allergènes en cause sont les protéines résiduelles du latex, et exceptionnellement l'oxyde d'éthylène utilisé pour la stérilisation du gant. Le mécanisme peut être aéroporté : l'allergène est transporté par la poudre de talc des gants.

Le diagnostic, suspecté sur l'historique et l'examen clinique, est confirmé par des tests à lecture immédiate ou prick-tests positifs avec du latex naturel. Un dosage des IgE spécifiques par la méthode RAST pourra être réalisé.

La prévention de l'allergie immédiate repose sur :

- *la prévention primaire* : information du patient des autres sources de latex naturel (gants, préservatifs, ballon de baudruche,...) et utilisation préférentielle de gants sans latex naturel.
- *la prévention secondaire* pour les patients dont l'allergie est établie : port de gants sans latex naturel, et prévention en cas d'intervention chirurgicale par le port de gants en caoutchouc synthétique de type néoprène et par l'éviction de tout matériel en latex au contact du malade.

Il n'y a pas de tableau de maladies professionnelles pour l'urticaire au latex. Par contre, il est possible de déclarer un asthme au latex par le tableau 66 du régime général.

3) Autres allergies aux gants

- Une étude américaine portant sur 155 allergies cutanées aux gants a retrouvé 149 cas d'allergie au latex, 3 allergies au cuir, une allergie au nitrile et une allergie au polyéthylène (Mellström, 1994).
- Une étude finlandaise portant sur 542 cas de dermatoses professionnelles allergiques a montré que 68 cas (soit 12,5%) étaient causés par des gants en caoutchouc (naturel ou synthétique) ou en plastique : deux cas d'urticaire au caoutchouc naturel, 38 cas d'eczéma au caoutchouc naturel et 5 cas d'eczéma aux gants en plastique (Estlander, 1986).
- L'allergie aux gants en vinyle se manifeste par un eczéma récidivant (hypersensibilité retardée de type IV). Sa fréquence est nettement inférieure à celle de l'allergie des gants en caoutchouc naturel : elle est évaluée à 7,3% et à 10% des eczémas de contact aux gants médicaux. Cependant, il est possible que la fréquence augmente dans les années à venir, notamment chez les sujets sensibilisés au latex qui ont recours à ces gants en vinyle. Le vinyle est en lui-même non sensibilisant et les réactions développées peuvent témoigner d'une sensibilisation aux additifs. Ces derniers peuvent être identiques à ceux utilisés dans l'industrie du caoutchouc : des stabilisateurs comme les résines époxy, des plastifiants, des colorants, des antioxydants, des bactéricides et fongicides. (Dans certains gants on peut trouver de l'oxyde de magnésium, ou de l'hexane (Guillet, 1991)).

III.2.4.2 Réaction d'irritation attribuée au gant lui-même

Il s'agit d'une réaction pseudo-allergique (érythème, sensation d'inconfort et parfois éruption papulaire) qui apparaît quelques heures après le retrait des gants et disparaît en quelques jours, mais peut aussi aboutir à la véritable dermatite d'irritation. Ces réactions modérées mais fréquentes sont dues aux matériaux de poudrage à l'intérieur des gants (amidon de maïs...), au revêtement intérieur du gant, ou à un effet d'occlusion. Elles sont favorisées par l'irritation liée aux savons, aux antiseptiques, aux lavages de mains fréquents, et par la macération provoquée par le port prolongé du gant.

L'humidité accumulée à l'intérieur des gants de protection chimique, imperméables aux liquides et aux vapeurs, favorise le développement de bactéries au contact de la peau.

La prévention repose sur une bonne hygiène de la peau, l'élimination des cofacteurs et le changement de type de gants.

III.2.4.3 Risques inhérents à la pénétration à travers les gants de produits nocifs

Il est bien évident que lorsqu'un gant inefficace est traversé par un produit chimique toxique, il existe un risque de manifestations locales et/ou systémiques. Ceci est bien décrit pour le nickel (Wall, 1980), les résines époxy (Pegum, 1979), l'acide thioglycolique chez les coiffeurs, l'acrylamide (Dooms-Goossens, 1991).

L'eczéma de contact aux additifs des gants en caoutchouc naturel est fréquent, reste exceptionnel avec les gants en caoutchouc synthétique et rare avec les gants en plastique.

L'allergie immédiate au latex naturel lui-même se manifeste le plus souvent par une urticaire et peut entraîner un choc anaphylactique mortel. L'éviction de la substance responsable est indispensable en cas d'allergie avérée.

Dans tous les cas, l'interrogatoire doit rechercher un terrain allergique chez les sujets amenés à porter des gants en latex naturel.

III.2.5 Comment choisir un gant de protection

Le choix des gants de protection est particulièrement délicat car les paramètres à prendre en compte sont nombreux et parfois antagonistes mais aussi parce qu'il n'existe pas de matériau satisfaisant à l'ensemble des critères envisagés. Le choix résultera d'un compromis entre plusieurs exigences et dépendra des priorités que l'on veut se fixer à chaque poste de travail et pour chaque type d'utilisation.

Nous exposons les éléments essentiels au choix du gant de protection chimique.

III.2.5.1 Stratégie de choix d'un gant de protection

Le choix d'un gant de protection doit se faire selon les étapes suivantes :

- 1- Définir la fonction principale du gant**
- 2- Définir les fonctions secondaires**
- 3- Vérifier que le gant assure une « sécurité » et une « qualité » optimales**
- 4- Prendre en compte les critères ergonomiques**
- 5- Prendre en compte les critères économiques**

1- Définir la fonction principale

Dans le cas du risque chimique, il faut dans un premier temps étudier l'activité professionnelle et définir les produits chimiques concernés ainsi que les modalités d'exposition par des études de poste très rigoureuses. En cas d'exposition à de multiples substances chimiques, il est important de distinguer les produits les plus toxiques et ceux ayant une pénétration cutanée non négligeable.

Dans un second temps, il faut choisir le matériau du gant qui a un niveau de protection aussi élevé que possible pendant un temps suffisant contre ces produits toxiques. Cette fonction s'apprécie alors par la mesure des caractéristiques suivantes : résistance à la pénétration mais surtout à la perméation. Ces données sont disponibles auprès des fabricants. Cependant, le choix du matériau du gant reste parfois difficile : ***un tableau synoptique réalisé à partir de la littérature scientifique est proposé au chapitre III.2.5.2.***

2- Définir les fonctions secondaires :

Le gant doit souvent résister à un environnement particulier et satisfaire à d'autres fonctions :

- la protection contre les risques mécaniques (résistance au poinçonnement, à la coupure par tranchage, au déchirement, à l'abrasion comme par exemple lors de la manipulation de poudres d'oxydes métalliques). Il est évident qu'un gant de protection chimique pour un travail en laboratoire n'aura pas les mêmes qualités mécaniques qu'un gant de mécanicien.

- la protection contre la chaleur : le gant doit parfois permettre de manipuler des objets à températures usuelles (10 à 40°C), tout en conservant ses propriétés mécaniques (aptitude au pliage sans rupture à 10°C, résistance à la traction à 40°C).
- et parfois la protection contre le rayonnement non ionisant (UV et ultra-sons), ou à certains gaz corrosifs comme l'ozone.

3- Sécurité et qualité

Le gant doit aussi assurer la sécurité du travailleur. Il doit rester un moyen de prévention et ne pas être une nuisance supplémentaire. Le marquage du gant donne une première indication sur la qualité : marque CE, niveaux de performance obtenus aux tests,...

Les matériaux constitutifs du gant, leurs produits de dégradation, les substances incorporées et les supports de gant (coutures, bordures) ne doivent pas avoir d'effets nocifs sur la santé de l'utilisateur (irritation de la peau, égratignures,...). Il faut tenir compte des antécédents allergiques du sujet : sensibilisation aux composants des caoutchoucs.

La nature et l'importance du contact chimique, l'épaisseur et la résistance relative du gant, sa longueur, l'adhésion de préhension et la souplesse, la doublure et même la conception sont autant de paramètres qui ont des implications au niveau de la sécurité.

4- Critères ergonomiques

L'acceptabilité de cet équipement de protection est liée à des critères ergonomiques : confort, conservation de la dextérité et de la sensibilité tactile, utilisation de longue durée sans fatigue de la main, facilité d'enfilage et tolérance cutanée.

L'acceptation du port du gant est donc influencée par les propriétés du gant et notamment la nature du matériau, la forme, l'épaisseur, la souplesse et l'élasticité, la taille, le revêtement intérieur, la couleur.

- *La dextérité*, en rapport avec l'épaisseur du matériau, son élasticité et sa déformabilité, doit être préservée autant que possible. Il faut définir si le travail est précis nécessitant une bonne dextérité ou au contraire s'il nécessite une protection renforcée.
- *La taille du gant* doit être adapté à celle de la main, afin de minimiser les gestes maladroit et d'éviter sa rupture (les gants en latex, par exemple, ont tendance à se rompre et on accuse à tort et trop facilement leur mauvaise qualité).
- *La transpiration doit être aussi limitée que possible* : pour les gants de protection chimique, donc étanches, on est confronté aux phénomènes d'occlusion et de transpiration. L'usage de gants comportant un revêtement intérieur en coton peut constituer une solution pour les peaux fragiles.

La meilleure solution pour tenir compte de ces éléments subjectifs d'acceptabilité du gant est de faire essayer le ou les gants choisis pour leur valeur protective.

5- Critères économiques

A protection identique, ils interviennent dans le choix du polymère de base.

Exemple d'un questionnaire type pour le choix d'un gant de protection chimique

1- Préciser les différents risques auxquels est exposé le sujet ?

- Chimiques : description des produits chimiques ou des mélanges manipulés (demande des fiches de sécurité), type et durée de contact, température...
- Mécaniques : abrasion, piqûres, coupures,...
- Thermiques : températures, durée et conditions d'exposition
- Autres : micro-organismes, rayonnements ionisants,...
- Autres contraintes associées : normes alimentaires, salles propres,...

➔ **choix de la matière du gant** : hiérarchiser les risques, utilisation des tables de résistance chimique (du fabricant et des tests publiés), mécanique, thermique.

2- Quel type de travail effectuez-vous ?

Description du poste de travail, des gestes accomplis, du niveau de dextérité requis et de la sensibilité tactile nécessaire.

➔ **choix de l'épaisseur du gant** : gants fins pour les gestes précis ou la manipulation de petits objets ; gants plus épais, de protection renforcée pour l'exposition à des substances très agressives ou la manipulation d'objets lourds.

➔ **choix du type de manchettes**

3- Quel est le type de confort requis ? (durée du port du gant, sensibilité cutanée,...)

➔ **choix de la finition intérieure du gant** : finition intérieure supportée textile pour les travaux lourds et/ou de longue durée ; flockée pour un travail courant ; lisse, poudrée ou chlorinée, pour les gestes fins ou la protection de l'objet manipulé.

4- Les objets manipulés sont-ils glissants ou très abrasifs ?

➔ **choix de la finition extérieure du gant (adhésion)** : finition extérieure adhésive et renforcée en cas de manipulation d'objets glissants et/ou coupants et/ou abrasifs ; finition extérieure lisse ou adhésive standard dans le cas contraire.

5- Qui effectue le travail ?

➔ **définir la taille adaptée**

III.2.5.2 Gants et produits chimiques

Lors du choix d'un gant de protection chimique, il apparaît que l'étape la plus délicate est le choix du matériau du gant (latex, nitrile, ...).

La documentation concernant la protection des mains contre le risque chimique est souvent imprécise. Il existe quelques recommandations générales concernant diverses familles chimiques. Cependant, nous avons vu qu'il n'était pas toujours possible d'extrapoler d'un produit à l'autre au sein d'une même famille chimique : le choix du matériau du gant devra s'appuyer avant tout sur les résultats des tests de résistance chimique (réalisés selon la norme européenne EN 374). Nous proposons une synthèse, réalisée à partir de données scientifiques exclusivement, concernant le type de gant utiliser en fonction du produit manipulé.

III.2.5.2.1 Les grandes règles à suivre en fonction des produits chimiques utilisés

Il s'agit de recommandations générales établies à partir de données de la littérature.

Tableau 11

Produits chimiques	Matériau du gant
Hydrocarbures aliphatiques	Nitrile, viton, PVA (cyclohexane exclu)
Hydrocarbures aromatiques	PVA (sauf éthyl benzène), viton
Hydrocarbures halogénés	PVA, viton, (sauf chlorure de méthyle et halothane)
Ethers	PVA
Alcools	Butyle, nitrile (résultats discordants pour le méthanol), néoprène (sauf pour le méthanol et alcoolallylique), résultats discordant pour le vinyle
Glycols	Latex naturel, nitrile, néoprène, butyle, polyéthylène, viton
Ethers de glycol	Butyle, nitrile, Néoprène
Cétones	Butyle, PVA sauf acétone,
Aldéhydes, amines, amides	Butyle (sauf butylamine et triéthylamine)
Esters	Butyle (sauf butylacrylate), nitrile
Phénols	Néoprène, viton, nitrile (pentachlorophénol)
Epoxydes	Butyle, PVA (épichlorhydrine)
Acides organiques	Néoprène et vinyle (sauf acide acrylique et métacrylique), nitrile (sauf acide acrylique et métacrylique et acide acétique), butyle
Acides inorganiques	Néoprène (sauf acide chromique), vinyle sauf acide fluorhydrique), latex naturel (sauf acide chromique, acide nitrique, acide sulfurique >70%).
Bases inorganiques	Néoprène, Nitrile, vinyle, butyle, latex (sauf ammoniac)
Pesticides	Nitrile, butyle, polyéthylène. Le caoutchouc naturel et le chlorure de polyvinyle ne sont pas recommandés.

Tableau 12

PRODUITS	GANTS	CREMES
Solvants et salissures grasses	Nitrile, PVA, néoprène, viton Gants en cuir pour les salissures grasses	- Préparations huile dans l'eau, solubles dans l'eau. - Association de tensio-actifs pour les salissures grasses (pouvoir auto-nettoyant par émulsion)
Produits hydrosolubles détergents, acides, bases, ciments, fluides de refroidissement en solutions aqueuses...	Chlorure de polyvinyle (épais) ou nitrile	- Préparations eau dans l'huile, insolubles dans l'eau.
Abrasifs (fibres de verre...)	Gants en cuir	Crèmes siliconées (pouvoir anti-adhérent)

III.2.5.2.2 Matériaux constitutifs des gants recommandés en fonction du produit chimique

En matière de protection chimique, la méthode d'essai principale à considérer est l'essai de perméation, donnée spécifique de la résistance d'un gant particulier vis à vis d'un produit chimique déterminé.

Le médecin du travail, confronté au choix du gant, dispose :

- du profil de perméabilité fourni par le fabricant,
- des études de perméabilité réalisées dans des centres spécialisés tels que l'INRS,
- de plusieurs études de la littérature, dont des études réalisées à des postes de travail.

Cependant, il n'existe pas actuellement de « batteries standards » de produits à tester qui soient susceptibles de représenter la majorité des produits chimiques industriels. Seuls certains fabricants indiquent les résultats des tests de perméation concernant un nombre limité de substances chimiques et réalisés avec les gants qu'ils commercialisent. De même, dans la littérature, les données de résistance chimique sont encore partielles.

Par ailleurs, nous avons pu remarquer des données contradictoires entre les différents fabricants mais aussi dans la littérature, qui rendent le choix d'un gant adapté encore plus difficile.

C'est pourquoi, afin de faciliter la démarche de choix d'un gant approprié au risque chimique, nous proposons **un tableau synoptique, réalisé exclusivement à partir de la littérature scientifique, qui précise le type de gant recommandé en fonction du produit chimique manipulé (annexe 6).**

(En Suède, il existe une base de données, du « National Institut of Occupational Health ». Ceci ne semble pas exister en France).

Cette synthèse est issue d'articles publiés par l'INRS (Barat, 1995 ; Mahieu, 1991 ; Mahieu, 1994), d'un guide suédois intitulé « Quick selection guide to chemical protective clothing » (Forsberg, 1993), et d'articles parues dans diverses revues internationales (Forsberg, 1986 ; Fricker, 1994 ; Harville, 1989 ; Hogstedt C, 1981 ; Jencen, 1988 ; Lauwerys, 1980 ; Leinster, 1990 ; Mellström, 1985 ; Mellström, 1989, Mellström, 1992 ; Mellström, 1994 ; Mickelsen, 1987 ; Mickelsen, 1986 ; Moody, 1990 ; Nelson, 1981 ; Sansone, 1978 ; Schwope, 1981 ; Schwope, 1988 ; Schwope, 1992 ; Stull, 1990 ; Weeks, 1977 ; Williams, 1961 ; Zellers, 1992 ; Vahdat N., 1987).

Nous avons choisi d'utiliser la légende (E, A, B, NR) correspondant à celle que les fabricants doivent utiliser pour établir leur tableau de perméation :

E = excellent (temps de passage > 8h) ; A = bon (temps de passage > 4h) ; B = moyen (1h < temps de passage < 4h) ; NR = non recommandé (temps de passage < 1h).

L'INRS a ajouté la légende suivante : A₁ = gant acceptable uniquement pour des utilisations occasionnelles de courtes durées ; A₃ = gant en vinyle acceptable pour des contacts fréquents dans une série de travaux continus. Le fort durcissement après séchage les rend inutilisables pour une nouvelle série de travaux.

Cette synthèse révèle qu'il existe parfois une grande dispersion des résultats obtenus avec des gants de nature chimique identique, même lorsque l'épaisseur est comparable. Cette discordance est notée lorsque l'on compare différentes études effectuées par divers organismes (INRS,...), mais aussi au sein d'une même étude, où a priori, les méthodes et conditions d'essais sont strictement identiques :

Dans le cas du *styrène* par exemple, la littérature internationale déconseille le nitrile, le néoprène, le butyle et le polychlorure de vinyle alors que les tests réalisés par l'INRS donnent des résultats acceptables pour des utilisations occasionnelles de courtes durées.

Pour les *alcools*, tels que l'éthanol, le méthanol, l'isopropanol et le butanol, il existe des résultats variables avec le latex. Certains gants ont un temps de perméation supérieur à 1heure et d'autre pas (Estlander, 1988). Pour le méthanol, les résultats pour le nitrile et le néoprène sont aussi très variables.

Pour le *tétrachlorure de carbone*, le nitrile et le néoprène sont jugés inefficaces de façon générale, cependant des résultats satisfaisants sont retrouvés pour certaines marques (Estlander, 1988).

En ce qui concerne l'*acétone*, la plupart des auteurs s'accordent pour dire que le latex est inefficace.

Une étude réalisée par Mickelsen sur la comparaison de temps de perméation d'échantillons de gants en nitrile et néoprène produits par différents fabricants, en contact avec des produits chimiques, montre qu'il existe des écarts significatifs. Les données brutes recueillies en ce qui concerne le temps de perméation de chaque combinaison matériau / produit chimique ont été analysées par une méthode de covariance pour limiter les effets des différences d'épaisseur sur les résultats des mesures. Des écarts significatifs ont été enregistrés entre les différents matériaux de différents fabricants (Mickelsen, 1987). Sansone avait également observé des discordances en étudiant les gants en latex naturel et en nitrile de divers fabricants (Sansone, 1980). La teneur respective de chacun des monomères agit fortement sur les performances du gant.

Ces discordances de résultats sont aussi particulièrement importantes pour les gants en polychlorure de vinyle où la nature des plastifiants et des adjuvants influe sur le comportement final du gant.

Les facteurs expliquant les discordances obtenues pour un même matériau de gant sont surtout le mode de fabrication du gant et donc la marque du gant, mais aussi son épaisseur. Seuls les résultats des méthodes d'essai du gant pourra renseigner l'utilisateur sur son efficacité.

Cependant, si la classification selon le temps de perméation peut faciliter le choix du gant de protection dans certaines situations professionnelles, il ne faut pas oublier que la perméation chimique n'est seulement qu'un critère à prendre en compte dans la démarche de sélection (Perkins, 1988 ; Leinster, 1990).

III.2.5.2.3 Problème des mélanges de produits chimiques

D'après plusieurs études, la pénétration à travers le gant de protection d'un mélange de substances chimiques est parfois accrue par rapport aux substances prises isolément. Ceci peut être le résultat de trois phénomènes :

- un taux de perméation des substances plus élevé que celui des produits isolés,
- et/ou un temps de passage plus bref,
- et/ou une action « porteuse » d'un des composants du mélange (qui permet le passage à travers le gant d'une seconde substance qui ne serait pas passer).

Le temps de passage d'un mélange binaire (mélange de deux produits chimiques) à travers un vêtement de protection contre les produits chimiques ne peut pas être prédit d'après les seuls résultats obtenus avec les composants purs (Mickelsen, 1986).

- Prenons l'exemple d'un mélange de N-butyle acétate et de méthanol : à travers un gant en nitrile, le n-butyle acétate a un temps de passage de 59 min, le méthanol a un temps

de passage de 111 min. Lorsque le mélange est testé, le n-butyle acétate a un temps de passage de 29 min, et le méthanol de 27 min. Par conséquent, le mélange accroît significativement l'exposition à ces produits chimiques.

- Pour le toluène mélangé au xylène, le temps de passage et le taux de perméation du mélange toluène-xylène n'est pas significativement différent de celui du toluène seul et du xylène seul (ces deux produits étant chimiquement très proche, ce résultat était prévisible).

Le produit chimique ayant la pénétration la plus rapide peut se comporter comme un « porteur » pour le produit dont la pénétration est plus lente. Par exemple, pour le mélange n-hexane et méthyléthylcétone (MEK), le n-hexane passe à travers le gant en viton quand il est mélangé au MEK, tandis que le n-hexane pur ne passe pas le gant en viton.

Il apparaît donc que le passage à travers le gant de protection d'un mélange de substances chimiques ne peut être prédit par les résultats du passage de chacun des composants du mélange. Il est donc recommandé de tester les caractéristiques de perméabilité des gants de protection avec les mélanges chimiques et si possible dans les conditions propres à chaque poste de travail.

Tableau 13 : Temps de passage et taux de perméation de quelques solutions composites (Forsberg, 1986)

Solvants	Matériau du gant	Temps de passage	Taux de perméation mg/m ² /mn
Éthylacétate > 70% / éthanol	Butyle, PVA	>4h	
	Vinyle	2 mn	11000
	Viton, Néoprène	8mn	2800
Éthylacétate > 70% / acétone / éthanol / Méthanol	Butyle, PVA	>4h	
Méthylacétate 50% / éthanol 50%	Butyle, PVA	>4h	
	Nitrile	7mn	1050
	Viton	4mn	2240
Alcool isobutylique 30-70% / isopropanol > 30% / MIBK < 30% / toluène < 30% / polyamide	PVA	>4h	
MEK 30-70% / MIBK < 30% / isopropanol < 30%	Butyle	>4h	
	Nitrile	19mn	2600
	Vinyle	9mn	3140
MEK 30-70% / éthylène glycol acétate 30-70% / MIBK <30% / isopropanol <30%	Butyle	>4h	
	Latex	20mn	240
Acétone <30% / 2-méthoxyéthanol <30% / résine époxy	Butyle, PVA	>4h	
	Vinyle	1mn	148880
Toluène / butanol / acétate de butyle / éthanol / MEK / xylène (tous 5-20%)	PVA	>4h	
	Butyle	127 à 159 mn	73-66
	Nitrile	6 à 14mn	9150-7500
	Viton	4-5mn	7200-6700
	Vinyle	4-9mn	8540-2900
Toluène 30-70% / MIBK < 30% / xylène < 30% / résine époxy	PVA	>4h	
Toluène 30-70% / butanol / acétate de butyle / acétate d'éthyle / méthanol	PVA	26mn	420
	Viton, Néoprène	16mn	3000
Toluène 50% / MIBK 50%	PVA	>4h	
Xylène 50% / MIBK 50%	Nitrile	12mn	27000
	Viton	20mn	30000
Chlorure de méthylène >70 % / phénol	PVA	>4h	
	Néoprène	18mn	13400

Le Butyle et le PVA représentent les deux types de matériaux de gants les plus adaptés aux mélanges de solvants.

III.2.6 Règles générales d'utilisation des gants de protection

Le gant joue un rôle important dans la protection du travailleur à condition d'être utilisé de manière appropriée et d'être correctement entretenu. En effet, la méconnaissance de certaines règles d'utilisation peut conduire à des phénomènes d'intolérance cutanée et d'inefficacité, voire à une non-acceptation du port du gant.

Quelques consignes à respecter :

- Le gant doit être porté sur des *mains propres et sèches, de façon intermittente*. Le port prolongé, même sur une peau saine, génère sudation, macération et irritation cutanée.
- L'extérieur du gant est appelé à être *souillé* et en aucun cas, une main gantée ne doit toucher une personne ou un objet (téléphone, collègue,..), sous peine de devenir un agent de contamination.
- Les gants ne doivent jamais être mis dans les poches, car des souillures irritantes ou sensibilisantes peuvent léser la peau même à travers le tissu de la poche.
- Après usage (exception faite des gants à usage unique), le gant sera retiré sans toucher la surface extérieure, *nettoyé sur ces deux faces et mis à sécher à l'envers*.

Pour les gants à usage unique, il faut les jeter dans les déchets toxiques immédiatement après les avoir enlevés.

- Il faut *inspecter régulièrement les gants* : selon la législation européenne, les employeurs ont pour devoir de veiller à ce que les gants de protection de leurs travailleurs soient à tout moment en bon état et efficaces. En cas de manipulation de substances corrosives ou toxiques, les gants seront jetés bien avant le risque de rupture.

- Lorsque des gants de caoutchouc viennent d'être fabriqués, les produits chimiques résiduels présents dans le caoutchouc confèrent habituellement des propriétés virucides et anti-bactériennes qui subsistent jusqu'à ce qu'elles soient neutralisées par l'accumulation de résidus cutanés, d'humidité, et de salissures véhiculées par les mains. Les champignons et les bactéries commencent alors à proliférer, prêts à infecter la moindre coupure ou égratignure. La multiplication de ces micro-organismes est favorisée par la pratique courante qui consiste à enfermer des gants mouillés de transpiration dans un tiroir ou dans un vestiaire se trouvant dans une pièce chauffée. La meilleure solution consiste à remplacer régulièrement les gants ou du moins à les laver. Si ce n'est pas possible, un agent bactériostatique peut se révéler utile. *Le partage des gants est aussi à proscrire car il favorise la transmission des infections.*

Choisir le gant adapté est parfois difficile, mais bien l'utiliser et savoir l'entretenir sont aussi des facteurs importants de la prévention. L'observation des règles élémentaires doit éviter la survenue de dermites d'irritation et sensibilisation, ou encore une usure prématurée du gant.

III.2.7 Conclusion

Lorsqu'il existe un risque d'exposition cutanée aux produits chimiques, la sécurité de l'opérateur dépend du choix de gants appropriés. Or, les gants de protection proposés sur le marché sont nombreux et de propriétés variées. La démarche permettant de choisir la solution apportant la meilleure protection, tout en respectant les contraintes de mouvement et de confort liées au travail effectué, comprend les étapes suivantes :

1- Etude de l'activité professionnelle et de l'ensemble des produits manipulés (s'aider des fiches de sécurité des produits obtenues auprès des fabricants).

Analyser des modalités d'exposition cutanée aux diverses substances chimiques et hiérarchiser les risques encourus.

2- Déterminer les agressions mécaniques, thermiques, microbiologiques associées.

3- Choix du matériau du gant en fonction de sa résistance chimique (étude du temps de perméation), mécanique et thermique : se référer à la fiche technique demandée au fabricant et aux connaissances scientifiques.

4- Choix de l'épaisseur du gant en fonction du type de travail effectué.

5- Définir les critères ergonomiques requis : choix de la taille adaptée, dextérité requise,...

6- Information des travailleurs sur les divers risques encourus au poste de travail justifiant le port d'un gant de protection,

7- Formation concernant le respect des règles d'utilisation du gant.

III.3 CREMES BARRIERES ET GANTS LIQUIDES

III.3.1 Crèmes barrières

Les crèmes et les préparations protectrices (sprays, pommades, gels) sont des produits dont le but est de protéger les téguments contre des substances irritantes et/ou allergisantes.

Elles visent essentiellement à prévenir l'apparition de dermatoses professionnelles.

L'efficacité pratique de ces produits est très controversée dans la littérature et en règle générale, les crèmes barrières ne semblent pas lutter efficacement contre la pénétration percutanée des produits chimiques (Frosh Peter, 1993 ; Lachapelle, 1984 ; Zissu, 1994).

Actuellement, la norme européenne concernant les crèmes barrières n'est pas parue. La seule référence législative est la norme AFNOR NF S 75-601. Il est habituel de retenir quatre exigences : bonne tolérance, efficacité, facilité d'emploi, coût raisonnable. Les deux derniers critères étant sous la responsabilité directe du fabricant et des distributeurs, c'est sur la définition de critères d'acceptabilité concernant la tolérance et l'efficacité que porte le projet de norme européenne.

III.3.1.1 Propriétés générales

Les crèmes barrières peuvent apporter un complément de protection mais ne doivent pas remplacer les gants.

Protection contre l'irritation : les crèmes barrières peuvent atténuer pendant un temps limité l'agression de la peau par certains agents et peuvent protéger temporairement le film lipidique naturel de la peau. Elles limitent par leur effet antiadhérant l'incrustation de produits salissants et réduisent ainsi la nécessité de lavages avec des agents très agressifs. Elles constituent une couche de protection supplémentaire quand elles sont appliquées entre deux paires de gants.

De nombreux rapports révèlent que les dermatoses professionnelles ne sont pas seulement dues aux contacts avec des matières agressives mais aussi aux moyens utilisés pour se laver les mains : les savons abrasifs, les alcalins, les détersifs qui exercent une action dissolvante sur la kératine et élèvent durablement le pH, les solvants organiques (essences, diluants, gas-oil) qui éliminent le revêtement lipido-acide de la peau, l'alcool dénaturé qui déshydrate la peau, laquelle devient dure, cassante et rugueuse. L'application de crèmes protectrices a pour objectif d'éviter le recours à ce type de nettoyant agressif. Les films protecteurs émulsionnables permettent l'élimination de 80% à 100% des salissures par simple friction des mains au contact de l'eau. Les crèmes hydrofuges permettent l'utilisation

de savons à pH neutre, non solvantés, contenant éventuellement des charges mais peu abrasifs.

Vis à vis des allergènes, les crèmes seraient inefficaces.

Protection contre les solvants : l'efficacité des crèmes est très variable et les études parfois discordantes. Des effets protecteurs ont été documentés en ce qui concerne l'absorption percutanée de la N.N Diméthylformamide et du toluène.

III.3.1.2 Différentes crèmes barrières

III.3.1.2.1 Crèmes solubles dans l'eau

Ce sont des crèmes à base de complexe protéinique, complexe lipoprotéinique, esters cellulose, alcool et eau. **Elles protègent la peau contre les substances hydrophobes.** Leur efficacité a été appréciée sur des modèles expérimentaux (animal et humain). Elles entraînent une réduction importante d'effets néfastes de certains solvants sur le tégument : toluène, n-hexane, diméthylformamide, tétrachlorure de carbone... Elles semblent aussi efficaces pour le gas-oil, les huiles de coupes (non miscibles à l'eau), les graisses minérales, le cambouis, les peintures, les vernis, les diluants, les résines. Cette efficacité est bien sur limitée dans le temps.

III.3.1.2.2 Crèmes insolubles dans l'eau

Ce sont des crèmes grasses contenant des produits comme la vaseline, la paraffine, les cires, la lanoline, en solution dans l'alcool.

Elles protègent la peau contre les agents agressifs solubles dans l'eau tels que les détergents, les colorants solubles, les alcalins, les encres solubles, les huiles de coupe solubles, les solutions acides, alcalines, salines.

Elles sont très peu efficaces vis à vis des solvants organiques.

On distingue les crèmes siliconées et non siliconées.

- **Les crèmes à base de silicone (2-10%)** : ce sont des polymères dans lesquels des atomes de silicium alternent avec des atomes d'oxygène, la carbone n'existant que dans les radicaux organiques associés.

Sur le plan des propriétés physiques, les silicones sont insolubles dans l'eau, non miscibles aux huiles, solubles dans les solvants organiques. Elles sont non volatiles, inodores, incolores, présentent une viscosité stable, sont peu sensibles aux écarts de température, et s'étalent rapidement avec pénétration dans tous les plis. Leur pouvoir antiadhérent évite le

dépôt de salissures au niveau des mains mais aussi au niveau des pièces manipulées. C'est pourquoi les crèmes siliconées sont déconseillées à certains postes de travail tels que la peinture ou le vernissage (si des pièces destinées à être peintes sont manipulées par des travailleurs utilisant des préparations siliconées, il s'ensuit, aux endroits de manipulation une mauvaise adhésion à la pièce de la peinture ou du vernis).

Elles possèdent un pouvoir hydrofuge grâce à leur non-solubilité dans l'eau. L'eau ne mouille pas le film, qui reste perméable à la vapeur d'eau et permet donc la sudation cutanée, diminuant ainsi le risque de macération épidermique.

Sur le plan des propriétés chimiques, les crèmes siliconées sont essentiellement inertes. On ne constate aucune réaction avec l'air, l'oxygène, l'eau, les acides, les bases. Elles ne rancissent pas et sont de conservation indéfinie. Elles représentent la seule crème efficace contre les fibres de verre. Elles sont efficaces face aux bases, acides, huiles de coupe, colles, salissures diverses, plomb.

Les préparations siliconées peuvent être irritantes pour les yeux (blépharite, larmoiement).

- **Les crèmes sans silicone** assurent une protection contre les solutions acides ou alcalines, les solutions salines, les solutions aqueuses ou alcooliques, les peintures à l'eau, les lubrifiants de coupe solubles. Elles sont inefficaces face aux fibres de verre.

III.3.1.3 Quelques conseils pratiques

Conseils d'utilisation

Une crème doit être étalée en couche mince sur toute la surface des mains sans oublier les ongles et les avant-bras. La peau doit être saine, préalablement lavée et séchée. Il faut éviter toute application sur une peau irritée, crevassée ou eczématisée.

L'application est à renouveler toutes les deux heures au minimum, et après chaque lavage de mains car les détergents les éliminent.

Il faut éviter de frictionner les mains avec des chiffons rugueux lors du travail ; toute abrasion emporte en effet une partie du film protecteur.

Il est bon dans la plupart des cas d'appliquer une crème émollissante après le travail qui diminue les effets de la dessiccation engendrée par certains traumatismes professionnels répétés.

Indication des crèmes barrières

La plupart des produits de protection présents sur le marché n'ont pas de support scientifique permettant d'étayer un pouvoir protecteur.

Tableau 14

Exposition chimique	Crèmes barrières recommandées
solvants, diluants, vernis, huiles minérales, fluides d'usinage non dilués, matières plastiques	Préparation huile dans l'eau, soluble dans l'eau (associé à des gants en viton ou PVA)
Travaux en milieu aqueux : produits hydrosolubles, détergents, désinfectants, acides, bases, ciments, fluides de refroidissement en solution aqueuse pour machines outils	Crème grasse, eau dans l'huile, insoluble dans l'eau (associé à des gants en vinyle par exemple)
Pour les métaux sensibilisant (nickel surtout) ou matières plastiques allergisantes (résines époxydiques ou acryliques)	Crème proche de celles utilisées contre les solvants avec quelques variantes dans leur composition.
Humidité et macération	Lotion de type émulsion huile/eau, peu grasse, gel ou spray en solution alcoolique.

Les crèmes ne peuvent constituer qu'un moyen complémentaire de la prévention du risque cutané (agression par irritation ou causticité directe, développement d'une allergie, pénétration transcutanée d'un produit chimique ou biologique), mais ne peuvent en aucun cas se substituer à l'emploi de gants en matière de sécurité optimale.

III.3.2 Les gants liquides

Ces produits n'ont pas leur place dans les professions exposant au risque chimique.

**APPLICATION A HUIT
PROFESSIONS**

IV. APPLICATION A HUIT PROFESSIONS

Huit professions, fréquemment suivie en médecine du travail et exposées au risque chimique par voie cutanée sont maintenant présentées.

Pour chacune d'entre elles, il est rapporté un cas clinique de pathologie cutanée et / ou systémique vu dans le Service de Consultation de Pathologie Professionnelle.

Une étude des différentes activités concernant chacune des professions est présentée. Elle a pour but de déterminer les risques cutanés, essentiellement chimiques, encourus par le travailleur.

Des conseils de prévention cutanée et un choix de type de gants et de crèmes barrières en fonction de l'activité du sujet sont proposés.

Pour chaque profession abordée, un tableau récapitulatif des risques et de la prévention avec des références précises de gants et de crèmes barrières est réalisé. Ces références ont été sélectionnées chez les deux plus grands fabricants de gants de protection chimique (Ansell Edmont et Mapa) et les deux plus grands fabricants de crèmes barrières (Laphi et Stockhausen). Une liste des fabricants de gants de protection chimique et de crèmes barrières est donnée en annexe 7.

Les mesures de prévention collective et individuelle, notamment respiratoire, ne sont pas rappelées bien qu'elles soient bien sûr indissociables de la protection cutanée.

IV.1 COIFFEURS

IV.1.1 Cas clinique

Monsieur L., 17 ans, apprenti coiffeur depuis 6 mois, est adressé par son médecin du travail pour un eczéma des deux mains. Il ne présente pas d'antécédent atopique personnel par ailleurs. Sa mère présente un asthme aux acariens.

Cet eczéma a débuté deux mois après le début de son apprentissage. Il est traité par dermocorticoïdes par son médecin traitant. Il persiste malgré un traitement bien suivi et le port de gants lors des colorations.

Ce patient est alors adressé en consultation de pathologie professionnelle. Les épidermotests réalisés avec la batterie standard révèlent une réaction positive pour la paraphénylènediamine, contenue dans les colorations. Les examens sanguins et l'exploration fonctionnelle respiratoire réalisés s'avèrent normaux.

Le diagnostic d'eczéma professionnel est posé. Il est proposé de faire une déclaration de maladie professionnelle au titre du tableau 65 du régime général et d'envisager une réorientation professionnelle.

Le port d'une protection cutanée adaptée aurait pu prévenir cette dermatose : des gants seront conseillés à l'ensemble du personnel et plus particulièrement aux nouveaux apprentis.

IV.1.2 Activité professionnelle des coiffeurs

Il s'agit d'une profession exercée de façon artisanale, employant souvent de 1 à 3 personnes (Bergoend, 1993).

IV.1.2.1 Les différentes activités du coiffeur

1- Les shampooings

Les shampooings sont souvent effectués par les apprentis. Ils contiennent :

- des agents nettoyants : surfactifs cationiques, amphotères ou non ioniques,
- des adjuvants de formulation : stabilisateurs de mousse, épaississants, opacifiants, adoucissants,
- des produits traitants : antipelliculaires, kératolytiques, antiséborrhéiques,
- des conservateurs : formol, isothiozolinone (kathon), des ammoniums quaternaires,
- et des parfums.

Ces produits provoquent essentiellement des lésions des mains de type irritatif, plus rarement de type allergique.

2- Application des permanentes

Les produits pour permanentes sont constitués essentiellement de réducteurs de la kératine avec notamment l'acide thioglycolique, de neutralisants avec les persulfates, des mouillants et des renforcateurs.

Hormis l'acide thioglycolique, ces composants sont plus irritants qu'allergisants.

3- Coloration et décoloration

Les colorants et décolorants comportent essentiellement de l'eau oxygénée, des colorants dits d'oxydation, des amines (paraphénylènediamine ou P.P.D et paratoluènediamine ou P.T.D), des aminophénols, des phénols (hydroquinone, résorcine), des coupleurs ou modificateurs, de l'ammoniaque, des antioxydants.

Les liquides de teinture sont les agents les plus fréquemment responsables d'allergie cutanée, le principal agent en cause étant la PPD.

Les décolorants renferment des persulfates alcalins responsables d'allergies cutanées.

4- Laques

Elles contiennent des dérivés de l'acide métacrylique ou des acrylates, allergisants.

5- Préparation et utilisation des accessoires

Les instruments et accessoires (ciseaux, pinces ou tondeuse...), renferment du nickel, chrome, cobalt, métaux allergisants.

Les gants en caoutchouc exposent au latex et aux agents de vulcanisation.

6- Nettoyage des locaux

Les coiffeurs nettoient eux-mêmes les salons de coiffure. Ils utilisent des produits de nettoyage classiques, et notamment des détergents susceptibles d'entraîner des pathologies cutanées.

IV.1.2.2 Pathologies rencontrées chez les coiffeurs

Les pathologies cutanées et respiratoires toucheraient 13 à 30% des coiffeurs et les produits de coiffure représentent 14% des facteurs de dermatoses chimiques, occupant ainsi le deuxième rang après les produits de nettoyage (Gérault, 1995).

La dermatite d'irritation des mains est très fréquente chez le jeune coiffeur dès son apprentissage, en raison de la pratique pluriquotidienne des shampooings et des rinçages de teintures et de permanentes. Elle peut se compliquer ensuite d'un eczéma allergique.

Les phénomènes de sensibilisation cutanée surviennent pour la moitié d'entre elles durant la première année d'apprentissage, et plus des deux-tiers se manifestent avant la fin. Les liquides de permanentes, le nickel et les parfums sont eczématogènes. Les sensibilisations au thioglycolate d'ammonium et au persulfate d'ammonium des permanentes sont fréquentes mais les allergies au nickel et à la PPD des teintures prédominent. La sensibilisation au nickel, plus fréquente chez les coiffeurs, est favorisée par la manipulation simultanée d'instruments métalliques et d'acide thioglycolique contenu dans les liquides de permanentes. Le contact prolongé avec des outils en chrome entraîne, en cas de sudation abondante, un passage des ions chrome solubilisés dans la sueur, devenant alors sensibilisant.

Les gants en caoutchouc sont responsables de réaction immédiate au latex et de réaction retardée aux thiurames, mercaptobenzothiazole, carbamates ou plus rarement l'isopropylparaphénylène diamine (IPPD).

L'aggravation en fin de journée et le samedi, l'amélioration sensible le jour de fermeture, la mise en cause par la victime d'un type précis de produits capillaires, sont des arguments en faveur de l'étiologie professionnelle.

La preuve de l'étiologie des manifestations allergiques cutanées de type hypersensibilité retardée est obtenue grâce aux tests épicutanés. Dans un premier temps, la batterie *standard* de l'ICDRG comportant les allergènes ubiquitaires et la batterie *coiffeurs* (comportant essentiellement les colorants d'oxydation) sont utilisées en sachant qu'elles négligent de nombreux allergènes potentiels. En cas de négativité de cette enquête de départ, il est conseillé de procéder à une deuxième investigation avec d'autres batteries spécifiques. Des prick-tests peuvent être pratiqués à la recherche d'une allergie immédiate.

Les affections cutanées entraînent souvent un changement d'orientation professionnelle : **80% des coiffeurs ayant une affection cutanée abandonnent leur métier**. Les tableaux de maladies professionnelles n°65 et n°43 du régime général prévoient l'indemnisation de certaines lésions cutanées.

D'autres affections cutanées sont plus rares. Nous citerons : l'hyperhydrose due au contact avec les shampoings à base d'alcools gras et de sulfones ; les ongles incurvés et friables dus aux liquides de permanentes ; les callosités douloureuses dues au contact avec les ciseaux ; l'urticaire de contact exceptionnelle due essentiellement au persulfate d'ammonium des liquides de décoloration ou au latex des gants en caoutchouc ; le granulome interdigital dû à l'inclusion d'un fragment de cheveux sous l'épiderme au niveau du 2^{ème} ou 3^{ème} espace interdigital avec réaction inflammatoire.

L'application de produits contenant des amines aromatiques (décolorants, liquides de permanentes) n'entraîne pas d'effets cancérogènes topiques. Néanmoins, ces produits, passant la barrière cutanée, doivent être considérés comme des cancérogènes potentiels chez les coiffeurs du fait des contacts répétés.

IV.1.3 Propositions

Au niveau des produits : les produits de coiffure étant multiples et l'innovation constante, la connaissance de tous les composants est illusoire. La suppression des produits allergisants est également utopique mais des modifications des produits allergisants connus sont possibles :

- suppression d'un produit : hydrazide (réducteur de liquide de permanente) ;

- modification de sa structure chimique : triéthanolamine libre (shampooings) intégrées au sein d'autres molécules ; Inéral (produit traitant) qui provoquerait des onycholyses sévères dont la modification permet la tolérance ;
- remplacement de la PPD par la PTD moins allergisante ;
- diminution de concentration de produit allergisant : concentration en PPD de 6% au maximum.

Le recouvrement des objets métalliques par des enveloppes en matière plastique évite les allergies au nickel, chrome ou cobalt.

Au niveau du poste de travail : ces entreprises artisanales à personnel très réduit ne permettent pas un roulement aux postes de travail. Il semble plus sage de décourager très précocément de cette profession les sujets atopiques.

Le port de gants de protection : nous constatons que les gants sont souvent portés pour l'application des colorations et des permanentes, mais qu'ils le sont beaucoup plus rarement pour le rinçage de ces liquides.

En théorie, il est recommandé de porter :

- *Pour les permanentes*, des gants en néoprène (les gants en vinyle, latex et nitrile sont perméables à l'acide thioglycolique présent dans les liquides de permanentes (Forsberg, 1993)).
- *Pour les colorations et les shampooings*, des gants en vinyle ou en nitrile (les gants en latex naturel sont perméables à certains allergènes comme la PPD des colorations et ont eux-mêmes un potentiel allergisant).
- *Pour la coiffure (coupes,...)*, des gants en vinyle (le latex naturel est perméable au nickel (Wall, 1980)).

En pratique, les **gants fins en vinyle** semblent être le meilleur compromis. Ils préservent la dextérité du coiffeur et évitent les phénomènes allergiques dus au latex. Le gant doit remonter suffisamment haut afin d'empêcher la pénétration par le poignet des substances irritantes ou allergisantes. Pour éviter les effets néfastes de la transpiration, des gants en coton pourront être portés sous les gants de protection.

Les crèmes barrières : elles peuvent être utilisées avec les gants, en l'absence de lésions cutanées. Une crème liposoluble, de préférence acide pour neutraliser partiellement l'ambiance basique, est indiquée. Les crèmes hydrosolubles sont inadaptées. Ces crèmes seront renouvelées toutes les 2 à 3 heures.

Le lavage des mains : au travail, il est conseillé aux coiffeurs de se laver les mains à l'eau ou avec un savon surgras. Il est déconseillé d'utiliser un savon alcalin en raison du risque de

dermite d'irritation chronique. Le lavage des mains doit être systématique en cas de contact avec un produit allergisant ou irritant. Il faut éviter les changements de température trop importants au niveau des mains. Le séchage des mains doit être parfait, sans trop frotter, pour éviter d'aggraver les effets des traumatismes professionnels.

Les crèmes régénératrices : Les crèmes régénératrices devraient être utilisées systématiquement en fin de poste et les jours d'inactivité. Par exemple : Stoko-glycérine® (Stockhausen) ou Keelis® (Laphi).

Chez les coiffeurs, l'application quotidienne et répétée de shampoings, de permanentes, et de colorations est à l'origine de nombreux cas de dermatoses professionnelles conduisant à un abandon du métier. Une prévention bien conduite, comportant le port de gants fins en vinyle dès l'apprentissage est indispensable et évitera souvent une réorientation professionnelle.

Conseils de protection cutanée chez les coiffeurs

Activités	Risques	Gants	Exemples de gants	Crèmes
Shampooing	Conservateurs, parfums, agents nettoyants	Gants fins en vinyle ou en nitrile (poudrés, ou non poudrés si allergie)	Dura touch® vinyle(1) Solo 990®, 991® vinyle (2) Touch N Tuff™®nitrile (1) Solo 996® nitrile (2)	Deltasol® (3) Taktosan® (4) Taktodor® spray (4)
Permanententes	Acide thioglycolique	Gants fins en néoprène (latex, nitrile, vinyle perméables)		Deltasol® (3) Takdodor® spray (4)
Colorations	Paraphénylènediamine	Gants fins en vinyle (Caoutchouc perméable à la PPD)	Dura touch® (1) Solo 990®, 991® vinyle (2)	Takdodor® Spray (4)
Instruments	Nickel, chrome	Gants fins en vinyle (latex allergisant)	Dura touch® (1) Solo 990®, 991® vinyle (2)	

1 : Ansell Edmont

2 : Mapa

3 : Laboratoire Laphi

4 : Laboratoire Stockhausen

IV.2 AGENTS D'ENTRETIEN

IV.2.1 Cas clinique

Mme T., 26 ans, agent de nettoyage dans un foyer pour personnes âgées, est adressée en consultation de pathologies professionnelles pour des lésions eczématiformes des deux mains et des avant-bras.

Son travail consiste à faire le ménage des chambres, des sanitaires et des salles communes. Elle utilise régulièrement divers détergents et désinfectants dont de l'eau de Javel, des détartrants pour les sanitaires, des produits pour les vitres et des cires.

Le port des gants de ménage en caoutchouc ou de gants fins en latex, de type gants de chirurgien, est mal supporté : il provoque une éruption papuleuse prurigineuse en fin de journée. Madame T. utilise régulièrement des crèmes hydratantes.

Les épidermotests de la batterie standard donnent des résultats très positifs avec la paraphénylènediamine (utilisée comme accélérateur de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc) et le nickel. Les pricks-tests avec des extraits de latex sont positifs de même qu'un prick-test pour les poils de chat. Les IgE totales sont normales. Les RAST pour le formol sont négatifs, ceux pour le latex sont positifs. La numération formule sanguine et l'exploration fonctionnelle respiratoire sont normales.

Le diagnostic d'allergie au latex est retenu. Le port de gant en latex (et de tout objet en contenant) est formellement proscrit, y compris à domicile. Il est conseillé de porter des gants synthétiques en nitrile ou des gants en vinyle afin d'éviter le contact cutané avec les produits de nettoyage (qui en outre sont susceptibles de contenir du nickel).

IV.2.2 Activité professionnelle des agents de nettoyage

IV.2.2.1 Les différentes activités des agents de nettoyage

a- Nettoyage des sols et des murs

Le nettoyage des sols se fait avec une serpillière traditionnelle, un balai espagnol, un balai trapèze, un faubert, ou une monobrosse pour de vastes surfaces. Le contact cutané est le plus important quand on utilise une serpillière.

Le nettoyage fait appel à des substances toxiques par contact ou pénétration cutanée et/ou par inhalation. Il s'agit de produits volatils ou pulvérisés (aérosols).

Les détergents : on distingue les détergents acides ou basiques qui contiennent les éléments suivants : acide phosphorique, acide sulfamique, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium, phosphate de sodium, silicate de sodium, carbonate de sodium,

glutaraldéhyde, hypochlorite de sodium (eau de javel), ammoniums quaternaires, tensioactifs anioniques et non ioniques. Les détergents ne contiennent plus que des traces de sels de chrome.

Les désinfectants : destinés à détruire ou inhiber les microorganismes portés par les surfaces, ils peuvent contenir des aldéhydes (formaldéhyde, glutaraldéhyde), des ammoniums quaternaires, de l'isothiazolinones (kathon), de l'hypochlorite, des composés phénoliques (crésol), des alcools, des salicylanilides, des parfums et des colorants.

Les solvants : ils sont présents dans un grand nombre de préparations commercialisées pour le nettoyage des surfaces (métalliques, plastiques), notamment après utilisation de peintures. Les solvants rencontrés sont les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (toluène ou xylène), les solvants aromatiques chlorés (1,1,1-trichloroéthane, trichloréthylène), les alcanolamines et alcanolamides, les éthers de glycol, l'isopropanol, les amines aliphatiques.

- Les cires ou encaustiques : l'agent de nettoyage emploie des cires ou encaustiques pouvant entraîner une allergie à l'essence de térébenthine ou à la colophane.

- Les produits de lustrage des métaux peuvent entraîner une allergie à la thiourée.

Pour le nettoyage industriel ou dans les laboratoires, s'ajoutent les produits chimiques déjà présents sur place ou répandus accidentellement sur les tables, sur le sol. Pour enlever des tâches de rouille, des solutions à base d'acide fluorhydrique sont utilisées.

b- Nettoyage des vitres

Les produits employés peuvent contenir des éthers de glycol, de l'isopropanol, des tensioactifs, et parfois de l'ammoniaque en faible quantité. L'intoxication se fait surtout par voie cutanée, favorisée par l'utilisation de chiffons imprégnés de produits..

c- Nettoyage du matériel de bureau

Les substances rencontrées sont les éthers de glycol et l'isopropanol. On peut aussi trouver du butane, de l'isobutane et du propane dans le cas de générateurs d'aérosols.

d- Nettoyage des ustensiles de cuisine et des fours

Les substances utilisées sont le silicate de sodium, phosphate de sodium, hydroxyde de sodium, carbonate de sodium, hypochlorite de sodium, tensioactifs anioniques et non ioniques, alcanolamines, alcanolamides, urée, aldéhyde formique (en faible quantité). Ce sont surtout des substances irritantes, voire corrosives, pour la peau.

e- Nettoyage des éviers, lavabos, douches

Les produits utilisés renferment du carbonate de sodium, des alcools gras éthoxylés et des savons très alcalins. Ils ont une action détergente sur la peau.

f- Détartrage de récipients

Les produits utilisés comportent l'acide sulfamique en poudre ou en solution aqueuse, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide citrique, et l'acide glycolique qui sont corrosifs.

g- Détartrage des sanitaires

Les substances habituelles sont des détergents acides sous forme de liquide, poudre ou gel (acide phosphorique, acide chlorhydrique, acide acétique, acide sulfamique...) ou des produits abrasifs (poudre, crème, ou pâte). Ces derniers auront surtout une action mécanique, mais ils renferment parfois du chlore.

h- Débouchage des éviers

Les substances utilisées sont l'hydroxyde de sodium pour les dépôts de matières organiques, ou l'acide sulfamique, sulfurique ou phosphorique dans le cas d'un dépôt calcaire. Le risque corrosif pour la peau est important.

i- Rinçage de verrerie de laboratoire

Le risque d'intoxication est à retenir non seulement à cause des produits de nettoyage (isopropanol, éthanol, acétone,...) mais aussi à cause des produits chimiques résiduels qui peuvent rester dans la verrerie.

j- Elimination des graffitis

Elle fait appel au diméthylformamide, cétones (méthyléthylcétone), dichlorométhane et alkyl(aryl)sulfonate d'ammonium.

k- Ramassage des déchets

Il expose au risque de coupures par objets tranchants, et au risque infectieux lors de piqûres par des aiguilles souillées.

IV.2.2.2 Pathologies

1- Atteintes cutanées

L'utilisation plusieurs heures par jour de produits de nettoyage agressifs pour la peau provoque de fréquentes dermatites.

- *Dermites d'irritation aiguës principalement*, dues aux désinfectants, détergents alcalins et solvants (action dégraissante, desséchante et irritante).
- *Véritables brûlures* dues à des produits très acides ou très basiques : les détergents très alcalins (hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium), dont le pH est compris entre 8 et 14, sont d'autant plus corrosifs qu'ils sont utilisés dans une solution chaude. Les produits acides (pH compris entre 1 et 3), utilisés pour dissoudre les dépôts calcaires ou pour rénover les surfaces métalliques oxydées, sont aussi très corrosifs.
- *Dermites d'usure* favorisées par les traumatismes physiques répétés, comme le frottement avec une éponge métallique.
- *Dermatoses allergiques*, en particulier avec les métaux tels que le nickel, le cobalt ou le chrome contenus comme impuretés dans les détergents ; les antiseptiques avec le formaldéhyde, glutaraldéhyde, isothiazolinones (kathon), et les ammoniums quaternaires ; les parfums et les colorants.
- *Troubles trophiques des ongles* avec survenue de mycoses (favorisées par un port prolongé de gants).

2- Atteintes systémiques

Les solvants organiques contenus dans les produits de nettoyage sont susceptibles de traverser la peau et d'atteindre l'organisme. Nous citerons les solvants aromatiques (toluène, xylène), et chlorés (1,1,1-trichloroéthane, trichloréthylène), les éthers de glycol...

L'acide fluorhydrique, produit corrosif, est dangereux même à l'état dilué car il pénètre rapidement dans l'organisme et peut entraîner une intoxication générale.

IV.2.3 Propositions

Choix et règles d'utilisation d'un produit de nettoyage

- Lors de la sélection des produits, il faut écarter les produits irritants et sensibilisants tels les aldéhydes, ainsi que les produits renfermant des dérivés des éthers de glycol. Les modalités d'emploi, les dilutions et les associations de produit sont à respecter.
- Le balai espagnol et le balai trapèze sont préférés à la serpillière. Les lavettes sont soit à usage unique, soit en matière non tissée de couleurs variées, soit en coton gaufré. Les diverses couleurs de lavettes permettent de différencier leur utilisation (par exemple, jaune pour le secteur alimentaire, rose pour les cuvettes des toilettes et bleu pour les lavabos).
- La formation du personnel doit porter sur les gestes de travail, l'hygiène cutanée, le lavage et le séchage des mains, le port de gants de protection.

Gants de protection

Le port de gants est recommandé lors de l'utilisation de produits de nettoyage. Il doit résister aux substances chimiques présentes dans les produits de nettoyage, à la chaleur (température de l'eau utilisée souvent chaude) et aux traumatismes dus aux frottements ou à l'usage d'éponge métallique. Des **gants épais en nitrile ou en latex** sont recommandés. Il est préférable de porter des gants à *manchettes longues* qui limitent le risque qu'une éclaboussure de produit liquide pénètre à l'intérieur du gant. Des sous-gants en coton pourront limiter les effets néfastes de la transpiration.

Il est fréquent de constater que les agents de nettoyage préfèrent souvent utiliser des petits gants fins (en latex ou vinyle). Ce type de gants n'assure pas une protection chimique suffisante : outre les matériaux parfois inadaptés, la faible épaisseur du gant limite ses performances de résistance à la perméation et la protection mécanique requise n'est pas satisfaite.

Crèmes barrières : malgré leurs imperfections, les crèmes barrières ont au moins l'avantage d'éviter la pénétration de certaines salissures. Nous conseillons une crème insoluble dans l'eau pour les détergents.

Hygiène cutanée : le lavage des mains avec un savon surgras à pH neutre, un séchage correct, le recours en fin de travail à des préparations régénératrices (Stockolan® Stockhausen ou Keelis® Laphi) font aussi partie des mesures prophylactiques essentielles.

Chez les agents d'entretien, l'utilisation plusieurs heures par jour de produits de nettoyage agressifs pour la peau est à l'origine de nombreuses dermatoses professionnelles. Le port de gants en nitrile ou latex, relativement épais, avec des manchettes, est recommandé.

Conseils de protection cutanée chez les agents d'entretien

Nettoyage	Produits	Gants	Exemple de références	Crèmes
Sols, murs, surfaces	Acides inorganiques	Latex, néoprène, vinyle, nitrile (sauf acide sulfurique)	Nitrile : Solvex-plus® (1), Ultranitрил®(2) Latex : Austral 50® (1), Jersette	Deltasol B® (3) Kosmosan® (4) Tacktosan® (4)
	Bases	Néoprène, nitrile, vinyle, latex (sauf ammoniac). Polyéthylène pour la Javel	300® (2), Jersetlite307® (2) si éclaboussures uniquement	
	Solvants	PVA en l'absence de solution aqueuse, nitrile en 2 ^{ème} intention	PVA® et Solvex-plus® (1) Ultranitрил® (2)	Antixol® (3) Arretil®, Travabon® (4)
Vitres, Matériel de bureau	Ethers de glycol	Nitrile ou néoprène	Solvex-plus® (1)	Deltasol® (3)
	Isopropanol	Nitrile en 1 ^{er} , néoprène en 2 ^{ème}	Ultranitрил® (2)	Taktosan® (4)
Ustensiles de cuisine, fours	Bases	Latex, vinyle, nitrile, néoprène	Austral 50® (1), Jersette® (2)	Kosmosan®Tacktosan®
	Formaldéhyde	Nitrile (néoprène ou vinyl en 2 ^{ème})	Solvex-plus® (1) ; Ultranitрил® (2)	Kosmosan®
Evier, lavabo, douche	Carbonate de sodium, savons très alcalins	Latex, vinyle, nitrile, néoprène	Austral 50® (1) ; Jersette® (2)	Deltasol® (3)
Elimination des graffitis	Diméthylformamide	Butyle ou laminé de polyéthylène (4H)	4H® Safety (1) ; Barrier® (1)	
	Méthyléthylcétone	PVA, butyle (latex et néoprène pour certains gants)	PVA® (1)	Antixol® (3)
	Dichlorométhane	PVA, laminé de polyéthylène (4H)	PVA® (1)	
	Alkyl(aryl)sulfonate d'ammonium	Vinyle	Snorkel® (1), Telcid® (2)	Deltasol® (3)
Détartrage de récipients	Acides	Vinyle, néoprène, nitrile ou latex.	Austral 50® (1), Jersette® (2)	Deltasol B® (3) Kosmosan® (4) Tacktosan® (4)
Sanitaires	Acide phosphorique, chlorhydrique	Latex, nitrile, néoprène, vinyle	Austral 50® (1), Jersette® (2)	
	Acide acétique	Néoprène	Scorpio® (1), Technic 401-420®(2)	
Débouchage des éviers	Soude, acide phosphorique, acide sulfurique < 70%	Latex, vinyle, néoprène, nitrile	Solvex-plus® (1) ; Ultranitрил® (2) Austral 50® (1) ; Jersette® (2)	

1 : Ansell Edmont ; 2 : Mapa ; 3 : Laboratoire Laphi ; 4 : Laboratoire Stockhausen

IV.3 AGENTS DES ESPACES VERTS, HORTICULTEURS, JARDINIERS

IV.3.1 Cas clinique

Monsieur R., 36 ans, jardinier, est adressé en consultation de pathologie professionnelle pour eczéma de contact au niveau des mains, des avant-bras et du visage. Il consulte au mois d'octobre alors que les lésions ont débuté au printemps. Il a observé une nette amélioration pendant ses vacances d'été sans aucun traitement. Il n'existe aucun signe associé, ni d'antécédents d'atopie personnelle ou familiale. L'examen clinique est normal.

Monsieur R. entretient une roseraie. Il taille les arbustes et les rosiers, tond les pelouses environnantes, prépare et pulvérise des pesticides de mars à octobre. Il ne travaille pas en serre. Il utilise des insecticides (carbamates, pyréthriinoïdes et très occasionnellement des organophosphorés), des herbicides, des fongicides et des régulateurs de croissance. Les protections individuelles se résument au port d'un bleu de travail et d'un masque A₂B₂P₂ lors de la pulvérisation des pesticides.

Les épidermotests réalisés avec la batterie standard sont négatifs. Des tests complémentaires avec une batterie de produits comprenant un ensemble d'amines, amides et autres dérivés susceptibles d'entrer dans la composition des pesticides sont négatifs. Les produits eux-mêmes n'ont pu être testés. Les autres examens complémentaires sont normaux (numération formule sanguine, exploration fonctionnelle respiratoire).

La localisation de l'eczéma, son apparition concomitante à l'usage de pesticides susceptibles d'être allergisants, le test d'éviction-réadmission positif pendant les vacances, sont en faveur d'une étiologie professionnelle. L'arrêt de travail est prolongé jusqu'à guérison des lésions. Un traitement médical est prescrit. Des conseils de prévention concernant les méthodes de travail et les protections individuelles sont donnés.

IV.3.2 Activité professionnelle des agents des espaces verts

IV.3.2.1 Les différentes activités des agents des espaces verts

Une étude de poste, réalisée dans un service communal des espaces verts, confirme la variété des tâches effectuées par le personnel.

a- Tonte des pelouses

La tonte des pelouses expose aux risques de projections (d'autant que pour gagner du temps le carter n'est pas systématiquement rabattu), aux vibrations (qui, transmises à l'ensemble du corps, peuvent favoriser les douleurs lombaires) et au bruit. Le risque de chute et de glissade existe lors de la tonte sur un talus. Le rotofil, utilisé pour les bordures, expose aussi aux projections.

b- Taille, plantation, entretien

La taille des arbustes, buissons et rosiers expose au risque de blessures, notamment de coupures au niveau des mains, par le matériel utilisé ou par la plante elle-même, entraînant secondairement un risque infectieux. L'entretien des espaces verts expose aussi au risque de blessures lors du ramassage de débris éventuels (débris de verres, seringues,...).

c- Elagage

Il est habituellement réservé à des équipes bien formées en raison de l'expérience nécessaire et des risques de chutes mortelles.

d- Maintenance du matériel

Elle est souvent assurée par les agents eux-mêmes. Le risque chimique est représenté par les diverses substances nécessaires à l'utilisation et la réparation du matériel (tracteurs, pulvérisateurs, ...) : essence, fuel, solvants pétroliers et chlorés. Le risque mécanique est surtout représenté par les coupures lors de l'affûtage ou la réparation d'outils coupants.

e- Traitements phytosanitaires

Le terme pesticide ou phytosanitaire recouvre « toute substance ou produit chimique capable de détruire ou de s'opposer au développement des éléments vivants (microbiens, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles ».

1) Nature des produits

- On distingue les insecticides, herbicides, fongicides, régulateurs de croissance, hélicides... Chacune de ses familles de pesticides est composée de familles chimiques variées, dont les principales sont résumées dans le tableau suivant.

Insecticides	Organophosphorés, organochlorés, carbamates, pyréthriinoïdes ...
Herbicides	Ammoniums quaternaires, phytohormones, carbamates, glyphosate phénols nitrés, urées substituées, diazines, triazines, triazoles...
Fongicides	Carbamates, dérivés des phénols, phénylurées, dicarboximides, amines, amides, diazines, sulfamides et dérivés soufrés...

- Les phytosanitaires sont composés d'une ou plusieurs matières actives et d'adjuvants divers : solvants, diluants, charges, adsorbants, colorants, conservateurs, anti-mousses, tensio-actifs. Les solvants jouent un rôle important dans la toxicité des pesticides. Ils peuvent être regroupés en 7 grandes classes.

Hydrocarbures pétroliers : xylène, toluène, triméthylbenzène, diisopropylbenzène, polyalkylbenzène ainsi que des coupes de distillation du pétrole (solvants naphta, white-spirit, kérosène, huiles minérales).

Hydrocarbures aliphatiques chlorés : dichlorométhane, 1,1,1-trichloroéthane et tétrachloréthylène semblent les plus utilisés.

Hydrocarbures aromatiques chlorés : monochlorobenzène et ortho-dichlorobenzène.

Alcools : éthanol, isopropanol, isobutanol, hexanol, octanol, nonanol.

Glycols : éthylène glycol, propylène glycol, diéthylène glycol, éthers monométhylque et monoéthylque de l'éthylène glycol et leurs acétates, 1-méthoxy-2-propanol, butyleglycol. Les glycols servent aussi d'antigels dans les solutions aqueuses.

Cétones : acétone, méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diacétone-alcool, cyclohexanone, isophorone, méthylpyrrolidone.

Amides : le diméthylformamide semble être le seul utilisé.

2) Utilisation de pesticides et exposition cutanée

Les pesticides, pour la plupart, traversent la peau et peuvent parfois y être stockés.

Les écorchures, les plaies, les dermites d'irritation d'origine mécanique vont favoriser cette pénétration cutanée. Il en est de même du contact fréquent avec des plantes irritantes.

L'observation du travail des agents affectés aux traitements phytosanitaires permet de schématiser **trois circonstances principales d'exposition cutanée** :

- Pendant la préparation de la « bouillie » et le remplissage des appareils de traitement

Les pesticides se présentent sous différentes formes : poudres, granulés, tablettes, fumigènes, émulsions (huileuses ou aqueuses), suspensions, concentrés solubles ou émulsionnables dans différents solvants (kérosène, xylène, éthers de glycol,...). Excepté pour les poudres, ils nécessitent une préparation qui consiste à diluer le produit commercialisé concentré. En pratique, le produit concentré est souvent versé directement dans la cuve de l'appareil ou préparé au préalable dans un récipient intermédiaire (poudre mouillable par exemple). Cette opération est réalisée le plus souvent sans aucune protection individuelle (ni gants, ni masque). Les mains sont alors fréquemment souillées au cours du déversement de la bouillie dans l'appareil de pulvérisation, ou parfois au cours de l'ouverture de l'emballage. Les produits liquides (bien qu'ils aient apporté une amélioration sur les poudres par l'absence de poussières inhalables) engendrent en outre un risque de projection. C'est au cours de cette phase de préparation que l'exposition cutanée des manipulateurs est la plus importante, les mains étant la partie du corps la plus exposée.

- Pendant l'épandage

Le travail se fait en serre ou à l'extérieur.

L'épandage se fait par pulvérisation, à l'aide d'un pulvérisateur à dos le plus souvent, pour les formes liquides. La contamination cutanée se fait par contact direct de la bouillie ou du

brouillard de pulvérisation (aérosols), par contact prolongé avec un vêtement imprégné ou suite à une fuite du pulvérisateur à dos.

Le poudrage à sec concerne les formes solides, poudres et granulés : les poudres, en suspension dans l'atmosphère sont facilement entraînées par le vent et vont pouvoir pénétrer aisément l'appareil respiratoire et la peau.

La pénétration cutanée sera favorisée par le vent et la chaleur.

- Le nettoyage du matériel, lors des « ré-entrées » prématurées dans les aires traitées.

Le nettoyage du matériel utilisé se fait le plus souvent à l'eau.

IV.3.2.2 Pathologies rencontrées chez les agents des espaces verts

1- Pathologies dues aux pesticides

Les effets cutanés représenteraient un tiers des affections liées à l'emploi de pesticides.

- *Les atteintes cutanées irritatives* sont les plus fréquentes : elles résultent principalement de l'exposition aux dithiocarbamates, au soufre et aux organo-soufrés, présents dans les acaricides et fongicides. Elles sont favorisées par les contraintes mécaniques et le contact avec des plantes irritantes. Elles peuvent aller jusqu'à de véritables brûlures chimiques. Les crevasses sont favorisées par le travail au froid.

- *Les atteintes cutanées par sensibilisation* peuvent résulter de plus de 70 substances différentes au premier rang desquelles se trouvent les fongicides du groupe des dithiocarbamates, phtalimides, thiurams ou des composés hétérocycliques nitrés (Dumont, 93). Le diagnostic repose sur les tests épicutanés (allergènes de la batterie pesticides et produits apportés par le patient). Il faut noter que les tests aux solvants organiques sont peu fiables. Les résultats sont souvent positifs compte tenu de la grande réactivité et agressivité de ces produits. Il faudra éliminer une allergie aux végétaux fréquente dans cette profession. Le tableau 65 du régime général indemnise les lésions eczématiformes en relation avec des organochlorés et dithiocarbamates.

- *Des dysesthésies faciales* sont rapportées avec les pyréthrinoïdes de synthèse.

- *L'acné chlorée* est décrite avec le néburon, herbicide de la famille des urées substituées.

- Il est également décrit *des urticaires de contact et des chocs anaphylactiques* avec le diéthyltoluamide (DEET), *des érythèmes polymorphes* avec le parathion, le méthyl-parathion et le chlordane, *des dermatoses bulleuses* provoquées par le Dazomet, herbicide de la famille des diazines et un cas de *leucodermie* au paraquat est rapporté. Le lindane, le diazinon et l'hexachlorobenzène sont impliqués dans la genèse de *porphyrie cutanée tardive* (tableau 9 du régime général pour l'hexachlorobenzène). Des *réactions photo-toxiques* sont

décrites avec le glyphosate. Le pentachlorophénol favoriserait la survenue de *pemphigus vulgaire*.

- Les épithéliomas arsenicaux, cités pour mémoire, sont indemnisés par les tableaux 10 du régime agricole et 20 du régime général.

Les pathologies systémiques, aiguës ou chroniques, sont pour la majorité liées à la pénétration cutanée importante des pesticides. Elles sont surtout décrites lors de la préparation et de l'épandage des pesticides tels que les organophosphorés (insecticides les plus dangereux) ou les carbamates. L'intoxication est rarement caractéristique du pesticide en cause. Le plus souvent, elle se traduit par des signes d'intoxication aux solvants, aiguë ou chronique : toxicité neurologique centrale (psychosyndrome organique aux solvants), respiratoire, cardiaque, hépatique (diméthylformamide, monochlorobenzène, orthodichlorobenzène), rénale, hématologique (éthers de glycol), métabolique.

L'action cancérogène des pesticides : le CIRC classe dans le groupe IIB de nombreux produits dont les chlorophénols et acides chlorophénoxy (études sur les lymphomes et sarcomes des parties molles), ainsi que le DDT et les hexachlorocyclohexanes (anémies aplasiques et autres dyscrasies sanguines).

2- Autres pathologies

- Photo-vieillissement et épithéliomas cutanés favorisés par le travail au soleil.

- Pathologies infectieuses : les campagnes de vaccination ont fait du tétanos une maladie rare ; les piqûres d'insectes (hyménoptères principalement) restent fréquentes, responsables d'infection et d'allergie.

- Atteintes traumatiques : coupure, chute, utilisation de scies à chaîne, ...

- Effets des vibrations : nous citerons les effets des vibrations transmises par les scies à chaîne aux membres supérieurs, avec syndrome des doigts blancs, et les effets des vibrations des tracteurs utilisés pour la tonte transmises au corps entier à l'origine de douleurs lombaires.

- Atteinte de l'audition : du fait de l'utilisation d'engins bruyants sans protection auditive.

- Pathologie des solvants et carburants utilisés pour la maintenance du matériel.

IV.3.3 Propositions

IV.3.3.1 Pour les traitements phytosanitaires

Conseils de choix et d'utilisation des pesticides

- *Choisir le produit le moins toxique pour l'homme* : éviter les produits cancérogènes et ceux dont la DL 50 (indicateur de toxicité aiguë chez l'animal) est faible. Ainsi, pour les insecticides, on préférera les carbamates et les pyréthrinoides aux organophosphorés et organochlorés.

- *Choisir le produit le plus facile à manipuler* : présentations solides ne dégageant pas de poussières et miscibles à l'eau, suspensions concentrés sous forme de granulés, formulations micro-encapsulées sous forme de crème ou produit liquide dans un bidon avec jauge incorporée, ouverture large et système anti-reflux.

- *Respecter les règles d'utilisation et limiter les durées de traitements* : la même personne ne doit pas traiter plus de 3-4 heures par jour.

- *Stocker les produits* dans un endroit réservé, ventilé.

Tenue de travail

Cette tenue doit comporter une combinaison, des gants, des bottes, des lunettes de sécurité, un masque respiratoire à cartouche filtrante.

- Il est conseillé une **combinaison jetable en polypropylène** pour les cultures basses et en **polyéthylène** (plus imperméable mais moins confortable) pour les serres et l'arboriculture. La capuche, les élastiques au bout des manches et au bas des jambes sont indispensables. Il est préférable que la tenue soit munie d'un élastique à la taille afin d'être cintrée (diminution des risques d'accrochage).

Les tenues, quelle que soient leur marque, sont trop fragiles pour résister aux conditions d'utilisation en cours de traitement (après 4 heures d'utilisation, 96% des tenues sont encore en bon état, après 8 heures il en reste moins d'une sur deux et après 16 h seulement 16%). Elles seront donc jetées après 5 à 10 utilisations de durée brève.

- **Le port de gants** : les matières efficaces comprennent les laminés de films plastiques (4H et Silver Shield) qui sont les plus efficaces mais inconfortables et coûteux, ainsi que le caoutchouc nitrile.

En pratique, nous conseillons, en première attention, des **gants en nitrile**, avec manchettes (sous les manches de la combinaison), relativement épais afin de protéger contre les risques de coupures et accessoirement de piqûres d'insectes. Le néoprène présente une certaine perméabilité (Moody, 1990). Le caoutchouc naturel, le chlorure de polyvinyle ne sont pas recommandés. Le plissement du gant et sa déformation seraient des indicateurs d'incompatibilité entre l'herbicide et le matériau du gant (Berardinelli, 1996).

- **Les crèmes barrières** : étant donné l'inefficacité des crèmes barrières sur la pénétration cutanée des solvants, il ne nous semble pas que leur usage soit indiqué en complément des gants.

- **Les bottes sont indispensables** pour protéger les membres inférieurs qui sont très exposés notamment lors de la pulvérisation. Elles seront portées sous la combinaison.
- Nous rappelons que le port d'un **masque** A₂B₂P₂ est recommandé. La cartouche sera changée après 20 heures d'utilisation (ou au moins une fois tous les 6 mois en cas d'utilisation occasionnelle et une fois par semaine en cas d'utilisation continue). Pour l'application de pesticides en serre, il faudra utiliser des appareils isolants : une cagoule avec ventilation assistée.

Les équipements de protection doivent être lavés (à l'exception des combinaisons jetables) après chaque traitement et rangés dans un local prévu pour cet usage.

Surveillance biologique des travailleurs exposés aux pesticides

- **Indices biologiques d'exposition** : le dosage dans les liquides biologiques des pesticides eux-mêmes ou de leurs métabolites est limité à un petit nombre de produits chimiques tels que le pentachlorophénol, le bromure de méthyle et le chlordiméforme.
- **Indicateurs d'effets** : il est de pratique plus courante de rechercher une baisse de l'activité des cholinestérases plasmatiques et globulaires liée à l'action inhibitrice des composés organophosphorés et des carbamates.

IV.3.3.2 Pour les activités de taille, plantation, entretien

Pour l'entretien des jardins publics et les petits travaux de manutention, nous recommandons un gant ayant une bonne résistance mécanique, avec une adhérisation renforcée à l'extérieur pour une meilleure préhension et un intérieur supporté textile pour un meilleur confort. Pour la maintenance du matériel, la protection cutanée rejoint celle de l'activité de mécanique et de nettoyage.

Les agents des espaces verts sont exposés aux pesticides dont le pouvoir de pénétration cutanée est reconnu. Lors de la préparation des traitements phytosanitaires et de leur épandage, la contamination cutanée, notamment au niveau des mains, est potentiellement importante et justifie le port de gants adaptés.

Conseils de protection cutanée chez les agents des espaces verts

Activités	Risques	Gants	Autres
Tonte, taille, plantations, entretien	Coupures, projections, piqûres	Résistance mécanique, adhérisation renforcée et intérieur supporté textile : Enduron 330® (latex naturel) (2)	Bottes Lunettes Bleu de travail
Traitements pesticides	Solvants, matières actives variées	Nitrile, non supporté, à manchettes : Solvex plus premium ou classic® (1) ; Ultranitril® (2)	Combinaison jetable polyéthylène ou polypropylène Bottes, masque, lunettes
Maintenance du matériel (tracteur...)	Solvants, essence...	PVA (si absence de solution aqueuse) : PVA® (1) Nitrile : Sol-vex plus® (1) ; Ultranitril® (2)	Chaussures de sécurité Bleu de travail, masque adapté au poste
Réparation, affûtage, ...	Blessures	Résistance mécanique, intérieur supporté textile : Kronit® 386 en nitrile avec paume-index-pouce en kevlar anticoupure (2)	

1 : Ansell Edmont

2 : Mapa

3 : Laboratoire Laphi

4 : Laboratoire Stockhausen

IV.4 IMPRIMERIE OFFSET

IV.4.1 Cas clinique

Monsieur C., 52 ans, travaille sur machine à reprographie offset. Il consulte en 1995 en consultation de toxicologie professionnelle pour une cytolysse hépatique chronique prédominant sur les TGP. Il ne consomme pas d'alcool, ni de médicaments. Il pèse 70 kg pour 1m65. L'examen clinique est normal. Une échographie hépatique récente révèle un foie discrètement stéatosique. Une origine virale, éthylique, médicamenteuse, dyslipidémique et diabétique est éliminée.

Ce patient est conducteur de machine offset depuis 1985. Il est exposé à des encres très variées et utilise de l'essence F (hydrocarbures aromatiques, paraffiniques et cycloniques) pour nettoyer, plusieurs fois par jour, au chiffon les rouleaux encreurs ainsi que l'ensemble de la machine. Il utilise également un déglaceur (mélange d'hydrocarbures aromatiques) et un correcteur qu'il applique au pinceau (diméthylformamide, xylène). Le local de travail, souvent aéré, dispose d'une ventilation efficace. Monsieur C. porte comme seule protection individuelle des gants fins en latex pour le nettoyage de la machine.

L'évolution des enzymes hépatiques suit l'activité professionnelle de monsieur C : on note une élévation jusqu'à 3 fois la normale des taux entre 1987 et 1990 avec un retour à la normale en juin 1990 alors que monsieur C. n'est plus exposé. En 1992, de nouveau à son poste de travail, il est noté une élévation des enzymes hépatiques qui atteint en 1995 des taux à 3 fois la normale pour les TGO et 6 fois pour les TGP.

L'exposition au diméthylformamide (DMF), solvant hépatotoxique, la chronotoxicologie et l'absence d'arguments pour une autre étiologie sont en faveur d'une hépatite toxique professionnelle. Sur la demande de son médecin du travail, monsieur C. est alors affecté à un poste administratif à temps complet. Son bilan hépatique est surveillé régulièrement (les transaminases atteignent 1,5 fois la normale six mois plus tard, confortant l'étiologie professionnelle). Des dosages urinaires de N-méthylformamide en fin de poste (reflet de l'exposition du jour au DMF) sont légèrement élevés chez les salariés exposés au DMF. Une évaluation des niveaux d'exposition professionnelle aux solvants au poste de travail par des prélèvements sur charbon actif et silicagel avec pompe portative est prévue. Le port de gants en PVA ainsi que la mise en place d'un système d'aspiration sont recommandés.

IV.4.2 Activité professionnelle de l'imprimeur offset

L'offset, dérivée de la lithographie, représente 80% des procédés d'imprimerie utilisés actuellement. L'essentiel de la machine se compose d'un ensemble de 3 cylindres tournant l'un au contact de l'autre : le cylindre-plaque, portant une plaque de métal, qui est entouré de

rouleaux encreurs et mouilleurs, le cylindre du blanchet et le cylindre de marge muni de pinces qui prennent la feuille à imprimer. L'image portée sur la plaque de métal se décalque sur le blanchet qui se décalque à son tour sur la feuille à imprimer, sans contact direct entre la planche d'impression et le papier (le terme anglais offset implique cette idée d'éloignement).

IV.4.2.1 Les différentes activités de l'imprimeur offset

1- Impression

L'impression est basée sur le principe de répulsion existant entre les encres grasses et " l'eau de mouillage ". Des plaques métalliques sont utilisées. Elles possèdent des zones « noires imprimantes » attirant l'encre et des zones « blanches non imprimantes » la repoussant. Les risques chimiques sont représentés par les encres, les liquides de mouillage et les antimaculateurs et les correcteurs.

Les encres sont constituées de pigments, d'un véhicule gras et d'adjuvants.

Les pigments des encres noires renferment du noir de carbone qui contient des hydrocarbures aromatiques dont le benzo-a-pyrène responsable de cancers cutanés et bronchiques. Pour les encres de couleurs, ils s'agit des sels de plomb, de cadmium, de chrome, de fer, de molybdène, de sélénium, de zinc, de baryum, du cobalt et des pigments organiques divers (bleu de phtalocyanine, rouge de paratoluidine, jaune dérivé de la dichlorobenzidine) dont des dérivés d'amines aromatiques cancérigènes. La teneur en hydrocarbures polyaromatiques des encres est variable : généralement faible pour les encres de couleur mais beaucoup plus élevée pour les encres noires.

Les adjuvants de encres sont des agents épaississants inertes, des diluants (white-spirit, essences spéciales...), des siccatifs destinés à accélérer le séchage (sels de plomb, de cuivre, de chrome, de cobalt, de manganèse susceptibles de provoquer des signes neurologiques ou respiratoires) et des solvants. Les solvants des encres sont principalement des hydrocarbures de nature aliphatique (hexane, essence, kérosène), toluène ou xylène, esters (acétate d'éthyle) ou essence de térébenthine. Ces adjuvants sont susceptibles d'être irritant ou allergisant pour la peau. Les solvants peuvent en outre être à l'origine d'intoxications aiguës ou chroniques.

Les corps gras sont représentés par des vernis gras ou des résines naturelles et synthétiques (résine alkyde à l'huile de lin, résine d'hydrocarbure modifiée, résine phénolique modifiée colophane). Ces résines sont en suspension dans des corps gras divers : huiles légères (huile minérale, végétale, de vaseline, trioléate de glycérol, parfois mélanges complexes d'hydrocarbures) et huiles lourdes plus rarement.

Les risques auxquels exposent ces corps gras sont de type allergique : asthme et dermite avec l'huile de lin, risque cutané avec la résine phénolique modifiée de type colophane.

Les liquides de mouillage sont à base d'eau, d'alcools (isopropanol, glycérol) et de bactéricides (formol, pentachlorophénol, ammoniums quaternaires) irritants et allergisants.

Les antimaculateurs qui empêchent que les feuilles soient maculées d'encre lorsqu'elles s'empilent, sont des poudres très fines à base de lanoline, cire d'abeilles, sucre glace, sels de calcium, féculé de pomme de terre.

Les correcteurs, utilisés pour corriger les artéfacts de certaines plaques, renferment des solvants (diméthylformamide, xylène) et des acides (dont l'acide fluorhydrique).

2- Nettoyage de la machine

Les opérations de nettoyage sont nécessaires après tout changement de couleur ou en fin de travail. Elles consistent à vider et nettoyer les bacs à encres, les remplir à nouveau, nettoyer les rouleaux encres et les abords de la machine. Elles sont de durée et de fréquences variables selon le type d'imprimerie. Dans les imprimeries étudiées, nous avons pu constater un nettoyage pluriquotidien très bref, un nettoyage de fin de journée (quelques dizaines de minutes) et un nettoyage des machines en fin de semaine (parfois plusieurs heures). Le nettoyage est souvent réalisé manuellement, sans gants, dans des conditions de confinement non négligeables.

Les solvants entrant dans la composition des produits de nettoyage sont nombreux et variés : essences spéciales F (14% de solvants benzéniques) ou E, white spirit (5% de solvants benzéniques), toluène, xylène, alcools (isopropanol, méthoxypropanol, éthanol, méthanol ou diols), solvants chlorés (1,1,1-trichloroéthane, trichloréthylène, perchloréthylène), éthers de glycol (butyleglycol), esters (acétates d'éthyle ou de méthyle), cétones (acétone).

3- Façonnage

Il s'agit d'activité de brochage, perforation, massicotage, piqûre afin de relier le document imprimer.

IV.4.2.2 Pathologies

Les risques principaux de l'offset sont d'ordre mécanique : écrasements, sections de doigt et cisaillements, accidents de manutentions, chutes sur un sol rendu glissant ou encombré, risques d'origine électrique, risques dus aux facteurs d'ambiance (bruit, ...).

Cependant, malgré l'amélioration des conditions de travail et la disparition de certains produits tel que le benzène, le risque chimique lié à l'utilisation des encres, des solutions de mouillage

et des solvants de nettoyage subsiste. Les pathologies classiques sont cutanées, respiratoires, neuropsychiques.

1- Pathologies cutanées

Dermites d'usure ou d'irritation : la moitié des imprimeurs sont ou ont été victimes de phénomènes d'irritation des mains et des avant-bras. Les solvants de nettoyage et des encres sont les agents les plus incriminés. C'est lors de leurs manipulations à mains nues ou avec des gants inefficaces ou encore lors du contact avec des pièces souillées, notamment les leviers de commande, que surviennent les lésions.

Dermites allergiques : elles toucheraient 0.5 à 2 % des imprimeurs. Les principaux agents étiologiques sont les métaux manipulés à mains nues (nickel) ou contenus dans des solutions pour tirage photographique (bichromates) ou dans certaines encres (cobalt dans les encres bleues) ; les conservateurs, les antiseptiques contenant du formaldéhyde, les isothiazolines (Kathon) ; les gants en caoutchouc ; les solvants ; les terpènes et l'essence de térébenthine (intervenant dans des mélanges modifiant la viscosité des résines), la lanoline contenue dans certaines encres d'imprimerie, la colophane (utilisée pour protéger les plaques après le travail, ou composant du papier lui-même et des encres) ; les encres elles-mêmes par les colorants (azoïques notamment), métaux ou acrylates qu'elles renferment ; enfin, les allergènes de la photographie tels que l'hydroquinone, le paraaminobenzène et les aminophénols.

Brûlures cutanées : les acides utilisés comme correcteurs peuvent provoquer des brûlures. L'acide fluorhydrique concentré est responsable de brûlures cutanées sévères.

2- Pathologies systémiques

Elles sont avant tout dues aux solvants des produits de nettoyage et des encres.

Les troubles neuropsychologiques dont le syndrome psycho-organique aux solvants, sont plus souvent attribués à l'inhalation répétée pendant plusieurs années des solvants qu'à leur pénétration cutanée (Lauwerys, 1990).

Des perturbations hépatiques (toluène, DMF, ...) et des troubles rénaux ont été observés chez des sujets exposés de façon chronique à des vapeurs de solvants (De Craecker, 1989).

Les troubles hématologiques sont devenus très rares depuis la disparition presque totale du benzène dans les solvants utilisés. Toutefois, il convient de rester vigilant du fait des possibilités d'utilisation d'essence sans plomb, contenant jusqu'à 5% de benzène et surtout de l'utilisation de dérivés de l'éthylène glycol, qui outre leurs effets narcotiques, ont des effets hypoplasiants prédominant sur la lignée blanche et des effets testiculaires et tératogènes chez l'animal (sans preuve d'effets patents chez l'homme).

Les études récentes suggèrent un risque accru de cancers du système hématopoïétique, du foie, du poumon et de mélanome malin (noir de carbone, huiles minérales) chez les

imprimeurs (Lafontaine, 1996). L'exposition aux procédés d'imprimerie est classée probablement cancérogène pour l'homme (groupe 2B).

IV.4.3 Propositions

Afin de diminuer la toxicité des encres et des produits de nettoyage, les fabricants tentent actuellement de diminuer ou d'éliminer la teneur en extraits aromatiques et en solvants chlorés.

Les nouvelles machines d'impression avec lavage automatique et aspiration intégrée devraient encore améliorer les conditions de travail.

Le port de gants adaptés est indispensable lors du nettoyage de la machine. Ce nettoyage est manuel avec un chiffon imprégné de produits et génère donc un contact cutané inévitable avec les encres et les solvants. L'idéal serait de connaître la composition des divers produits ce qui est illusoire étant donné leur constante évolution.

Pour le nettoyage des machines (ou leur réparation), des gants en polyalcool de vinyle (PVA) ou en nitrile sont conseillés car en plus d'une bonne résistance chimique, ils possèdent une bonne résistance mécanique. Les gants en vinyle et en néoprène ne sont pas assez efficaces face aux solvants utilisés. Les gants en latex sont déconseillés (mauvaise protection vis-à-vis des solvants).

Pour la manutention de plaques et de bobines, des gants de bonne résistance mécanique à l'abrasion sont recommandés.

Les crèmes barrières solubles dans l'eau peuvent être utilisées (toujours en complément des gants).

Le métier de l'imprimerie offset expose la peau aux encres et aux solvants. Les affections médicales les plus fréquentes sont les dermatites d'irritation des mains dues aux solvants de nettoyage. Le port de gants en PVA ou en nitrile, souvent inexistant, préviendrait d'une part la survenue de ces pathologies cutanées et d'autre part la pénétration cutanée des solvants.

Conseils de protection cutanée chez les imprimeurs

Activités	Risques	Gants	Exemples de référence	Crèmes barrières
Nettoyage de la machine, des rouleaux, blanchets.. Réparation courante	Solvants de nettoyage (essence F et E, solvants aromatiques, chlorés, alcools, esters) Encres	Polyalcool de vinyle (PVA) Nitrile non supporté (sauf si acétone)	PVA® (1) Premium Sol-vex plus® ou regular sol-vex plus® (1) Ultranitril® 493, flocké coton et adhésivé, Ultranitril® 492 (2)	Antixol (4) ; Arretil® (3).
	Acétone	Laminé de polyéthylène, latex naturel si dilué, néoprène si concentré, nitrile selon le gant	Barrier® ou 4H® (1) Nitrile : Premium solvex-plus®(1) Néoprène : Technic® 420-431 (2)	
	Dérivés de l'éthylène glycol	Nitrile, néoprène	Solvex-plus® (1), Ultranitril® (2)	
Manutention de plaques, bobines, ...	Abrasion	Gants de bonne résistance mécanique	Hycron® (enduction nitrile) (1) ; Titanlite® 397 (support textile) ou Dextram® (2)	

1 : Ansell Edmont

2 : Mapa

3 : Laboratoire Laphi

4 : Laboratoire Stockhausen

IV.5 LES PRESSINGS

IV.5.1 Cas clinique

Mme C., 44 ans, employée dans un pressing, est adressée par son médecin traitant en consultation de pathologie professionnelle pour des perturbations de son bilan hépatique (élévation des GGT à 153 UI/L et des TGO à 50 UI/L associé à une macrocytose (VGM à 106)) et des troubles neuropsychiques évoluant depuis plusieurs mois.

Elle décrit une asthénie, des troubles de la mémoire, une irritabilité avec labilité émotionnelle et une gêne croissante aux vapeurs de solvants. Par ailleurs, elle consomme régulièrement de l'alcool et ne prend aucun médicament. L'examen clinique retrouve une érythrose faciale et une hépatomégalie. L'examen neurologique est normal.

Madame C., en arrêt de travail depuis 6 mois, travaille dans un pressing depuis 1980. Elle applique manuellement des détachants (perchloréthylène et savon) sur les textiles. Elle charge et décharge la machine de nettoyage à sec qui contient du perchloréthylène. Elle suspend les textiles sur des cintres avant de les repasser. Il n'existe pas de système de ventilation et pas de protection individuelle. Cette activité représente 70% de son temps de travail. Pendant les 30% restant, elle assure la réception, le repassage et le pliage de draps et de nappes.

A l'issue de la consultation, un bilan biologique confirme l'élévation des GGT, TGO et du VGM et élimine les étiologies virales ou dyslipidémiques des troubles hépatiques.

Des tests neuropsychiques sont demandés : ils confirment les troubles de la mémoire. Le diagnostic de syndrome dépressif sous-jacent est éliminé.

Les prélèvements atmosphériques de solvants et le dosage des indicateurs biologiques d'exposition (perchloréthylène sanguin et urinaire, acide trichloroacétique urinaire) n'ont pu être effectués, madame C. étant en arrêt de travail depuis 6 mois.

L'exposition depuis plusieurs années aux vapeurs de perchloréthylène, solvant connu pour entraîner une induction enzymatique hépatique, aurait pu expliquer en partie les perturbations du bilan hépatique. Cependant, la persistance des anomalies hépatiques, après 6 mois d'arrêt de travail, est en faveur d'une étiologie alcoolique chez cette patiente. Il est préconisé de reconstruire le bilan hépatique à distance de toute prise d'alcool.

Par contre, l'étiologie professionnelle des troubles neuropsychiques est évoquée. En effet, l'exposition quotidienne au perchloréthylène depuis plusieurs années peut être à l'origine de troubles neurologiques chroniques de type psychosyndrome organique aux solvants. Une déclaration de maladie professionnelle au titre du tableau 12 des maladies professionnelles du régime général est effectuée. Madame C., dont l'arrêt de travail est prolongé, ne devra plus être exposée aux solvants.

Dans l'entreprise, la mise en place d'une aspiration efficace et le port de protection individuelle (gants en PVA) sont recommandés.

IV.5.2 Activité professionnelle des employés de pressing

IV.5.2.1 Les différentes activités des employés de pressing

Les pressings sont dans la majorité des cas des structures artisanales, parfois implantées dans les centres commerciaux. Le personnel des pressings est souvent polyvalent. Il effectue aussi bien des tâches de réception, de triage que de nettoyage proprement dit. Toutes ces activités se retrouvent généralement dans un local unique.

1- Réception des vêtements

L'accueil et la réception consistent à recevoir le linge sale, le trier et le mettre en panier. Le linge propre est décroché des cintres et emballé à ce poste.

2- Pré-traitement ou prébrossage

Cette opération réservée aux tissus très souillés ou présentant des taches spécifiques se fait par action mécanique (brosses, pistolet à vapeur, peau de chamois, ...) et/ou chimique. Ce pré-nettoyage utilise le plus souvent le perchloréthylène ou tétrachloréthylène, vaporisé pur ou mélangé à du savon. Cependant, d'autres produits détachants adaptés au type de taches et contenant des solvants sont utilisés.

- Pour les taches à caractère hydrophile (café, vin), les *alcools* sont les plus utilisés avec l'isopropanol, l'éthanol, le n-butanol, voire le méthanol et le cyclohexanol. Sont plus rarement utilisés, le *bisulfite de sodium* très irritant, et le *formaldéhyde* (pour désinfecter la literie), produit responsable de dermatoses et classé IIA du CIRC.
- Pour les taches à caractère hydrophobe, ce sont des mélanges de solvants : *aromatiques* (toluène, xylène, éthylbenzène), *chlorés* (perchloréthylène, trichloroéthylène), *esters (acétates)*, alcools et *éthers de glycol*.
- Pour les taches de rouille, des dilutions d'*acide fluorhydrique* et/ou *fluorures alcalins* sont utilisées.
- Pour les taches de sang, les détachants contiennent de l'*ammoniaque* dilué (0.4 à 3%), associé à des alcools, des *tensioactifs anioniques* et parfois à l'*éthanolamine*. Les tensioactifs anioniques favorisent la pénétration cutanée des autres constituants et sont à l'origine de dermatoses.

Le prédétachage est effectué sur une table de détachage, sans gants et sans masque. Les produits sont éliminés du vêtement à l'aide d'un pistolet à air comprimé. Une aspiration est intégrée à la table mais le rejet n'est pas toujours relié à l'extérieur. Cette opération peut durer 30 mn.

3- Nettoyage et séchage

Il se fait dans des machines à circuit fermé. Le solvant employé pour les machines à nettoyer à sec est le perchloréthylène, rarement le trichloroéthylène et autrefois le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (F 113) et le 1,1,1-trichloroéthane (FT 26). En fin de cycle de nettoyage, le séchage des vêtements est réalisé en circuit fermé. La désodorisation est assurée par un passage d'air chaud sec qui neutralise les vapeurs de perchloréthylène qui imprègnent les vêtements et qui est ensuite rejeté à l'extérieur. Le temps de désodorisation varie de 2 à 5 minutes. Les temps de désodorisation courts, associés au « service rapide », ne permettent pas au perchloréthylène de s'évacuer et entraîne une exposition professionnelle importante lors du chargement et déchargement de la machine. Le changement des filtres est une opération qui expose aussi à de grandes quantités de perchloréthylène.

4- Régénération des solvants

Après un certain nombre de cycles du solvant, une poudre à base de terre de diatomée est employée pour piéger les débris organiques, formant avec ceux-ci des boues qui se séparent du solvant par filtrage. Ces boues sont évacuées environ une fois par semaine. Cette opération pénible, réalisée souvent sans protection, expose aux solvants.

5- Post détachage

Il se fait dans les mêmes conditions que le prétraitement.

6- Repassage

Le repassage est effectuée sur une table à repasser (table chauffante, aspirante, avec vaporisation par pistolet à air comprimé), une presse à repasser, une cabine de vaporisation ou plus rarement sur mannequin gonflable par la vapeur. Ces postes exposent au risque de brûlures.

Exposition atmosphérique au perchloréthylène dans les pressings (Delrue, 1995 ; Beguin-desroziers C., 1992)

Activités	Niveaux instantanées	Niveaux en dosimétrie continue
Réception	< 10 à 50 ppm	
Prédétachage	30 à 100 ppm	Face au débrossage = 100 ppm/h sur 8h, soit VME à 12,5 ppm
Machine de nettoyage à sec	- ouverture du hublot (chargement de la machine) = 50-280 ppm - 2 mn après déchargement = 25-50 ppm - travail de 2 machines = 75-100ppm	Face à la machine = 200 ppm/h sur 8h, soit une VME à 25 ppm
Postdétachage	10 à 25 ppm	

Il n'existe pas de VLE (valeur limite d'exposition) française pour le perchloréthylène. Ces chiffres seront comparés à la valeur guide de l'ACGIH, qui est de 200 ppm.

Les mesures d'exposition moyenne sont de l'ordre de 25 ppm sur machine à cycle fermé, la VME (valeur moyenne d'exposition) conseillée étant de 50 ppm (Lauwerys, 1990).

IV.5.2.2 Pathologies rencontrées chez les agents des pressings

Les risques toxicologiques sont dominés par l'exposition au perchloréthylène utilisé lors des phases de prénettoyage, nettoyage et postnettoyage. L'intoxication aiguë est rare ; l'intoxication chronique est davantage à redouter.

1- La pathologie cutanée

Des dermatites d'irritation sont fréquentes, souvent localisées à la face antérieure de l'avant bras : l'étude des gestes professionnels permet de constater un appui préférentiel des vêtements chauds et imprégnés de perchloréthylène sur les avant-bras (tableau n°12 des maladies professionnelles). Les détachants de pré- et post-nettoyage sont aussi des irritants cutanés.

Des acnés et dyskératoses sont possibles avec les solvants chlorés.

Des pulpites bilatérales des pouces par gestes répétitifs liés au pliage des vêtements.

Des brûlures thermiques ou chimiques, à l'acide fluorhydrique ou aux fluorures alcalins des produits antirouille ou à l'ammoniaque, sont à redouter.

2- La pathologie systémique favorisée par l'exposition cutanée

Les organes cibles des solvants, notamment du perchloréthylène, sont le système nerveux et le foie.

Sur le plan neurologique, la plupart des manifestations pathologiques aiguës ou chroniques provoquées par l'exposition au perchloréthylène et aux autres hydrocarbures aliphatiques halogénés sont indemnisées dans le tableau n°12 des maladies professionnelles du régime général. L'encéphalopathie chronique aux solvants associe des céphalées, vertiges, sensations d'ébriété, troubles de l'équilibre, troubles de la mémoire.

Sur le plan hépatique, le perchloréthylène est responsable d'induction enzymatique qui peut entraîner une élévation des gamma GT.

Sur le plan rénal, les agents des pressings constituent une population à risque de néphropathie chronique.

Cancers : les études épidémiologiques sur la mortalité par cancer des agents des pressings montrent des risques accrus de cancers dans cette profession, notamment les cancers du rein et du pancréas et à un degré moindre, les cancers du foie, du poumon et les leucémies (Delrue, 1995). Ces résultats demandent à être confirmés par d'autres études. Le

perchloréthylène est classé IIA par le CIRC, de même que le trichloréthylène. Les études sur les effets tératogènes sont négatives.

IV.5.3 Propositions

Gants de protection : le port de gants est recommandé à chaque étape du nettoyage.

Pour le pré et postdétachage, le chargement et déchargement de la machine :

- Les gants doivent être efficaces face aux solvants dont le perchloréthylène, mais doivent également résister à une certaine température. Nous recommandons des gants en **PVA**, en l'absence d'utilisation de solutions aqueuses ou en alcool éthylène vinyliques revêtus sur les deux faces de polyéthylène laminé (« 4H »), étanches aux solvants organiques. Pour le perchloréthylène, les gants en nitrile donnent des résultats très variables selon les fabricants.

- Pour les détachants à base d'alcool, les gants en nitrile sont recommandés.

- Lors d'utilisation occasionnelle d'acide fluorhydrique, il est conseillé des gants en butyle. Les gants en latex, néoprène, polyéthylène sont utilisables pour de courtes durées (temps de passage de 1 à 4 heures).

- Pour l'ammoniaque, nous préconisons des gants en nitrile ou néoprène.

Pour le tri du linge : il est conseillé de porter des gants de type latex ou vinyle ou en polyéthylène pour des raisons d'hygiène.

Crèmes barrières : leur place est limitée dans cette profession. Des crèmes solubles dans l'eau peuvent être utilisées sous les gants lors d'exposition des mains aux dégraissants chlorés dont le trichloréthylène.

La surveillance bioméтроlogique : les indices biologiques d'exposition utilisables sont le perchlorethylène dosé dans sang et dans l'air expiré et l'acide trichloroacétique urinaire en fin de poste.

Dans les pressings, les risques professionnels sont dominés par les risques d'exposition aux solvants et plus particulièrement au perchloréthylène. Les postes les plus exposés sont celui d'opératrice sur machine de nettoyage à sec et celui du pré- ou post-détachage. Le port de gants de protection (en PVA), associé à une protection respiratoire, est recommandé.

Conseils de protection cutanée chez les employés des pressings

Activités	Produits	Gants	Références	Crèmes barrières
Réception du linge	Salissures	Gants fins en latex, vinyle, polyéthylène	Dura-touch® (vinyle)(1) Solo 990® (vinyle)(2)	
Pré-détachage Post-détachage	Solvants : aromatiques, chlorés, esters (acétates)	PVA (absence de solutions aqueuses) ou laminé de polyéthylène	PVA® (1) Barrier® (1), 4H® (1)	Crème soluble dans l'eau : Antixol® (3), Arretil® (4)
	Alcools	Nitrile	Sol-vex plus® premium ou classic (1) Ultranitril®(2)	Deltasol B® (3) Stockoderm® (4)
	Ammoniaque Ethanolamine	Nitrile ou néoprène	Nitrile : Solvex-plus® (1) (Tp : > 480 mn pour ammoniaque concentré), Ultra nitril® (2) Néoprène : Scorpio® (1) (Tp > 480 mn pour ammoniaque concentré)	Deltasol B® (3) Taktosan® (4)
	Acide fluorhydrique	Pour de courtes durées (1 à 4h) : latex naturel, néoprène, polyéthylène,	Néoprène : Scorpio® (1) (Tp pour concentration de 40% : >480mn)	
Machine de nettoyage à sec	Perchloréthylène	PVA ou « 4H » ; nitrile en deuxième intention (perméation varie selon le gant)	PVA® (1) ; Barrier® (1), 4H (1) ; Solvex-plus® (1) (Tp : 249 mn)	Crème soluble dans l'eau : Antixol® (3), Arretil® ou Travabon® (4)

Tp : Temps de perméation en minutes

1 : Ansell Edmont

3 : Laboratoire Laphi

2 : Mapa

4 : Laboratoire Stockhausen

IV.6 PEINTRES EN CARROSSERIE

IV.6.1 Cas clinique

Monsieur P., 45 ans, peintre en carrosserie depuis 1982, est adressé par son dermatologue en consultation de pathologie professionnelle pour un eczéma des mains et des avant-bras. Les lésions, apparues il y a 4 mois, ont disparu sans traitement pendant les congés d'été mais ont récidivé moins de huit jours après la reprise du travail. Le dermatologue consulté lors de cette récurrence prescrit un dermocorticoïde et un antihistaminique. Il s'ensuit une amélioration très modérée. Il n'existe pas de rhinite, sinusite ou asthme. Monsieur P. ne présente aucun antécédent particulier.

Monsieur P. manipule des peintures à base d'isocyanates, des peintures glycérophtaliques, des durcisseurs, des diluants servant soit aux peintures soit au nettoyage des outils et des vernis. Lors de la pulvérisation de peintures, il porte un masque respiratoire A₂P₂, une combinaison jetable et des gants en caoutchouc naturel épais. Lors de la préparation de la peinture, il ne porte aucune protection hormis sa combinaison. Monsieur P. se lave les mains au white-spirit ou avec un savon micro-billes. Il avoue ne jamais prendre le temps de sécher correctement ses mains.

Le bilan allergologique donne les résultats suivants : la batterie standard ICDRG est négative ; les tests épicutanés, réalisés avec les morceaux de gants en latex qu'il porte habituellement et les produits qu'il utilise, sont négatifs. Un test épicutané avec son savon microbilles montre une réaction irritative. Le prick-test au latex est négatif. Le dosage des IgE totales et spécifiques est normal.

Une exploration fonctionnelle respiratoire, une radiographie pulmonaire, un dosage du bilan hépatique sont réalisés : tous les résultats sont normaux.

Au total, le bilan allergologique est négatif, hormis un test positif de type irritatif au savon utilisé pour le lavage des mains. Un arrêt de travail prolongé et un traitement local ont permis d'améliorer les lésions. Des conseils d'entretien des mains, le changement de savon pour les mains et le port de gants adaptés aux peintures sont recommandés pour la reprise de travail.

IV.6.2 Activité professionnelle des peintres en carrosserie

IV.6.2.1 Différentes activités des peintres en carrosserie

Outre l'activité de peinture, le peintre en carrosserie est souvent amené, notamment dans certaines entreprises artisanales, à effectuer des activités de tôlerie, voire de mécanique.

1- Activité de tôlerie

Le tôlier fabrique, répare et transforme les éléments en tôle des carrosseries des véhicules automobiles. Son travail comporte donc des activités de soudage, découpage au chalumeau, perçage, boulonnage, rivetage, vissage et martelage. Le tôlier, exposé au risque de coupures et de brûlures, porte souvent des gants en cuir. Le bruit et les vibrations sont des risques importants du métier.

Par ailleurs, le tôlier utilise souvent des diluants pour se laver les mains, des solvants lors du dégraissage des tôles, des mastics (résines époxydiques), des colles de matières plastiques... Il est exposé aux fibres de verre lors des opérations de ponçage et découpage de pare-chocs en polyester stratifié par exemple.

2- Activité de peinture

Le temps de travail passé à l'activité de peinture elle-même représente en moyenne 15% du travail hebdomadaire du carrossier peintre.

- Préparation des pièces à peindre ou subjectiles

La pièce réparée en tôlerie est décapée par grattage ou par dissolution avec des décapants acides ou basiques et sera recouverte d'un apprêt primaire en polyuréthanes en cabine ouverte (si la pièce est neuve, un apprêt primaire non polyuréthanes est déjà appliqué pour la protéger de la corrosion et favoriser l'adhésion de la peinture de finition).

L'apprêt est ensuite poncé avec du papier de verre ou avec une ponceuse électrique (le peintre porte souvent un masque anti-poussières en papier).

Le véhicule ou les éléments du véhicule à peindre sont positionnés à l'intérieur de la cabine de peinture fermée. Les parties à ne pas peindre (parties chromées, vitres,...) sont protégées avec du ruban adhésif. Les parties à peindre sont dégraissées avec un diluant composé essentiellement d'acétate de n-butyl et d'iso-butyl, de toluène et de xylène. Ce diluant est appliqué à la main avec un chiffon imprégné. Lors de cette opération, la ventilation des cabines ne fonctionne pas le plus souvent et le peintre ne porte pas de masque, ni de gants. Il convient cependant de relativiser le risque de pénétration cutanée et d'inhalation de solvants lors du dégraissage compte tenu de sa courte durée (de quelques secondes). La préparation de subjectile se termine par un dépoussiérage avec une soufflette à air comprimé.

- Préparation de la peinture

Les peintures automobiles les plus utilisées sont les peintures polyuréthanes à base d'isocyanates et de solvants, principalement des hydrocarbures aromatiques (toluène et xylène) et des acétates (acétate d'éthyle, de n-butyl ou isobutyl, de butylglycol). Elles

peuvent aussi contenir des hydrocarbures aliphatiques (octane, nonane, décane), des alcools (méthylique, éthylique, isobutylique) et des cétones (MEK, MIBK).

La préparation des apprêts ou des peintures de finition est souvent effectuée dans un local exigu qui sert aussi à nettoyer le matériel et parfois à stocker les produits. L'exposition aux solvants y est souvent importante car les pots sont parfois laissés ouverts, la poubelle contient des papiers ou chiffons imprégnés de solvants, le bac de récupération des solvants usagés « fonctionne » mal et le local est souvent équipé d'une ventilation insuffisante.

Le peintre verse la base, le durcisseur puis le diluant dans le réservoir de son pistolet ou dans une boîte à peinture vide. Il est alors penché au dessus du récipient sans protection respiratoire et ne porte pas de gants de protection, majorant les risques d'intoxications.

- Application des peintures

L'application des apprêts polyuréthannes et des peintures de finition se fait au pistolet dans une cabine de peinture. Le peintre se situe donc parfois dans l'aérosol de peinture, entre le véhicule (ou la pièce disposée horizontalement sur des tréteaux ou suspendue verticalement) et l'aspiration.

Les gants et les protections respiratoires ne sont pas toujours portés. En outre, les performances de ventilation des cabines ne sont pas toujours conformes à la législation.

Le séchage du véhicule ou des éléments peints doit se faire dans la cabine de peinture.

- Nettoyage du pistolet

Un diluant est versé dans le pistolet qui sera ensuite nettoyé avec un papier absorbant. Le nettoyage se fait souvent dans le local de préparation des peintures, parfois sous une hotte. Ici encore, la majorité des peintres ne portent pas de gants malgré une exposition cutanée directe aux solvants. Les masques ne sont pas toujours portés, entraînant un risque d'inhalation de solvants.

- Nettoyage du laboratoire, de la cabine

Les traces de peinture sont enlevées avec du diluant passé au chiffon ou plus exceptionnellement avec du décapant. Dans ce dernier cas, les peintres portent des gants.

- Nettoyage des mains des peintres

Un diluant nettoyant est souvent utilisé pour enlever les traces de peinture au niveau des mains, entraînant un risque de passage transcutanée du diluant et de la peinture.

3- Activité de mécanique : se référer à l'étude du poste de mécanicien.

IV.6.2.2 Pathologies

1- Les tôliers en carrosserie

Les dermatites d'irritation sont fréquentes, causées par le port de gants (sudation, macération), par les diluants souvent utilisés pour se laver les mains, par les solvants utilisés lors du dégraissage des tôles, par les fibres de verre lors des opérations de ponçage et découpage de pare-chocs en polyester stratifié.

Des eczémas, au chrome des gants en cuir, aux chromates et aux résines époxydiques de certains mastics, à l'aldéhyde formique contenu dans des colles de matières plastiques, sont rapportés.

Le risque de brûlures existe lors du soudage et découpage au chalumeau.

Outre le risque chimique, le travail des tôles est à l'origine de bruit, source de surdité professionnelle. Les gestes et chocs répétés favorisent les affections périarticulaires, ostéo-articulaires et vasculaires.

2- Les peintres

Pour les carrossiers peintres, il est reconnue une très grande fréquence des troubles cutanés, ORL, respiratoires, mais aussi neurologiques du fait de l'utilisation de solvants.

a- Affections cutanées

Les solvants sont à l'origine de dermatites d'irritation et parfois d'allergies. Les résines polyuréthanes retrouvées dans les colles, les peintures et les vernis, sont parfois responsables d'allergies cutanées. Les produits en cause sont plus particulièrement le toluène diisocyanate (TDI), le diisocyanate de diphenylméthane (MDI) et les amines.

Un suivi longitudinal des carrossiers peintres artisans, réalisé au CHU de Grenoble, révèle en 1996 des signes dermatologiques (sécheresse cutanée, eczéma...) chez 89% des peintres. L'imputabilité professionnelle apparaît certaine dans 27% des cas et probable dans 36%.

b- Affections générales

L'intoxication aux solvants (favorisée par un lavage inapproprié des mains) caractérisée par des nausées et un syndrome ébrieux est fréquemment rapportée. Le psychosyndrome organique aux solvants, les troubles neurologiques périphériques ou hépatiques sont beaucoup plus rarement observés.

Nous rappellerons que le risque majeur des peintres en carrosserie est représenté par les isocyanates, à l'origine de pneumopathie d'hypersensibilité et d'asthme.

IV.6.3 Propositions

Gants de protection

Ils sont portés par seulement un tiers des peintres en carrosserie artisans et de façon occasionnelle le plus souvent.

La tôlerie : des gants ayant une bonne résistance mécanique sont préconisés afin d'éviter les phénomènes d'abrasion. Des **gants enduction nitrile** avec intérieur textile sont recommandés (le cuir, le vinyle, le latex se détériorent au contact de l'huile ou de la graisse). Des gants de protection chimique sont indiqués en cas d'usage de dégraissant et décapant.

La préparation de la pièce à peindre : pour le dégraissage avec un diluant (acétate, xylène, toluène), des gants en **PVA** (ou en laminé de polyéthylène) sont recommandés. Pour le décapage avec des décapants acides et basiques, des gants en **néoprène** sont conseillés.

Lors de la préparation et application des peintures : en théorie, il faudrait étudier des fiches de sécurité des peintures utilisées et choisir le gant en fonction des différents composants. En pratique, les gants les plus adaptés sont :

- Pour les peintures isocyanates, des gants en **PVA** en première intention.
- Pour les peintures solvantées, des gants en **PVA**, à l'exception de l'utilisation de peintures contenant des alcools et des cétones (l'emploi de gants épais en caoutchouc naturel est adapté en cas d'utilisation de cétones (Gérault, 1995)). Les gants en nitrile sont proposés en deuxième intention, sauf pour les solvants chlorés et les cétones.
- Pour les peintures époxydiques, des gants en **laminé de polyéthylène** (ce sont les seuls à offrir actuellement une protection adéquate).

Lors du nettoyage du matériel (pistolet, cabine,...), les gants devront protéger contre les produits de nettoyage de type détergents et contre les peintures. Les gants en **nitrile** semblent les plus adaptés (le PVA ne pouvant être utilisé en solution aqueuse).

A l'exception des activités de tôlerie, nous préconisons des gants non supportés avec des manchettes. Des gants en coton peuvent être portés en dessous des gants de protection afin d'améliorer le confort. Ces gants de coton devront être lavés régulièrement.

Crèmes de protection : elles seront utilisées en complément des gants afin d'éviter les salissures. Le choix se portera sur une crème soluble dans l'eau pour les peintures solvantées, polyuréthanes et époxydiques ainsi que pour les vernis et les colles solvantées.

Hygiène et soins des mains après le travail

Avant le travail, à domicile, le lavage des mains doit se faire avec un savon non agressif, à pH neutre, contenant des corps gras qui vont renforcer le film lipidique naturel de la peau.

Au travail, le peintre doit se laver les mains à l'eau tiède, de préférence avec un savon surgras (ou avec un produit de nettoyage de type Slig Spezial® de Stockhausen). Après le travail, l'utilisation de crèmes régénératrices est conseillé.

Tenue de travail : la combinaison jetable est préférée au bleu de travail (après imprégnation, il favoriserait la pénétration cutanée des solvants). Un masque A₂P₂ est conseillé.

Les peintres en carrosserie sont exposés à diverses peintures, vernis, solvants et agents nettoyants. Le risque majeur est représenté par la toxicité respiratoire des isocyanates entrant dans la composition des peintures polyuréthanes. Cependant, la survenue de dermatoses professionnelles et la pénétration percutanée des solvants doivent inciter au port de gants de protection en PVA lors de la pulvérisation de peintures mais aussi lors de la préparation des pièces à peindre et des peintures.

Conseils de protection cutanée chez les carrossiers peintres

Activités	Produits	Gants	Références gants	Crèmes
Tôlerie Soudage, découpe, perçage...	Risque mécanique (abrasion, coupure, ...)	Gants enduction nitrile, intérieur textile	Hycron® (1) Nitrasafe® (1) (nitrile+kevlar) Dextram 375® (2)	contre les poussières métalliques : Travabon®(4) ou Deltagrad®(3)
Dégraissage	Décapants : acides, basiques	Néoprène	Scorpio® (1) Neotop® (1) Stanzoil® (2)	Insolubles dans eau. Pour acides dilués : Taktosan® (4) Deltasol B® (3)
	Diluant (acétate, toluène, xylène...)	PVA	PVA® (1)	Insoluble dans l'eau : Arretil® (4) Antixol® (3)
Peintures	- isocyanates - solvantées autres	PVA	PVA® (1)	Soluble dans eau : Antixol® ou Deltagrad® (3) Arrétil® (4)
	- époxy	Laminé de polyéthylène	4H® (1), Barrier® (1)	Soluble dans eau : Polypox® (3) Arrétil® (4)
Nettoyage matériel	Solvants, peintures, détergents	PVA en l'absence de solution aqueuse, Nitrile	PVA® (1) Sol-vex plus® classic (1) Ultranitril® (2)	Soluble dans l'eau : Antixol® (3) Arretil® (4)

1 : Ansell Edmont
2 : Mapa

3 : Laboratoire Laphi
4 : Laboratoire Stockhausen

IV.7 MÉCANICIEN AUTOMOBILE

IV.7.1 Cas clinique

Monsieur S., 33 ans, mécanicien depuis 10 ans, est adressé par son médecin du travail en consultation de pathologie professionnelle pour une cytolyse hépatique modérée évoluant depuis 6 mois (TGP à 3 fois la normale associée à une élévation des GGT à 1,5 fois la normale). Il ne consomme pas d'alcool et ne prend aucun médicament. Il n'a pas d'antécédents. Il pèse 74 kg pour 1m80. L'examen clinique est normal.

Monsieur S. est affecté pendant 50% de son temps de travail (4 heures par jour) au dégraissage des pièces métalliques usagées. Cette opération consiste à plonger les pièces dans des bacs contenant du trichloréthylène. Il porte toujours un masque à cartouche de type A₂ mais ne porte pas de gants de protection. Le reste de la journée de travail, il effectue des réparations ponctuelles (changements de pneus, de pots d'échappement et de batteries).

L'hypothèse d'une cytolysé hépatique due au trichloréthylène est soulevée. En effet, l'hépatotoxicité du trichloréthylène est actuellement suspectée, bien que non formelle : elle serait liée à des contaminants (certaines observations ont pu mettre en évidence la présence de tétrachlorure de carbone ou de 1-2-dichloropropane et de produits hépatotoxiques).

Dans un premier temps, un dosage des indicateurs biologiques d'exposition du trichloréthylène et un contrôle du bilan hépatique au retour de vacances sont prévus.

Le taux d'acide trichloroacétique urinaire (TCA) est égal à 44 mg/l, soit 19.3 mg/g de créatinine (créatinémie à 2,28 g/l) et le taux de trichloroéthanol urinaire (TCE) est de 15 mg/l soit 6.4 mg/g de créatinine. Les valeurs guides utilisables en France et celles de l'ACGIH sont pour le TCA et TCE inférieures à 300mg/g de créatinine en fin de poste et en fin de semaine (Biotox, 1995). Les résultats révèlent donc une exposition très modérée au trichloréthylène.

Le contrôle du bilan hépatique après 4 semaines de vacances est inchangé. La responsabilité du trichloréthylène dans la survenue de la cytolysé hépatique est donc peu probable. Monsieur S. est adressé à un hépatologue afin de rechercher une étiologie virale, dyslipidémique ou médicamenteuse à cette cytolysé hépatique.

Cependant, il est reconnu que la pénétration cutanée du trichloréthylène liquide est importante, pouvant être à l'origine de troubles systémiques notamment neurologiques. Le port de gants en PVA est recommandé au poste de dégraissage des pièces métalliques.

IV.7.2 Activité professionnelle de mécanicien automobile

IV.7.2.1 Diverses activités du mécanicien automobile

Le métier de mécanicien automobile regroupe des activités très variées d'entretien (vidange,...), de réglage, de réparation ou de remplacement de pièces défectueuses (changement de pot d'échappement, de boîte de vitesse, de freins...). Le travail porte donc principalement sur la mécanique proprement dite (moteur, transmission, suspensions, freins) mais aussi accessoirement sur les installations électriques, hydrauliques ou électroniques. D'autres tâches telles que la peinture, le montage d'autoradios ou d'antivols sont parfois effectuées.

1- Nettoyage des pièces

Le nettoyage des moteurs non démontés se fait très généralement à l'eau chaude sous pression (avec un appareil type « Karcher »), sans solvant.

Le nettoyage des pièces de moteurs fait très souvent appel à des solvants et se fait soit dans une fontaine de nettoyage appropriée, soit dans un bac où trempent les pièces. La pénétration cutanée des solvants est potentiellement importante car cette opération est souvent pluriquotidienne et réalisée habituellement sans gants.

Les *solvants* utilisés sont des hydrocarbures aliphatiques parmi lesquels les chlorés occupent une place de choix (trichloroéthane, chlorure de méthylène, trichloréthylène, dichloropropane plus rarement), des hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène), des distillats de pétrole, du gasoil sous pression, de l'essence, des alcools (méthanol, propanol), des cétones (acétone) ou des éthers de glycol.

L'utilisation des *carburants* comme solvant pour nettoyer les pièces concernerait 15 % des garages automobiles (ASMT Paris, 1992). Les carburants sont composés d'hydrocarbures dont l'hexane et le benzène et de multiples additifs. Toutes les essences, avec ou sans plomb, contiennent moins de 5% de benzène depuis le 1.10.89 (arrêté du 21.1.86). D'après les données de la littérature, l'essence et le super en contiennent 2 à 3 %, et le super sans plomb 3,5%. Le benzène, hydrocarbure en C_6 , ne se retrouve pas dans les carburants diesel, composés d'hydrocarbures de C_{10} à C_{28} .

L'exposition atmosphérique au benzène est voisine de 1 ppm dans un garage automobile mais l'exposition cutanée est prédominante et atteindrait : 200 ppm pour un lavage des mains à l'essence (2 à 3 mn), 100 ppm pour un nettoyage de pièces (12 mn) et 140 ppm pour une vidange d'essence (2mn) (Leverly, 1989). L'absorption cutanée après exposition de 100cm² de peau humaine à une solution contenant 5% de benzène est équivalente à l'absorption respiratoire après exposition à une concentration de benzène de 10 ppm dans l'air (Grandjean, 1990).

L'exposition cutanée aux carburants est aussi importante lors de la manipulation de chiffons imprégnés d'essence, lors des interventions sur les durites d'essence, lors du montage,

démontage et nettoyage des carburateurs ou des gicleurs d'essence, lors des opérations sur les jauges d'essence et les réservoirs.

2- Mécanique auto, entretien, graissage, vidange

Le risque mécanique est surtout représenté par les mouvements forcés ou répétés au niveau des membres supérieurs : effort de serrage, vissage et dévissage. Dans certaines situations, il existe une exposition associée à de hautes températures. La manutention de pièces de tailles variables et parfois glissantes est fréquente.

Le risque chimique est surtout représenté par les huiles et les fluides de refroidissement :

Les huiles (vidange, moteur, ...) ou lubrifiants pour moteurs sont des mélanges complexes d'huiles minérales ou/et d'huiles de synthèse. Les huiles neuves ne seraient pas cancérigènes, cependant plusieurs auteurs s'accordent pour considérer certaines d'entre elles comme douteuses. A l'inverse, les huiles usées (huiles de vidange) sont riches en hydrocarbures aromatiques polycycliques dont le benzo-a-pyrène (Michot, 1996). Elles provoquent des épithéliomas cutanés chez l'animal et sont classées sur la liste des cancérigènes certains chez l'homme (groupe I) par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC). Les huiles minérales sont par ailleurs à l'origine de l'acné aux huiles.

Les liquides de refroidissement, destinés à lubrifier et à refroidir, sont riches en éthers de glycol : les fluides pour les circuits de refroidissement sont à base de glycols et ceux pour les liquides de freinage à base de polyglycols. L'exposition cutanée existe surtout lors d'interventions sur les circuits hydrauliques. Les fluides de refroidissement sont aussi à l'origine de dermatites irritatives et allergiques.

Divers produits sont utilisés : dégrissants, déoxydants, décapants de joints, les dissolvants d'adhésifs, les gels de dégraissage à froid, les bombes pour nettoyage de carburateurs et de starters...

3- Autres activités

Dépoussièrage des tambours de freins : il expose à l'amiante. Il peut se faire « au pinceau », aidé d'un solvant pour décoller les poussières, mais il est préférable d'utiliser un appareil clos spécialement conçu pour cet usage.

Activités d'usinage de pièces : dans certains ateliers de mécanique, des activités de tourneurs, fraiseurs, rectifieurs, perceurs, aléseurs, réglés... sont effectuées. Outre les incidents mécaniques dues aux machines d'usinage (chocs, coupures, brûlures...), le salarié est exposé à l'agressivité et/ou la toxicité des fluides de coupe ou fluides de refroidissements sur la peau (et sur le système bronchopulmonaire).

- **Le changement de batterie** expose à l'acide sulfurique dilué pour les batteries au plomb, ou utilisé comme détartrant.

- **L'activité de pompiste** est habituellement peu pratiquée.
- **L'activité de peinture**, réservée aux carrossiers-peintres, est très occasionnelle chez les mécaniciens.

4- Lavage des mains

Le lavage des mains avec des solvants, y compris de l'essence, pendant et en fin de poste, concernerait un tiers des mécaniciens et semble d'autant plus fréquent que les opérations salissantes (cambouis, huiles) effectuées sont répétées (ASMT Paris, 1992).

IV.7.2.2 Pathologies

Les atteintes cutanées représentent les plus fréquentes des pathologies rencontrées chez les mécaniciens (plus de 20% des sujets (ASMT Paris, 1992)). Meding, dans une étude réalisée auprès de 901 mécaniciens, rapporte l'existence d'un eczéma chez 15% d'entre eux et une sécheresse cutanée chez 57% (Meding, 1994).

Les *dermites d'irritation* sont dues aux microtraumatismes répétés, au froid, au lavage des mains itératifs et aux contacts avec les solvants, carburants, fluides hydrauliques, cambouis... Les huiles minérales sont en outre à l'origine de *l'élaïoconiose ou acné* aux huiles, affection bénigne liée presque exclusivement aux huiles minérales dites entières.

Un *eczéma* peut survenir après sensibilisation à de multiples produits tels que les composants des caoutchoucs de pneus, de durites, de joints, de tuyaux (phényl-isopropyl-paraphénylène-diamine, IPPD), les additifs ou colorants des carburants (dérivés du type anthraquinone ou aminobenzène), les lubrifiants, les antigels, les colles, (époxy ou méthacrylate), les matières plastiques ainsi que les solvants. La polyexposition rend le diagnostic étiologique souvent difficile. Les épidermotests avec la batterie standard (métaux, agents bactéricides, mercaptobenzothiazole présents dans la plupart des huiles...) seront complétés par une batterie « fluides » et par des tests réalisés avec les fluides neufs et usagés.

Il est rapporté des *urticaires* (xylène, méthyléthylcétone, DMF, DMSO), des *érythèmes polymorphes* (trichloréthylène) ou des *photodermatoses*.

Des *brûlures caustiques* accidentelles provoquées par l'acide sulfurique (électrolyte des batteries neuves et détartrant) ou l'acide fluorhydrique (décapant) sont possibles.

Il n'est pas signalé dans la profession d'excès d'*épithéliomas* cutanés induits par les huiles.

Le tableau 12 des maladies professionnelles du régime général indemnise les dermoépidermites aiguës irritatives ou eczématiformes provoquées par certains dérivés halogénés des solvants aliphatiques ; le tableau 63 et 65 indemnise celles liées aux

enzymes ou hypochlorites alcalins des décapants ; le tableau 36 du régime général et 25 du régime agricole indemnise celles provoquées par les huiles de moteurs et fluides de refroidissement.

2- Les pathologies toxiques générales après absorption cutanée sont rares mais potentiellement graves.

La pathologie due aux solvants comprend une atteinte neurologique périphérique et centrale (tableau 12 des maladies professionnelles du régime général), une atteinte hépatorénale (le rôle des solvants chlorés est évoqué dans les glomérulonéphrites chroniques autoimmunes, dans les stéatoses et les nécroses focales hépatiques), des phénomènes de potentialisations oenologiques ou médicamenteuses par induction enzymatique et des maladies hématologiques pour le benzène ou les éthers de glycol.

Un pouvoir cancérigène, mutagène et tératogène est suspecté en cas d'exposition chronique à certains solvants dont le benzène et les hydrocarbures polycycliques aromatiques. Des études épidémiologiques, en Scandinavie et aux USA, ont révélé un risque accru de leucémies (lymphoïdes et myéloïdes chroniques) et d'anomalies hématologiques non malignes chez les mécaniciens automobiles. Le rôle du benzène a été évoqué mais la part de la pénétration cutanée n'a pas été étudié dans ces études. L'essence automobile est classé IIB (peut être cancérigène pour l'homme) par le CIRC.

La toxicité chronique des éthers de glycol, contenus dans les liquides de refroidissement, est mal connue, mais les données humaines font craindre une toxicité testiculaire, une action embryonnaire et tératogène et une hématotoxicité.

IV.7.3 Propositions

Les produits : l'utilisation de produits cancérigènes connus est à proscrire et l'étiquetage systématique des produits manipulés signalera leur caractère irritant, corrosif, nocif ou toxique. Le nettoyage des pièces doit se faire avec un solvant d'atelier (dont la toxicité sera la plus faible possible) circulant dans une fontaine de lavage. L'essence et le trichloroéthylène sont à proscrire.

Les gants de protection sont indispensables pour certaines opérations.

Le choix du type de gant est fonction :

- de l'inventaire des produits chimiques utilisés (solvants, essence, huiles, graisses...) qui doit être le plus exhaustif possible. Il faut souligner que la formulation précise des nombreux additifs est souvent difficile voire impossible à connaître.
- de la fréquence, durée d'utilisation et concentration respective de ces substances.
- de leur toxicité cutanée locale et générale.

- de l'analyse des contraintes mécaniques et parfois thermiques. Le gant doit comporter une certaine résistance mécanique, nécessaire par exemple lors de manipulation de grosses pièces, lors du dévissage des écrous d'un carburateur, ...
- de la nécessité de préserver une bonne aisance des gestes.

*Pour le nettoyage des pièces (solvants, essence) et les graissages, des gants en alcool de polyvinyle **PVA** sont conseillés. Il ne faudra pas utiliser ces gants en solutions aqueuses ou lors de l'exposition aux alcools. Le nitrile peut alors être utilisé en seconde intention.*

*Pour les fluides de refroidissement et les huiles, pour le nettoyage de pièces à l'essence et pour l'usinage de pièces en présence d'huiles de coupe, des gants en **nitrile** sont adaptés (leur inefficacité face aux solvants chlorés et aromatiques ne permet pas de les utiliser pour le nettoyage en général).*

Pour la manipulation d'électrolytes de batterie et pour les opérations de lavage avec décapants, des gants de type néoprène sont recommandés.

En cas de manipulation de pièces huileuses ou graisseuses chaudes et exposant au risque de coupure, des gants mixtes en nitrile et kevlar sont efficaces.

Lors des opérations d'évacuation de copeaux et d'assemblage de pièces, des gants avec une enduction nitrile sur un support textile sont adaptés.

Il est préférable de porter des gants avec manchettes afin de limiter le risque de souillure intérieure. Des gants en coton peuvent être portés sous les gants de protection chimique. Des signaux rendant le port de gants obligatoire seront installés notamment près des fontaines de lavage et des aires de graissage.

Crèmes de protection : l'emploi de crèmes protectrices facilite le nettoyage de la peau en évitant l'accumulation et l'incrustation des salissures de type graisses, huiles, cambouis dans les replis cutanés. Elles évitent le recours à des nettoyants agressifs ou toxiques mais ne dispensent pas du port de gants appropriés. Des crèmes solubles dans l'eau sont adaptées au nettoyage des pièces avec des solvants et aux activités de mécanique exposant au cambouis, huiles usées,... Des crèmes insolubles dans l'eau sont choisies pour le contact avec les fluides de refroidissement.

Nettoyage des mains pendant et après le travail : il faut utiliser des savons d'atelier, détergents ou pâtes nettoyantes normalisés, non abrasifs. Les mains seront rincées à l'eau

chaude (qui, en outre, préviendrait en partie la formation des crevasses l'hiver) et séchées avec un papier essuie-mains jetable.

Un savon « surgras » et une crème réhydratante pour restaurer le film hydrolipidique sont recommandés après le travail.

Il faut proscrire le lavage des mains avec des solvants d'atelier, essences, décapants agressifs, pâtes abrasives, nettoyants sans eau (qui étalent les salissures sur la peau et celles-ci ne sont pas totalement éliminées après essuyage) et antiseptiques inadaptés dont l'usage répété entraîne des risques de sensibilisation.

Tenue de travail : le mécanicien doit porter une tenue de travail, un masque respiratoire à poussières et/ou à cartouche selon les opérations qu'il effectue.

Le métier de mécanicien automobile expose la peau à des risques chimiques (solvants, carburants, huiles et fluides de refroidissement) mais aussi mécaniques. Les affections cutanées représentent les plus fréquentes des pathologies du mécanicien et peuvent parfois conduire à l'abandon du métier. Le port de gants en nitrile (ou en PVA en cas d'exposition aux solvants chlorés) préviendrait d'une part la survenue de ces pathologies cutanées et d'autre part la pénétration cutanée des solvants.

Conseils de protection cutanée chez les mécaniciens automobiles

Activité	Produits	Gants	Exemples de gants	Crèmes
Nettoyage de pièces	Solvants (chlorés, aromatiques...)	PVA nitrile en 2 ^{ème} intention	PVA® (1)	soluble dans eau : Antixol® (3), Arretil® (4)
	Carburants, essences	Nitrile	Solvex plus® (1), Ultranitril® (2)	soluble dans eau : Antixol® (3), Stokoderm® (4)
Mécanique	Cambouis, graisses, huiles usées (vidange, moteur, boîte de vitesses...)	Nitrile	Sol-knit® (1), Solvex plus® (1) Ultranitril® (2)	Soluble dans eau : Deltagrad® (3) (sauf en milieu humide), Travabon®, Antixol®(4)
	Fluides de refroidissement (huile de coupe aqueuse)			insoluble dans eau : Deltasol B® (3), Taktosan® (4)
Manipulation de pièces, montage, assemblage	Pièces huileuses et chaudes	Gant mixte en nitrile et kevlar, ou gant en nitrile	Hycron® enduction nitrile, support textile (1), Oil-Tuf® nitrile et coton bouclé (1) ; Kronit® (nitrile et paume-index-pouce en kevlar) (2)	
	Poussières métalliques...	Enduction nitrile sur support textile	Sol-knit® (1) Dextram® 375 (2) ou Kronit® 386 (2)	Deltagrad® (3), Travabon® (4)
Peintures	Peintures pour retouches, glycérophtaliques	PVA, nitrile en 2 ^{ème} intention	PVA® (1) Sol-vex plus® (1), Ultranitril® (2)	soluble dans eau : Deltagrad® (3), Arretil® (4)
	Peintures époxydiques	Laminé de polyéthylène	4H® (1)	Polypox® (3), Arretil® (4)
Batteries	Liquide de batterie (acide sulfurique)	Néoprène	Néotop® (1), Technic 420® (2)	Taktosan®, Deltasol®

1 : Ansell Edmont ; 2 : Mapa ; 3 : Laboratoire Laphi ; 4 : Laboratoire Stockhausen

IV.8 PEINTRE EN BÂTIMENT

IV.8.1 Cas clinique

Monsieur V., 53 ans, artisan peintre en bâtiment depuis 1964, est adressé par son médecin traitant en consultation de pathologie professionnelle pour un eczéma prédominant au niveau des mains évoluant depuis 6 mois. Ses antécédents personnels et familiaux sont sans particularité. Il ne consomme pas d'alcool et ne prend aucun médicament. Il n'existe aucune autre manifestation allergique, notamment respiratoire, mais il décrit des signes d'intoxications subaiguës aux solvants, de type nausées, céphalées et sensations d'ébriété, lorsqu'il manipule des peintures en vase clos.

Monsieur V. utilise des décapants acides et basiques pour le décapage des surfaces (murs, sols et plafonds) avant l'application de peintures ou la pose de papiers peints ou de moquettes. Il utilise de nombreuses peintures et vernis : peintures à l'eau et peintures solvantées. Pour les plafonds et les murs, il utilise des peintures glycérophtaliques contenant du white-spirit ou des peintures à l'eau ; pour les sols, il utilise des peintures époxydiques ; pour les revêtements de meubles, des peintures polyuréthanes. Toutes les opérations de peinture et de vernissage se font au pinceau ou au rouleau. Le pistolet n'est utilisé que pour peindre les radiateurs. La pose de papier peint et de moquette l'amène à manipuler des colles acryliques et néoprène. Il nettoie le matériel et se lave les mains au white-spirit. Il ne porte pas de masque respiratoire, ni de gants de protection.

Les épidermotests de la batterie standard sont normaux. Ceux réalisés avec les produits apportés par le patient s'avèrent positifs pour le white-spirit. Les explorations fonctionnelles respiratoires, la radiographie pulmonaire et les examens biologiques (NFS, créatinémie, glycémie, TGO, TGP, GGT) sont sans particularité.

Le diagnostic d'allergie cutanée au white-spirit est posé et des conseils de prévention, tant sur le plan cutané que respiratoire, sont préconisés.

IV.8.2 Activité professionnelle de peintre en bâtiment

IV.8.2.1 Les différentes activités du peintre en bâtiment

L'activité de peintre en bâtiment est variée : préparation de surface, ponçage, enduits, peintures, tapisseries, pose de carrelage et de moquette, rénovation de façades, traitement du bois (porte, fenêtres, escaliers, poutres).

1. La préparation des surfaces

Le premier travail du peintre consiste à préparer les surfaces avant de peindre ou de poser des sols (décapage, ponçage, enduits...). Il enlève la peinture ancienne par un décapage

chimique. On distingue le décapage chimique en phase aqueuse avec des acides et des bases (lessives ou solution d'ammoniaque) très corrosifs pour la peau et le décapage avec des solvants organiques qui sont irritants pour la peau et ont un potentiel de pénétration percutanée important. Il s'agit notamment du dichlorométhane (chlorure de méthylène) volatil et très agressif pour la peau. Ces opérations sont habituellement réalisées sans aucune protection individuelle.

Les travaux de ponçage qui génèrent de fines poussières, amènent plus fréquemment le peintre à porter un masque P₁.

2. La peinture

Les peintres utilisent des peintures à l'eau, des peintures solvantées et des peintures isocyanates.

Les peintures en phase aqueuse, de plus en plus utilisées, sont composées d'eau et d'adjuvants divers dont les solvants. La concentration moyenne en solvants dans une peinture acrylique, peinture à l'eau la plus usuelle, est de 6% (maximum de 15%), soit de trois à trente fois inférieur aux taux retrouvés dans les peintures dites solvantées.

Il s'agit des hydrocarbures, des esters, des alcools, des éthers de glycol et de leurs dérivés. Les éthers de glycol sont présents dans 25% des peintures à l'eau et leur concentration peut alors atteindre 2 à 8% du poids total. Il peut s'agir de dérivés de l'éthylène glycol toxiques ou de dérivés du propylène glycol moins toxiques.

Les peintures solvantées contiennent des solvants organiques qui constituent 40 à 50 % du poids total de la peinture. On trouve des hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène) et aliphatiques (octane, nonane, décane) et des solvants oxygénés : alcools (méthylique, éthylique, isobutylique), cétones (méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone), esters (acétate d'éthyle, de n-butyl ou isobutyl, de butylglycol).

Les peintures polyuréthannes sont des peintures préparées juste avant leur application par le mélange d'une base, d'un durcisseur et d'un diluant. Ces trois composants contiennent des solvants. Par ordre décroissant de fréquence, nous trouvons : toluène, xylènes et acétates de n-butyle ou d'isobutyle ; méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, alcools méthylique, éthylique, isobutylique ; octane, nonane, décane, acétate de butylglycol.

L'observation du travail du peintre nous amène à noter une exposition cutanée au niveau des mains lors de la préparation des peintures (mélange avec de l'eau, des solvants) et de leur application. L'application se fait dans 95% des cas au rouleau ou au pinceau, entraînant une exposition cutanée au niveau des mains non négligeable. L'application au pistolet est rare (radiateurs, peinture époxy sur les sols...).

3. La pose de revêtements de sols et de papier peint

Le peintre nettoie la surface (sols, murs) avec des détergents. Il applique sur certains supports absorbants des « primaires d'accrochage » constitués de solvants et de polychloroprène.

De nombreux types de colles sont utilisés pour fixer les revêtements de sols ou de murs :

- les colles néoprène (utilisées pour les revêtements de sols en matière plastique ou en caoutchouc (dalles, lès) et pour les revêtements muraux) sont constituées de caoutchouc synthétique polymérisé, de résines synthétiques phénoliques les plus souvent, de charges, de pigments et de solvants représentant 70 à 80% de la composition totale.

- les colles en émulsion, ou « colles à l'eau », sont les émulsions vinyliques ou acryliques (pour la pose de revêtement de murs, de sols plastiques), et les colles acryliques (pour les carrelages muraux). Elles contiennent de faibles concentrations d'alcools ou de dialcools.

- les colles en solution sont constituées d'une résine dissoute dans des solvants représentant 60 à 80% de la composition totale du produit (hydrocarbures, cétones, esters, alcools,...).

- les colles à base de résines époxydiques, polyuréthanes ou contenant de la colophane.

Il peut aussi utiliser du ciment pour la pose de dalles.

4. Le nettoyage du matériel et des mains

Une majorité des peintres en bâtiment utilisent des solvants de type white-spirit pour se laver les mains ou d'autres produits dont les hydrocarbures aliphatiques chlorés (chlorure de méthylène, trichloréthylène...), les alcools et cétones, les essences, les diluants et les décapants.

Lors du lavage du matériel, le peintre utilise des solvants. Le white-spirit est le plus utilisé, mais le peintre a parfois recours au trichloréthylène, à l'acétone, à l'essence, à divers diluants ou décapants.

IV.8.2.2 Pathologies chez les peintres en bâtiments

Les pathologies rencontrées sont essentiellement de type irritatif au niveau cutané, respiratoire et oculaire.

1- Pathologies cutanées

Les dermatites d'irritation, localisées préférentiellement aux mains, doivent faire rechercher une utilisation intensive de lessives, de nettoyants alcalins (soude) ou acides, de décapants chimiques et surtout un nettoyage des mains avec les solvants. La peinture peut elle-même

être responsable d'irritations (résines époxydiques, solvants, biocides, composés organiques volatils émis par les micro-organismes dans les peintures à l'eau...).

La sécheresse cutanée siège souvent sur la main opposée à celle utilisée pour peindre. En effet, quand le peintre travaille accroupi, il appuie cette main sur le sol pour se maintenir en équilibre. Il en résulte un contact fréquent avec les retombées de particules émises lors des travaux précédents (fibres de verre lors du ponçage,...) et les éclaboussures de peinture. Lors de ses déplacements, il met aussi cette main sous le pinceau pour éviter que les coulures salissent le sol (Fischer, 1995).

Les contacts cutanés avec le ciment sont aussi à l'origine de dermatoses professionnelles. Les eczémas de contact allergique, moins fréquents, doivent faire rechercher une exposition aux éthers de glycol des peintures à l'eau ou solvantées, aux pigments tels que le chrome ou le nickel, aux colles à base de résines époxydiques, à la colophane des colles vinyliques et acryliques, aux résines phénoliques des polychloroprènes.

L'utilisation des lames montées ou « cutters » est à l'origine de coupures aux doigts.

2- Les pathologies générales

Elles sont essentiellement neurologiques avec le psychosyndrome organique aux solvants et les neuropathies périphériques. En pratique, il faut aussi rechercher une hépatopathie, une atteinte sanguine due aux éthers de glycol présents dans les peintures à l'eau ou au benzène contenu dans les essences utilisées pour se laver les mains.

Le risque d'intoxication saturnine existe lors des travaux de décapage d'anciennes peintures au plomb et de peintures antirouilles : le mode de contamination le plus fréquent correspond à la « maladie des mains sales » (casse-croûte, cigarettes consommées sur le lieu du travail) en ingérant les poussières de plomb déposées sur la peau.

IV.8.3 Propositions

Gants de protection

Pour le décapage avec des solvants organiques, des gants en PVA ou en laminé de polyéthylène « 4H » sont préconisés. Pour le décapage avec des décapants acides et basiques, des gants en néoprène sont conseillés.

Lors de la préparation et l'application des peintures : en théorie, l'étude des fiches de sécurité indique les différents types de solvants contenus dans les peintures solvantées et aux isocyanates et à un degré moindre dans les peintures à l'eau. Il faut alors choisir le gant adapté aux solvants dont la concentration est importante, la pénétration cutanée connue et la toxicité non négligeable. En pratique, on peut conseiller :

Pour les peintures à l'eau, des gants en néoprène ou en nitrile. Selon le dérivé de l'éthylène glycol entrant dans la composition de la peinture, il sera préférable d'utiliser l'un ou l'autre de ces types de gants (se référer aux données du fabricant).

Les gants en PVA ne sont pas utilisables car ils se dissolvent dans les solutions aqueuses. Les gants en caoutchouc et en vinyle sont inefficaces face à de nombreux solvants.

Pour les peintures solvantées, des gants en PVA, efficaces contre de nombreux hydrocarbures chlorés, aromatiques et aliphatiques. Ils ne sont pas conseillés pour les peintures contenant des alcools et des cétones. Les gants en **nitrile** sont proposés en deuxième intention, sauf pour les solvants chlorés et les cétones. On peut utiliser des gants en caoutchouc naturel en cas d'utilisation de cétones (Gérault, 1995).

Pour les peintures époxydiques, seuls les gants « 4H » offrent actuellement une protection adéquate.

Pour les peintures polyuréthannes, des gants en PVA sont préconisés.

Lors de l'utilisation de colles : le gant doit être adapté aux composants de la colle.

Pour les colles néoprène, des gants en néoprène sont conseillés.

Pour les colles dites « colles à l'eau », des gants en vinyle sont préconisés.

Pour les colles solvantées, des gants en nitrile sont recommandés.

Lors du nettoyage du matériel : les gants devront protéger contre les produits de nettoyage de type détergents et contre les peintures. Les gants en nitrile semblent les plus adaptés.

Dans tous les cas, nous préconisons des gants non supportés avec des manchettes.

Des gants en coton peuvent être portés en dessous des gants de protection afin d'améliorer le confort. Ces gants de coton devront être lavés régulièrement.

Crèmes de protection : elles pourront être utilisées afin d'éviter les salissures mais ne peuvent remplacer les gants. Des crèmes solubles dans l'eau sont conseillées pour les peintures solvantées, époxydiques et polyuréthannes ainsi que pour les vernis et les colles solvantées. Les crèmes insolubles dans l'eau sont recommandées pour les peintures à l'eau.

Nettoyage des mains, hygiène et soins après le travail

Avant le travail, à domicile, le lavage des mains doit être non agressif, à pH neutre, et contenir des corps gras qui vont renforcer le film lipidique naturel de la peau.

Au travail, le peintre doit se laver les mains à l'eau tiède, de préférence avec un savon surgras (ou avec un produit de nettoyage de type Slig Spezial® de Stockhausen). Le séchage des mains devrait idéalement se faire avec un séchoir automatique. En pratique, le temps de séchage relativement long qu'impose cette méthode alors que le peintre est pressé rend un séchage correct illusoire et nous amène à proposer de sécher les mains avec un chiffon propre, sans frottement trop important.

Après le travail, l'utilisation de crèmes régénératrices peut être conseillée.

Tenue de travail : il faut préférer une combinaison jetable au bleu de travail, qui après imprégnation favorisera la pénétration cutanée des solvants. (Un masque A₁P₁ sera conseillé).

Les peintres en bâtiment sont exposés à diverses peintures, des vernis, des solvants, des colles, des agents nettoyants. Ils travaillent habituellement avec un pinceau ou un rouleau, sans protection cutanée individuelle. Or, les dermatoses professionnelles sont fréquentes dans cette profession et la pénétration percutanée des solvants, notamment des éthers de glycol, peut être à l'origine d'intoxications systémiques.

Il est recommandé de porter des gants en PVA en cas d'exposition aux peintures solvantées, des gants en nitrile pour les peintures à l'eau et des gants en laminé de polyéthylène pour les peintures époxydiques.

Conseils de protection cutanée chez les peintres en bâtiment

Activités	Produits	Gants	Exemples de référence de gants	Crèmes barrières
Décapage chimique	Acides, bases	Néoprène	Néotop® (1) , Scorpio® (1) Technic 401-420®(2)	Deltasol® (3) Taktosan® (4)
	Solvants organiques	PVA (nitrile en 2 ^{ème} intention) Laminé de polyéthylène	PVA® (1) 4H® (1)	Antixol® (3) Arrétil® (4)
Peintures	à l'eau	Néoprène ou nitrile	Sol-vex plus® (1) Ultra nitril® (2)	insoluble dans eau : Deltasol® (3) ; Taktosan® Arrétil® (4)
	solvantées	PVA, nitrile en 2 ^{ème} intention	PVA® (1)	soluble dans eau : Deltagrad® (3) ; Travabon® Arrétil® (4)
	polyuréthannes	PVA	PVA® (1)	
	époxy	Laminé de polyéthylène	4H® (1)	soluble dans eau : Polypox® (3) Arrétil® (4)
Pose de sols	Colles solvantées	Nitrile (sauf cétones)	Sol-vex plus® (1) Ultra nitril® (2)	Deltagrad® (3), Stokoderm® (4)
	Colles à l'eau	Gants fins en vinyle	Dura touch® (1)	Arretil® (4) ; Deltasol® (3)
Nettoyage matériel	Solvants, peinture	Nitrile	Sol-vex plus® (1)	Antixol® (3) ; Arrétil® (4)
	Détergents	Nitrile ou en latex	Ultra nitril® (2)	Deltasol® (3) ; Taktosan® (4)

1 : Ansell Edmont

3 : Laboratoire Laphi

2 : Mapa

4 : Laboratoire Stockhausen

CONCLUSIONS

V. CONCLUSION

THESE SOUTENUE PAR : KOCH - MILLET Sophie

TITRE :

**EXPOSITION CUTANEE AUX PRODUITS CHIMIQUES ET CHOIX
D'UNE PROTECTION INDIVIDUELLE ADAPTEE :
APPLICATION A HUIT PROFESSIONS**

CONCLUSIONS

En milieu professionnel, la peau est exposée à de nombreuses substances présentant une toxicité loco-régionale et/ou systémique après pénétration cutanée.

Les connaissances concernant les mécanismes d'absorption cutanée des principaux produits chimiques sont encore incomplètes. Alors que la protection respiratoire individuelle s'est bien développée en milieu industriel, la protection cutanée avec des gants adaptés aux produits manipulés a longtemps été négligée, favorisant la survenue de dermatoses mais aussi d'intoxications aiguës et chroniques.

Actuellement, nous observons de la part des médecins du travail une demande croissante de renseignements concernant le risque cutané professionnel et les moyens de prévention à préconiser. Le risque chimique, parfois associé au risque mécanique, thermique, ou microbiologique, justifie en effet une protection cutanée individuelle appropriée. Outre les mesures d'hygiène générale et la prévention collective, les gants de protection, et secondairement les crèmes barrières, jouent un rôle primordial dans cette prévention.

Cependant, le choix d'un gant de protection est souvent difficile (variété des gants de protection, données souvent partielles sur leurs propriétés) et ne se fait qu'après plusieurs étapes :

- étude de l'activité professionnelle et des produits manipulés permettant de définir et de hiérarchiser les risques encourus (chimiques, mécaniques,...) et les modalités d'utilisation du gant,
- étude de la résistance chimique et mécanique du matériau constitutif du gant mais aussi des caractéristiques spécifiques du gant lui-même à travers les tests de perméation effectués par les différents fabricants,
- prise en compte de critères ergonomiques et économiques.

Après avoir détaillé ces différentes étapes, nous proposons un tableau synoptique, réalisé à partir des données de la littérature scientifique, permettant de définir le type de gant le plus approprié aux produits manipulés (solvants, acides, et bases essentiellement).

Puis, pour huit professions particulièrement exposées au risque chimique par voie cutanée, et parmi les plus couramment rencontrées en milieu de travail (carrossiers peintres, peintres en bâtiment, mécaniciens, imprimeurs, agents des espaces verts, employés de pressing, agents d'entretien, coiffeurs), nous évaluons les risques professionnels encourus à partir d'études de poste et proposons un choix de gants adaptés aux produits manipulés parmi ceux actuellement disponibles sur le marché.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Grenoble, le 28/07/97

Pour

LE DOYEN



J.P. ROMANET
Associé

J.L. DEBRU

LE PRESIDENT DE THESE

PROFESSEUR J.M. MALLION

UNIVERSITE DE GRENOBLE
FACULTE DE MEDECINE
CHU DE GRENOBLE
Tél. 78 76 44 44

BIBLIOGRAPHIE

VI. BIBLIOGRAPHIE

1. **Ansell Edmont industrial.** Industrial Gloves. Ansell Edmont Europe N.V., Belgium, 1995.
2. **Ameille J.** Isocyanates. *Encycl. Med. Chir. Toxicologie - Pathologie professionnelle*, 1990, 16-541-A-10 : 4 p.
3. **Archieri M-J, Janiaut H, Picot A.** Sécurité et prévention : les produits irritants. *L'Actualité Chimique*, Mai-Juin 1992 : 241-56.
4. **ASMT.** Médecins du comité d'hygiène industrielle de Lyon - Le poste de mécanicien automobile. Toxicologie et approche épidémiologique. CISME. A.S.M.T., document n°11, Ed Docis, Paris, 1992 : 101 p.
5. **Association Française de Normalisation.** Gants de protection contre les risques mécaniques. NF EN 388, AFNOR, Paris La Défense, 1994.
6. **Association Française de Normalisation.** Exigences générales pour les gants. NF EN 420, AFNOR, Paris La Défense, 1994.
7. **Association Française de Normalisation.** Gants de protection contre les produits chimiques et les micro-organismes. NF EN 374, AFNOR, Paris La Défense, 1994.
8. **Association Française de Normalisation.** Gants de protection contre les risques thermiques (chaleur et/ou feu). NF EN 407, AFNOR, Paris La Défense, 1994.
9. **Barat F., Castets M.C., Mahieu J.C.** Méthodes d'évaluation de la résistance des gants aux produits chimiques. *Cahiers de Notes Documentaires*, 1995, 160 : 373-88.
10. **Beguín-Desrozières C., Leopold C., Libert B., Velon R., Sandret N.** Les pressings. Etudes de conditions de travail. Document pour le médecin du travail, 1992, 50 : 178-85.
11. **Berardinelli S.P, Ruszczek R.A, Mickelsen R.L.** A portable chemical protective clothing test method : application at a chemical plant. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1987, 48, 11 : 804-8.
12. **Bergoend H., Martin P., Givert-Crapet C., Khaldi-Merad, Delaporte E.** Les dermatoses professionnelles des coiffeurs. *Arch. Mal. Prof.*, 1993, 54, 4 : 337-343.
13. **Berode M., Droz P.O., Guillemin M.** Human exposure to styrène VI. Percutaneous absorption in human volunteers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1985, 55 : 331-336.
14. **Boman A., Mellström G.** Percutaneous absorption of three organic solvents in guinea pig. IV. Effect of protective gloves. *Contact Derm.*, 1989, 21 : 260.
15. **Blanken R. Nater J.P. Veenhoff E.** Protection against epoxy resins with glove materials *Contact Derm.*, 1987, 16, 1 : 46.

16. **Centre International de Recherche sur le Cancer.** Liste 1995 des évaluations faites par le Centre International de Recherche sur le Cancer sur les risques de cancérogénécité pour l'homme et commentaires sur l'utilisation des agents cités : 1-27.
17. **Chabeau G., Gérault Ch., Dupouy M., Chefai M.** Dermatoses aux fluides de refroidissement. Arch. Mal. Prof., 1993, 54, 4 : 327.
18. **Clemmensen O.J, Meuné T, Kaaber K, Solgaard P.** Exposure of nickel and the relevance of nickel sensitivity among hospital cleaners. Contact Derm., 1981, 7, 1 : 14-8.
19. **Conso F, Hermouet C.** Maladies hépatiques toxiques d'origine professionnelle. Encycl.Med.Chir. Toxicologie - Pathologie professionnelle, 1993, 16-530-J-10 : 7 p.
20. **De craecker W., Cornelis R., Gennart J.P.** Industrie graphique e.a. imprimerie et photographie : technique et produits, risques et prévention. Dossier D23 Promosafe, Belgique, 1989, 16, 2 : 1-52.
21. **Delemotte B., Severin F., Fages J., Portos J.L.** La prévention du risque pesticide. Arch. Mal. Prof, 1987, 48, 6 : 477-84
22. **Dooms-Goossens A., Garmyn M., Degreef H.** Contact allergy to acrylamide. Contact Derm., 1991, 24, 1 : 71-72.
23. **Delrue R., Fontaine B., Levent D.** Etude d'un milieu professionnel : les pressings. Campi, 1995, 1 : 5-20.
24. **Ducombs G.** Dermatite atopique et aptitude professionnelle. Ann. Dermatol. Venereol. 1994, 121 : 65-7.
25. **Dumont D.** Atteintes cutanées liées aux pesticides. Arch. Mal. Prof, 1993, 54, 4 : 334.
26. **Duprat P, Fabry J.P, Gradiski D.** Perméabilité cutanée in vitro - choix expérimental d'un modèle animal. Arch. Mal. Prof. 1979, 40 : 927-38.
27. **ECETOC.** Absorption percutanée. Monographie n°20. Août 1993 : 1-69.
28. **Ehnholt D.J., Cerundolo D.L. Bodek I, Schwoppe A.D., Royer M.D., Nielsen A.P.** A test method for the evaluation of protective clothing glove materials used in agricultural pesticide operations. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1990, 51 : 462.
29. **Elias P.M.** Epidermal lipids, membrane and keratinisation. J. Invest. Dermatol., 1981, 20 : 1-19.
30. **Estlander T., Jolanki R.** How to protect the hands. Occupational Dermatoses. Dermatologic Clinics, 1988, 6, 1 : 105-14.
31. **Estlander T., Jolanki R., Kanerva L.** Dermatitis and urticaria from rubber and plastic gloves. Contact Derm., 1986, 14 : 20-5.

- 32. Fiserova-Bergerova V., Pierce J.T.** Biological monitoring : V. Dermal absorption. Appl. Ind. Hyg., 1989, 4 : 14-21.
- 33. Fiserova-Bergerova V., Pierce J.T, Droz P.O.** Dermal absorption potential of industrial chemicals : criteria for skin notation. Am. J. Ind. Med., 1990, 17 : 317-635.
- 34. Fischer T., Bohlin S., Edling C., Rystedt I, Wieslander G.** Skin disease and contact sensitivity in house painters using water-based paints, glues and putties. Contact Derm., 1995, 32 : 39-45.
- 35. Forsberg K, Faniadis S.** The permeation of multicomponent liquids through new and pre-exposed glove materials. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1986, 47 : 189-93.
- 36. Forsberg K., Mansdorf S.Z.** Quick selection guide to chemical protective clothing. 2nd ed, Van Nostrand Reinhold, new-York, 1993 : 99 p.
- 37. Fousereau J.** Allergènes responsables d'eczémas en milieu de travail, classement par activités professionnelles. Document pour le médecin du travail, 1991, 45 : 27-35.
- 38. Fousereau J.** Garagistes et mécaniciens automobiles. Guide de dermato-allergologie professionnelle, Masson, 1991 : 213-215.
- 39. Frosh Peter J., Schulze-Dirks A., Hoffman M., Axthelm I.** Efficacy of skin barrier creams : Ineffectiveness of popular skin protector against various irritants in the repetitive irritation test in the guinea pig. Contact Derm., 1993, 29 : 74-7.
- 40. Fricker C., Hardy J.K.** The effect of an alternative environnement as a collection medium on the permeation characteristics of solid organics through protective glove materials. Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1994, 55, 8 : 738-42.
- 41. Gérard C.** L'essentiel des pathologies professionnelles. Ed Ellipses, 1995 : 431 p.
- 42. Gérard C.** Evaluation de la fréquence des différents types de dermatoses d'origine chimique. XXII^{ème} journées nationales de médecine du travail. Première rencontre européenne, Nantes, 2-5 Juin 1992. Arch. Mal. Prof., 1993, 54, 4 : 306-8.
- 43. Gérard C., Grimmer A., Certin J.F., Chabeau G., Dupas D.** Les dermatoses chez les utilisateurs de fluides de refroidissement, à propos de 56 cas. Arch. Mal. Prof., 1993, 54, 4, 355.
- 44. Golden G.M. et al.** Lipid thermotropic transitions in human skin stratum corneum. J. invest. Dermatol., 1986, 86 : 255.
- 45. Grandjean Ph.** Skin penetration : Hazardous Chemicals at Work. Taylor et Francis Ed Londres 1990 : 187 p.
- 46. Graves C.J., Edwards C., Marks R.** The effects of protective occlusive gloves on stratum corneum barrier properties. Contact Derm., 1995, 33, 3 : 183-87.

- 47. Gros P., Mayer A.** Gants de protection contre les risques mécaniques : éléments pour le choix et la conception. *Travail et Sécurité*, 1989, 2 : 115-20.
- 48. Guillet M.H., Menard N., Guillet G.** Sensibilisation de contact aux gants en vinyle, A propos d'un cas de polysensibilisation aux gants médicaux. *Ann. Dermatol. Venereol.*, 1991, 118 : 723-24.
- 49. Guy R.H., Hadgraft J.** Mathematical models in percutaneous absorption. *Models in Dermatology*, eds Maibach H.I. and Lowe N.J., 1985, 2 : 170-77.
- 50. Harville J., Que Hee S.S.** Permeation of a 2,4-D isooctyl ester formulation through neoprene, nitrile, and Tyvek protection materials. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1989, 50, 8 : 438-46.
- 51. Hogstedt C., Stahl R.** Skin absorption and protective gloves in dynamite work. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1980, 41 : 367.
- 52. Hours M.** Cancérologie en milieu professionnel. *Cancérologie Aujourd'hui*, 1992, 3 : 26-33.
- 53. INRS.** Valeurs limites d'exposition professionnelle aux substances dangereuses de l'ACGIH aux Etats-Unis et de la commission MAK en Allemagne. *Cahiers de Notes Documentaires*, 1996, 163 : 197-227.
- 54. INRS.** Les maladies professionnelles, régime général. INRS, Ed 486. Septembre 1996.
- 55. INRS.** Répertoire des fournisseurs. Protection individuelle. II Membres supérieurs. Mise à jour 1993. INRS ED 275 : 16p.
- 56. Jamouille J-C.** La pénétration cutanée. *Ann. Dermatol. Venereol.*, 1988, 115 : 627-40.
- 57. Jencen D.A., Hardy J.K.** Method for the evaluation of the permeation characteristics of protective glove materials. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1988, 49, 6 : 293-300.
- 58. Jepsen J.R., SparreJorgensen A., Kyst A.** Hand protection for car painters. *Contact Derm.*, 1986, 13, 5 : 317-20.
- 59. Knudsen B.B., Larsen E., Egsgaard H., Menné T.** Release of thiurams and carbamates from rubber gloves. *Contact Derm.*, 1993, 28 : 63-9.
- 60. Lachapelle J.M.** *Dermatologie Professionnelle*. Paris, 1984.
- 61. Lachapelle J.M., Frimat P., Tennstedt D., Ducombs G.** *Dermatologie professionnelle et de l'Environnement*. Masson, 1992.
- 62. Lafontaine M., Framboisier X., Morèle Y., Gendre J.C., Braud M.C., Ferrand C., Guillouzic J.F.** Risques chimiques liés à l'impression offset. *Cahiers de Notes Documentaires*, 1996, 165 : 475-80.

- 63. Lauwerys RR.** Toxicologie Industrielle et Intoxications Professionnelles, Masson, 3^eEd., 1990.
- 64. Lauwerys RR, Kivits A, Lhoir M, Rigolet P, Houbeau D, Buchet J.P.** Biological surveillance of workers exposed to dimethylformamide and the influence of skin protection on its percutaneous absorption. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.*, 1980, 45, 3 : 189-203.
- 65. Leinster P., Bonsall J.L., Evans M.J., Lewis S.J.** The application of test data in the selection and use of gloves against chemicals. *Ann. Occup. Hyg.*, 1990, 34, 1 : 85-90.
- 66. Leleu J.** Risque chimique pendant les travaux de nettoyage. *Travail et Sécurité*, 1996, 547 : 61-64.
- 67. Levery G., Cicolella A., Wagner C., Lanco P, Roedel M.C., Stempfer J.C.** Evaluation du risque lié à l'exposition au benzène chez les mécaniciens des garages. *Arch. Mal. Prof.*, 1989, 50 : 368-371.
- 68. Limmasset J.C.** Utilisation de la surveillance biologique pour estimer la pénétration transcutanée. Journées de toxicologie professionnelle, La Rochelle, 10-11 Juin 1993 : 1-22
- 69. Mahieu J.C, Barat F.** Assessment of the resistance of protective gloves to chemicals. In *Performance of Protective Clothing*, fourth Volume, 18-20 Juin 1991 : 141-52.
- 70. Mahieu J.C, Barat F.** Résistance des gants de protection aux solvants industriels. *Travail et Sécurité* 1994, 2 : 87-91.
- 71. Martin P., Bergoend H., Cleenewerlk M.B., Oudad D., Delaporte E.** Dermatoses dues aux antiseptiques, aux aldéhydes, aux détergents. *Arch. Mal. Prof.*, 1993, 54, 4 : 343-49.
- 72. Marty J-P, Dervault A-M ..** 7^{ème} Cours de biologie de la peau, séminaire INSERM, 1993 : 31-42.
- 73. Mansdorf S.Z. Berardinelli S.P.** Chemical protective clothing standard test method development. Part I. Penetration test method. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1988, 49 : 21.
- 74. Meding B., Barregard L., Marcus K.** Hand eczema in car mechanics. *Contact Derm.*, 1994, 30 : 129-34.
- 75. Mellström G. A.** Protective effect of gloves. *Contact Derm.*, 1985, 13 : 162-65.
- 76. Mellström G. A., Wahlberg J.E., Maibach H.I.** Protective gloves for occupational use, 1994 : 314 p.
- 77. Mellström G.A., Landersjo L., Boman A.** Permeation of neoprene protective gloves by acetone : comparison of three different permeation cells in an open-loop system. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1989, 50 : 554-59.

- 78. Mellström G.A., Lindberg M., Boman A.** Permeation and destructive effects of disinfectants on protective gloves. *Contact Derm.*, 1992, 26 : 163-70.
- 79. Michot G.** Protection cutanée des mécaniciens d'entreprises de travaux publics. *Arch. Mal. Prof.*, 1996, 57, 5 : 367-69.
- 80. Mickelsen R.L., Hall R.C.** A breakthrough time comparison of nitrile and neoprene glove materials produced by different glove manufacturers. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1987, 48, 11 : 941-47.
- 81. Mickelsen R.L., Roder M.M., Berardinelli S.P.** Permeation of chemical protective clothing by three binary solvent mixtures. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1986, 47, 4 : 236-40.
- 82. Milkovic-Kraus S.** Glove powder as a contact allergen. *Contact derm.*, 1992, 26 : 198.
- 83. Moody R.P., Ritter L.** Pesticide glove permeation analysis : Comparison of the ASTM F739 Test method with an automated flow-through reverse-phase liquid chromatography procedure. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1990, 51, 2 : 79-83.
- 84. Nelson G.O., Lum B.Y., Carlson G.J., Wong C.M., Johnson J.S.** Glove permeation by organic solvents. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1981, 42, 3 : 217-25.
- 85. Nielsen PS., Okkels H., Sigsgaard T., Kyrtopoulos S., Autrup H.** Exposure to urban and rural air pollution : DNA and protein adducts and effect of glutathione-S-transférase genotype on adduct levels. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.*, 1996, 68 : 170-76.
- 86. Pegum J.S.** Penetration of protective glove by resin epoxy. *Contact derm.*, 1979, 5 : 281.
- 87. Perkins J.L.** Chemical protective clothing. I. Selection and use. *Appl. Indust. Hyg.*, 1987, 2 : 222.
- 88. Pillière F., Conso F.** Biotox. Inventaire des laboratoires effectuant des dosages biologiques de toxiques industriels. INRS, Ed 791, 1995, 155 p.
- 89. Practice guideline for the safe use of organic solvents.** Occupational Safety and Health Information Series, 1992 : 1-19.
- 90. Ramsing D.W., Agner T.** Effect of glove occlusion human skin - long term experimental exposure. *Contact Derm.*, 1996, 34, 4 : 258-62.
- 91. Sansone E.B., Tewari Y.B.** The permeability of laboratory gloves to selected solvents. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1978, 39, 2 : 169-74.
- 92. Sansone E.B., Tewari Y.B.** Differences in the extent of solvent penetration through natural rubber and nitrile gloves from various manufacturers. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1980, 41 : 527.

- 93. Schwope A.D., Goydan R., Ehntholt D., Franck U., Nielsen A.** Permeation resistance of glove materials to agricultural pesticides. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, 1992, 53, 6 : 352-61.
- 94. Schwope A.D., Randel M.A., Broome M.G.** Dimethyl sulfoxide permeation through glove materials. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1981, 42, 10 : 722-25.
- 95. Schwope A.D., Costas P.P., Mond C.M., Nolen R.L., Conoley M., Garcia D.B.** Gloves for protection from aqueous formaldehyde : permeation resistance and human factors analysis. *Appl. Am. Ind. Hyg.*, 1988, III : 6.
- 96. Stampfer J.F., Beckman R.J., Berardinelli S.P.** Using immersion test data to screen chemical protective clothing. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1988, 49 : 579.
- 97. Stampfer J.F., McLeod M.J., Martinez A.M., Berardinelli S.P.** Permeation of eleven protective garments materials by four organic solvents. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1984, 45 : 642.
- 98. Stampfer J.F., McLeod M.J., Betts M.J., Martinez A.M., Berardinelli S.P.** Permeation of polychlorinated biphenyls and solutions of these substances through selected protective clothing materials. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1984, 45 : 634.
- 99. Stull J.O., Herring B.** Selection and testing of a glove combination for use with the U.S. Coast Guard's chemical response suit. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1990, 51, 7 : 378-83.
- 100. Swartz-Miller., WN Rom., Brandt-rauf PW.** Polycyclic aromatic hydrocarbons. In environmental and occupational medicine. Second edition, WN Rom Editor, Little Brown and Company, Boston, 1992 : 873-79.
- 101. Thompson J.S., Edmonds O.P.** Safety aspects of handling the potent allergen fluorodinitrobenzene. *Ann. Occup. Hyg.*, 1980, 23, 1 : 27-33.
- 102. Tobler M., Freiburghaus A. U.** A glove with exceptional protective features minimizes the risk of working with hazardous chemicals. *Contact Derm.*, 1992, 26 : 299.
- 103. Tombs R., Grosshans E.** Fiche d'hygiène de vie au travail. 3. Hygiène cutanée au travail. *Cahiers de Notes Documentaires.*, 1990, 140 : 569-73.
- 104. Turjanmaa K.** Incidence of immediate allergy to latex gloves in hospital personnel. *Contact Derm.*, 1987, 17 : 270.
- 105. Ursin C., Hansen C.M., Van Dyk J.W., Jensen P.O., Christensen I.J., Ebbelhoej J.** Permeability of commercial solvents through living human skin. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1995, 56, 7 : 651-60.
- 106. Vahdat N.** Permeation of polymeric materials by toluene. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1987, 48 : 155.
- 107. Vahdat N., Delaney R.** Decontamination of chemical protective clothing. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1989, 50 : 152.

- 108. Van Der Walle H.B., Brunsveld V.M.** Dermatitis in hairdressers. *Contact Derm.*, 1994, 30 : 217-21.
- 109. VanRooij J.G., Bodelier-Bade M.M., Hopmans P.M., Jongeneelen F.J.** Reduction of urinary 1-hydroxypyrene excretion in coke-oven workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons due to improved hygienic skin protective measures. *Ann. Occup. Hyg.*, 1994, 38 : 247-56.
- 110. Viau C., Talbot D., Vyskocil A.** . L'absorption percutanée des contaminants en milieu de travail. Rapport IRSST. Septembre 1995 ; 215 p.
- 111. Von Hintzenstern J., Heese A., Koch H.U., Peters K.P., Hornstein O.P.** Frequency, spectrum and occupational relevance of type IV allergies to rubber chemicals. *Contact Derm.*, 1991, 24, 4 : 244-52.
- 112. Wall L.M.** Nickel penetration through rubber glove. *Contact Derm.*, 1980, 6, 7 : 461-63.
- 113. Weeks R.W, Dean B.J.** Permeation of methanolic aromatic amine solutions through commercially available glove materials. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1977, 38, 12 : 721-25.
- 114. Wester R.C, Maibach H.I.** Chair's summary : Percutaneous absorption in vitro and in vivo correlations. In *Dermatology : Progress and perspectives*, 1989 : 1149-51.
- 115. Williams J.R.** Evaluation of intact gloves and boots for chemical permeation. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, 1981, 42, 6 : 468-71.
- 116. Zellers E.T. , Ke H., Smigiel D., Sulewski R., Patrash S.J., Han M.** Glove permeation by semi-conducteur processing mixtures containing glycol-ether derivatives. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, 1992, 53, 2 : 105-16.
- 117. Zissu D, Falcy M.** Mise au point d'un test pour évaluer l'efficacité des crèmes barrières. *Ann. Dermato. Venereol.*, 1994, 121 : 700-3.

ANNEXES

VII. ANNEXES

ANNEXE 1

**Produits ayant une absorption cutanée négligeable, potentielle, systémique
(selon l'approche mathématique de la notation peau) (Viau, 1995).**

Produits ayant une absorption cutanée négligeable.

Chlorobenzène	p-Dichlorobenzène
Cyclohexane	Chloroéthane
Cyclohexène	Méthylal
	Trichlorofluorométhane

Produits ayant une absorption cutanée potentielle.

Acétate d'amyle normal	Halothane
Acétate de butyle normal	Heptane normal
Acétate d'éthyle	Hexachloroéthane
Acétate de méthyle	Hexane normal
Acétate de propyle normal	Méthoxychlore
Acétone	Méthyl n-amyl cétone
Alcool éthylique	Méthylchloroforme
Alcool isoamylique	Méthyl éthyl cétone
Alcool isopropylique	Méthyl isoamyl cétone
Atrazine	Méthyl isobutyl cétone
Butadiène-1,3	Méthyl propyl cétone
p-tert-Butyltoluène	Métribuzine
Cumène	Naphtalène
Cyclohexanone	Nitrométhane
o-Dichlorobenzène	Pentaérythritol
Dichloro-1,1 éthane	Strychnine
Dichloro-1,2 éthylène	Styrène (monomère)
Dichloro-1,2 propane	Toluène
Diéthyl cétone	Trichloro-1,2,4 benzène
Diuron	Trichloroéthylène
Enflurane	Triméthylbenzène
Éther diéthylique	o-Xylène
Éthylbenzène	m-Xylène
Formate d'éthyle	p-Xylène

Produits ayant une toxicité systémique potentielle découlant de
l'exposition cutanée

Acétonitrile	Dioxane
Acide acétique	Diphénylamine
Acide acétylsalicylique	Éther de dichloroéthyle
Acide formique	Éther diphénylique
Acide thioglycolique	Éther monoéthylique de l'éthylène glycol
Acide trichloroacétique	Éther monométhylique de l'éthylène glycol
Acrylate de butyle normal	Éther monométhylique d'hydroquinone
Alcool allylique	Éthylamine
Alcool butylique normal	Éthylbutylcétone
Alcool butylique secondaire	Éthylène glycol
Alcool isobutylique	Éthylmercaptan
Alcool méthylique	Formaldéhyde
Alcool propylique normal	Formamide
Amino-2 éthanol	Furfural
Amino-2 pyridine	Glycérine
Aniline	Hexylène glycol
Benzène	Hydrazine
Biphényle	Iodure de méthyle
Butylamine normal	Isopropylamine
Carbone, disulfure de	Lindane
Carbone, tétrachlorure de	Méthylamine
Chloroforme	N-Méthylaniline
Chlorométhane	Méthyl n-butyl cétone
Chloropicrine	Morpholine
Chlorure de méthylène	p-Nitroaniline
o-Crésol	p-Nitrotoluène
m-Crésol	Oxyde de mésityle
p-Crésol	Pentachlorophénol
Cyclohexanol	p-Phénylènediamine
Dicyclopentadiène	Phénylmercaptan
Dieldrine	Phosphate de tributyle normal
Diéthanolamine	Phtalate de diméthyle
Diéthylamino-2 éthanol	Propoxur
Diéthylène triamine	Ronnel
Diisopropylamine	Tétrachloro-1,1,2,2 éthane
N,N-Diméthylacétamide	o-Toluidine
N,N-Diméthylaniline	p-Toluidine
N,N-Diméthylformamide	Trichloro-1,1,2 éthane
	Triéthylamine

ANNEXE 2

Batterie de tests épicutanés

Batterie standard européenne (ICDRG)

- 1 Dichromate de potassium
- 2 Sulphate de néomycine
- 3 Thiuram mix
- 4 Paraphénylène diamine
- 5 Chlorure de Cobalt
- 6 Benzocaïne
- 7 Formaldéhyde
- 8 Colophane
- 9 Clioquinol
- 10 Baume du Pérou
- 11 N-isopropyl N-phényl paraphénylène diamine
- 12 Lanoline
- 13 Mercapto mix
- 14 Résine époxy
- 15 Parabens mix
- 16 Résine paratertiaire butyl phénol formaldéhyde
- 17 Fragrances mix
- 18 Ammoniums quaternaires
- 19 Sulphate de Nickel
- 20 Chloro méthyl isothiazolinone = méthyl isothiazolinone
- 21 Mercapto benzothiazole
- 22 Sesquiterpènes lactones mix
- 23 Primine

Batteries complémentaires

Antiseptiques, conservateurs et anti-oxydants
Caoutchoucs
Allergènes de la coiffure
Cosmétiques
Colorants textiles
Excipients, émulsifiants
Médicaments
Métaux
Pesticides
Parfums, arômes
Plantes, bois
Plastiques, colles
Produits dentaires
Allergènes de la photographie
Photoallergènes
Photoprotecteurs externes
Travail des métaux, huiles industrielles
Allergènes complémentaires

ANNEXE 3 : Allergènes responsables d'eczémas par catégories professionnelles

(Foussereau 1991 ; Lachapelle, 1992)

Profession	Allergènes
Batiment et travaux publics	Chrome et cobalt du ciment, résines époxydiques des colles ou de certains ciments, caoutchouc (gants et bottes), détergents, savons
Coiffure	Nickel, teintures capillaires (PPD, PTD, hydroquinone, aminophénols, colorants azoïques), permanente (thioglycolate de glycérol), shampoings (parfums, formaldéhyde, ammoniums quaternaires et autres conservateurs), décoloration (persulfates alcalins), lotions traitantes (minoxidil, goudrons végétaux), caoutchouc des gants
Métallurgie	Métaux (chrome, nickel, cobalt) ; Matières plastiques et leurs constituants : résines époxydiques et leurs durcisseurs (amines), résines acryliques et méthacryliques (colles), résines polyuréthannes, résines polyesters ; huile de coupe (machines-outils)
Agriculture	Produits phytosanitaires, fuel agricole, lactones sesquiterpéniques des plantes, caoutchouc (accélérateur de vulcanisation et anti-oxydant des gants, bottes, pneus de tracteur)
Industrie automobile	Chromates (antirouille et pigments) ; matières plastiques et leurs constituants : résines époxy, acryliques et méthacryliques, polyuréthannes, polyesters ; caoutchouc ; huiles et graisses (diphénylamine) ; colorants d'essence (soudan IV)
Réparation automobile	Caoutchouc, colorants d'essences, antigels (mercaptobenzothiazole) chromates (nettoyage des moteurs..)
Peinture en bâtiment	Chromates et sels de cobalt, pigments, térébenthine, résines (époxydiques, acryliques, polyuréthannes), biocides, white-spirit
Industrie du caoutchouc	Accélérateurs de vulcanisation ; antioxydants ; cobalt
Industrie du textile	Chrome, formaldéhyde, résines formol-urée, colorants et pigments des textiles, biocides, papier diazo pour la reproduction de patron, hydrazine (détachant), nickel (ciseaux,..)
Industrie de la chaussure	Cuirs (chrome, biocides) ; caoutchouc ; colles néoprène (résines formaldéhyde, dérivés de la thiourée)
Dentisterie	Mercure des amalgames, anesthésiques locaux injectables (procaïne), résines acrylates et méthacrylates, produits pour empreintes, colophane, eugénol, antiseptiques
Ebénisterie	Chromates (teintes du bois), vernis (acrylates, plastifiants, phtalates), térébenthine, résines formaldéhyde-phénol et formaldéhyde-urée, conservateurs, colles néoprène, biocides
Imprimerie	Plaques d'impression, encres, retardateurs d'évaporation d'encres, conservateurs, formaldéhyde, colophane de papier, térébenthine
Boulangerie	Arômes naturels (cannelle : aldéhyde cinnamique, vanille : vanillal, eugénol), cardamome, colorants alimentaires
Bijouterie	Métaux (nickel, chrome, palladium), détergents pour métaux (hydrazine, diéthylènetriamine), thiourée (nettoyage de l'argenterie), épichlorhydrine
Personnel soignant	antiseptiques (mains, instruments et surface) et désinfectants (formaldéhyde, glutaraldéhyde,..), latex des gants, nickel des instruments, antibiotiques, anesthésiques locaux, phénothiazine
Nettoyage	Nickel (éponges métalliques, ciseaux), gants de caoutchouc, térébenthine (encaustique et cirage), détergents et leurs biocides, toile cirée en vinyle, thiourée des nettoyeurs pour l'argenterie

ANNEXE 4

Tableau n° 65
Lésions eczématiformes de mécanisme allergique

Date de création : 19 juin 1977

Dernière mise à jour : 24 décembre 1992
(décret du 23 décembre 1992)

DÉSIGNATION DES MALADIES	DÉLAI de prise en charge	LISTE INDICATIVE DES PRINCIPAUX TRAVAUX susceptibles de provoquer ces maladies
Lésions eczématiformes récidivant après nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané positif au produit manipulé.	15 jours	<p>Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après :</p> <p>A. Agents chimiques</p> <ul style="list-style-type: none"> Acide chloroplatinique ; Chloroplatinates alcalins ; Cobalt et ses dérivés ; Persulfates alcalins ; Thioglycolate d'ammonium ; Épichlorhydrine ; Hypochlorites alcalins ; Ammoniums quaternaires et leurs sels, notamment dans les agents détergents cationiques ; Dodécyl-aminoéthyl glycine ; Insecticides organochlorés ; Phénothiazines ; Pipérazine ; Mercapto-benzothiazole ; Sulfure de tétraméthyl-thiurame ; Acide mercapto-propionique et ses dérivés ; N-isopropyl N'-phénylparaphénylène-diamine et ses dérivés ; Hydroquinone et ses dérivés ; Dithiocarbamates ; Sels de diazonium, notamment chlorure de diéthylaminobenzène diazonium ; Benzisothiazoline-3-one ; Dérivés de la thiourée ; Acrylates et méthacrylates ; Résines dérivées du para-tert-butylphénol et du para-tert-butylcatéchol ; Dicyclohexylcarbodiimide. Glutaraldéhyde. <p>B. Produits végétaux ou d'origine végétale</p> <ul style="list-style-type: none"> Produits d'extraction du pin, notamment essence de térébenthine, colophane et ses dérivés ; Baume du Pérou ; Urushiol (laque de Chine) ; Plantes contenant des lactones sesquiterpéniques (notamment artichaut, arnica, chrysanthème, camomille, laurier noble, saussurea, frullania, bois de tulipier, armoise, dahlia) ; Primevère ; Tulipe ; Alliacées (notamment ail et oignon) ; Farines de céréales.

ANNEXE 5

Liste des 90 substances ayant une toxicité systémique potentielle après pénétration cutanée

(Grandjean, 1990 ; INRS, 1996 ; IRSST, 1994 ; Lauwerys, 1990 ; Limasset, 1993 ; Lachapelle, 1992 ; CIRC 1995)

Les 46 composés en gras et italique sont connus comme ayant un potentiel de pénétration percutanée important et ayant par ailleurs une action toxique systémique notoire.

Famille	Produits	N°CAS	Effets systémiques et locaux après exposition cutanée	CIRC	CEE
Solvants aromatiques	<i>Benzène</i>	71-43-2	Risque significativement accru de leucémies (Grandjean, 1990 ; Lachapelle, 1992) et effets neurologique et hépatique chez l'animal par voie cutanée (Lauwerys, 1990). Irritant cutané.	I	1
	<i>Toluène</i> méthylbenzène	108-88-3	L'exposition cutanée pourrait contribuer à favoriser la dépression du SNC (Grandjean, 1990). Irritant cutané et respiratoire.	III	
	<i>Xylène</i> diméthylbenzène	1330-20-7	L'exposition cutanée pourrait contribuer à favoriser l'encéphalopathie dûe aux solvants (irritabilité, fatigue, céphalées, vertiges,...) (Grandjean, 1990). Dessèchement cutané, crevasses.	III	
Phénols	<i>Phénol</i> acide phénique	108-95-2	Nombreux cas d'intoxications percutanées avec décès dans les 10-15 minutes après l'exposition cutanée : « choc phénique » avec dépression cardiorespiratoire, coma, hépatonéphrite. Irritant .		
	<i>Crésols</i> Monophénols Méthylphénol, hydroxytoluène	1319-77-3	Un homme qui travaillait les mains dans une solution contenant du crésol a été victime d'une paralysie faciale avec perte de la parole. Un nouveau-né exposé accidentellement au niveau du cuir chevelu est décédé 4 h plus tard (Grandjean, 1990).(insuffisance rénale et hépatique quand intoxication répétée). Action corrosive marquée (brûlures).		
Cétone	2-méthylcyclohexanone	583-60-8	Irritation		
Amines cycliques	<i>Aniline</i> dérivé du benzène	62-53-3	Nombreuses intoxications par exposition cutanée : le premier signe est la méthémoglobinémie (cyanose, dyspnée, tachycardie...) (Grandjean, 1990) ; atteinte reins et vessie, cancers de vessie (Lachapelle, 1992). Irritation cutanée modérée		3
	<i>p-Nitroaniline</i>	100-01-6	Méthémoglobinémie et hémolyse avec parfois atteinte hépatique (Lauwerys, 1990 ; Grandjean, 1990). Un cas de neuropathie périphérique 3 mois après une intoxication aiguë (Grandjean, 1990).		

Amines cycliques	o-toluidine	95-53-4	Irritant cutané.	IIB	2
	Xylidines	1300-73-8	On dispose de peu d'information sur la toxicité par voie cutanée.		
	N-méthylaniline	100-61-8			
	N-N-diméthylaniline (MDA)	121-69-7	Hépatotoxicité par voie cutanée (Grandjean, 1990 ; Lachapelle, 1992). Irritant cutané.	IIB	
	p-phénylènediamine paraaminophénol	106-50-3	Eczéma de contact et occasionnellement urticaire (Grandjean, 1990). Toxicité systémique peu étudiée pour la voie cutanée.		
Nitrates aliphatiques	Nitroglycérine glyceryltrinitrate nitrate aliphatique	55-63-0	Le premier signe est la céphalée, puis des signes de cardiotoxicité (tachycardie, angor, hypotension) (Grandjean, 1990 ; Lachapelle, 1992). Eczéma de contact (Grandjean, 1990).		
	Nitroglycol	628-96-6	Toxicité cardio-vasculaire : céphalées, vomissements, tachycardie, raynaud, hypotension (Grandjean, 1990)		
Composés nitrés cyclique	Tétryl 2,4,6-trinitrophényl méthylnitramine	479-45-8	Peu d'informations sur la toxicité par voie cutanée (hépatites et atteintes rénales sont décrites mais aucun cas n'est rapporté à une pénétration cutanée) (Grandjean, 1990). Puissant irritant cutané, allergisant, coloration de la peau en jaune.		
Composés nitrés aromatiques	2,4,6-trinitrotoluène	118-96-7	Chez des sujets ayant développé une aplasie après exposition au TNT, on a prouvé ou suspecté pour tous un contact cutané (Grandjean, 1990) Action hémolysante et toxicité hépatique après exposition cutanée (Grandjean, 1990). Coloration jaune, eczéma (Grandjean, 1990).		
	p-nitrochlorobenzène dérivé du benzène	100-00-5	Aucune publication n'a rapporté de toxicité systémique après exposition cutanée. Sensibilisant cutané		
	Nitrobenzène « essence de mirbane »	98-95-3	Pénétration cutanée importante : méthémoglobinémie, anémie hémolytique avec ictère, hépatonéphrite (Grandjean, 1990). Irritant cutané, et eczéma parfois (Grandjean, 1990).		
	1,3-Dinitrobenzène	99-65-0	- Ishihara décrit une cyanose, une anémie hémolytique, un ictère chez une femme exposée : le dinitrobenzène avait traversé les gants en latex qu'elle portait (Grandjean, 1990).		
	Nitrotoluène	1321-12-6	- Peu de données dans la littérature.		

Composés nitrés aromatiques	Dinitrotoluène (DNT)	25321-14-6	Peu de données dans la littérature mais ce produit est cancérigène chez l'animal (foie, glande mammaire, rein).		
	Acide Picrique 2-4-6 trinitrophénol		Intoxication par voie cutanée décrite avec dans les cas sévères une hémolyse, atteinte hépatique et rénale, voire la mort (Grandjean, 1990). Irritation et eczéma de la peau, teinte jaune de la peau et des cheveux.		
	DNOC 4,6-dinitro-o-crésol Pesticide dérivé du dinitrophénol		Hypermétabolisme mimant une hyperthyroïdie (asthénie, amaigrissement, sudation, malaise). 2 cas de neuropathies ont été décrits en relation avec une exposition cutanée importante (Grandjean, 1990). Teinte jaune de la peau et des cheveux.		
Dérivés halogénés des HC	Bromométhane (bromure de méthyle) dérivé bromé utilisé comme pesticide	74-83-9	Son absorption cutanée entraîne la même toxicité que son inhalation : neurotoxicité à prédominance cérébelleuse, troubles du comportement, atteinte psychomotrice (Sd extrapyramidal), convulsion et coma (Grandjean, 1990). Vésicant en aiguë, acné après exposition chronique.		
	Iodométhane (iodure de méthyle)	74-88-4	Plusieurs intoxications décrites mais aucune ne peut fournir d'information sur le rôle joué par la pénétration cutanée (atteinte SNC : manifestations cérébelleuses et extrapyramidales, trouble de la personnalité). Substance cancérigène chez l'animal. Irritant cutané		3
	Tétrachlorure de carbone (tétrachlorométhane)	56-23-5	Hépatotoxique, néphrotoxique (Grandjean, 1990). Tumeur hépatique et rénale chez l'animal. Eczéma, irritation cutanée.	IIB	3
	2-chloroéthanol	107-07-3	Toxicité hépatique et rénale décrite, mutagène.		
	1,2 dibromoéthane	106-93-4	Toxicité similaire au tétrachlorure de carbone (Lauwerys, 1990). Cancérigène (estomac, peau, poumon, cavités nasales, vaisseaux sanguins, glandes mammaires). Irritant cutané.	IIA	2
	Hexachloroéthane	67-72-1	Irritant cutané.		
	1,1,2,2-tétrachloroéthane	79-34-5	Dépression du SNC, hépatotoxique.		
	1,1,2-trichloroéthane	79-00-5	Ebrionarcotique (dépression du SNC), hépatotoxique.		
	Chloroprène 2-chloro-1-3-butadiène	126-99-8	Alopécie après exposition cutanée, irritant (Grandjean, 1990).		
	Bis(2-chloroéthyl) éther	111-44-4	Irritant cutané.		

Alcools	Alcool allylique monoalcool dérivé des alcènes	107-18-6	Peu de données dans la littérature sur la toxicité par voie cutanée chez l'homme. Toxique hépatique et rénal chez l'animal (Grandjean, 1990). Irritant cutané.			
	Méthanol	67-56-1	Troubles neuropsychiques (céphalées, vertiges...), troubles oculaires (vision trouble, atteinte nerf optique, un cas de cécité chez un peintre ayant porté des vêtements souillés de méthanol) (Grandjean, 1990) ; acidose toxique, hémolyse et rhabdomyolyse (Lachapelle, 1992). Irritation cutanée (brûlures).			
	Méthyl isobutyl carbinol	108-11-2	4-méthyl-2-pentanol, irritant cutané.			
	Alcool propargylique	107-19-7	2-propyn-1-ol, irritant cutané.			
Ethers de glycol et leurs acétates	Ethylène glycol, monométhyl éther (méthylcellosolve, méthoxyéthanol)	109-86-4	2 salariés ont développé une atteinte de la moelle osseuse (anémie macrocytaire, pancytopenie) et une encéphalopathie après exposition cutanée au méthylglycol dans une industrie de textile (Grandjean, 1990). Plusieurs auteurs s'accordent pour dire que la pénétration cutanée joue un rôle important dans la toxicité de ce produit. Irritation cutanée.			
	Ethylène glycol - monobutyl éther - monoéthyl éther - monoéthyl éther acétate - monométhyléther acétate	111-76-2 110-80-5 111-15-9 110-49-6	Peu de données de la toxicité chez l'homme par voie cutanée (atteinte de la moelle osseuse, du système nerveux central, du foie, des reins ; tératogène et génotoxique, atrophie testicules). Irritants.			
	Esters	Méthylacrylate	96-33-3	Irritant et sensibilisant cutané (Grandjean, 1990).		
	Ethylacrylate	140-88-5	Irritant et sensibilisant cutané (Grandjean, 1990) ; cancer chez l'animal.	IIB		
Composés oxygénés et soufrés	Epichlorohydrine (Epoxyde) dérivé halogéné des alcools	106-89-8	Peu de données dans la littérature sur la toxicité par voie cutanée chez l'homme (Grandjean, 1990). (Néphrotoxique chez l'animal, cancer nasal chez le rat, cancer pulmonaire et leucémie chez l'homme). Dermite de contact	IIA	2	
	1-4-Dioxanne (éther cyclique)	123-91-1	Peu de données dans la littérature sur la toxicité par voie cutanée chez l'homme (Grandjean, 1990). Atteinte hépatique et rénale en intoxication cutanée chez l'animal, cancer des cavités nasales et du foie chez le rat. (Grandjean, 1990 ; lauwers, 1990). Irritant, parfois eczéma de contact.	IIB	3	
	Furfural (Aldéhyde)	98-01-1	Irritation et eczéma.		B	

Amines	N-N-diéthyl-2-aminoéthanol	100-37-8	Caustiques		
	N-butylamine	109-73-9			
Amides	Acrylamide 2-propénamide	79-06-1	Atteinte du système nerveux central prédomine, neuropathie périphérique tardive, cancérogène (rat : glande mammaire, thyroïde, SNC, utérus, adénome pulmonaire). Irritation cutanée (2 cas d'eczéma publiés).	IIA 1994	2
	N-N-diméthylformamide (DMF)	68-12-2	Syndrome antabuse et hépatotoxicité après exposition cutanée (Grandjean, 1990 ; Lauwerys, 1990 ; Conso, 1993), cancer des testicules chez l'animal. Irritant, allergisant.	IIB	
	N-N-diméthylacétamide	127-19-5	Pas de données après exposition cutanée seule, hépatotoxicité connue.		
Nitriles	Acrylonitrile cyanure de vinyl, 2-propènenitrile	107-13-1	Le rôle de la pénétration cutanée dans les cas humains d'intoxications sont peu connus (atteinte hépatique et SNC). Probable cancérogène (cancer pulmonaire, prostate, hématopoïétique, estomac, colon, SNC), foetotoxique et tératogène chez l'animal. Irritation et allergie cutanée.	IIA	2
Hydrazines	Hydrazine	302-01-2	Atteinte du SNC et du foie après pénétration percutanée chez l'animal. Cancer pulmonaire et nasal chez animal. Brûlures cutanées : un décès est rapporté par coma consécutif à ces brûlures (Grandjean, 1990) ; irritant et sensibilisant.	IIB	2
	Phénylhydrazine	100-63-0	Les effets toxiques sont surtout dus à la pénétration cutanée : vertiges, céphalées, troubles digestifs, anémie hémolytique, hépatotoxicité, néphrotoxicité occasionnelle (Grandjean, 1990). Cancérogène (souris). Brûlures cutanées, sensibilisation cutanée, urticaire.		
	1,1-diméthylhydrazine	57-14-7	Cas humains rapportés d'atteinte du SNC (convulsion, coma), du foie, et une anémie hémolytique (Grandjean, 1990). Cancer chez l'animal. Irritant cutané (corrosif) moindre que l'hydrazine.	IIB	2
Solvants soufrés	Disulfure de carbone (vapeur)	75-15-0	La plupart des études ne permettent pas de définir la part de l'absorption cutanée dans les intoxications décrites : effets psychiatriques et neurologiques (SNC, SNP, NORB), lésions d'athérosclérose (encéphalopathie vasculaire, sclérose coronariennes, microanévrismes rétiniens), désordres endocriniens, et fréquence accrue des maladies rénales chroniques (Grandjean, 1990 ; Lauwerys, 1990). Brûlures cutanées.		

Solvants soufrés	Diméthylsulfate	77-78-1	Plusieurs cas de intoxication par voie cutanée sont décrits (atteinte SNC, foie, reins, myocarde).	IIA	2
	Diméthylsulfoxyde DMSO , dérivé soufré des éthers oxydes, thioéther		Il augmente la perméabilité du tissu cutané de toute substance qui lui est associé. Peu toxique lui-même, il favorise la toxicité des substances dont il accélère la pénétration (Lauwerys, 1990 ; Grandjean, 1990). Urticaire (Grandjean, 1990).		
HC aromatiques Halogénés	Chloronaphtalènes (penta)	1321-64-8	Le rôle de l'absorption cutanée dans l'hépatotoxicité des chloronaphtalènes n'est pas établi, de même que pour de l'acné chlorée.		
	PCB diphénylpolychlorés	1336-36-3	Les effets humains dépendent beaucoup de la présence d'impuretés diverses. (Les PCB sont hépatotoxiques et de probables carcinogènes). Irritation, chloroacné.	IIA	
Phénols	Pentachlorophénol : Fongicides, insecticides défoliant (protection du bois contre les insectes) dérivé halogéné des phénols	87-86-5	Plusieurs cas d'intoxications sont rapportées dans la littérature dont un cas mortel d'intoxication par voie cutanée en France. La part de la voie cutanée dans l'intoxication aux PCB (fièvre, sueur, céphalées, dyspnée, coma) est certainement majoritaire dans de nombreux cas (Grandjean, 1990). Fréquence accrue de cancers hépatiques (Lauwerys, 1990). Hépatite cytolitique et toxicité rénale seraient dues à des impuretés. Irritant, allergisant cutané, acné chlorée (impuretés).	IIB 1991	3
Organo-chlorés (halogénés cycliques)	Toxaphène	8001-35-2	Atteinte neurologique (coma, convulsion,...), anémie et aplasie par voie cutanée chez l'homme (Grandjean, 1990) ; hépatotoxicité chez l'animal.	IIB	
	Chlordane	57-74-9	Un décès rapporté à l'exposition cutanée au chlordane, chez une femme (convulsions) (Grandjean, 1990). Peu de données chez l'homme.	IIB	3
	Heptachlore	76-44-8		IIB	3
	Dieldrine	60-57-1	Pas de données suffisantes sur la toxicité par voie cutanée seule de ces produits.		3
	Aldrine	309-00-2			3
Endrin	72-20-8			3	
	Lindane	58-89-9	Aucun cas d'intoxication cutanée au lindane n'est rapportée en hygiène industrielle. (un cas d'intoxication chez un enfant traité au lindane par application cutanée pour une gale) (Grandjean, 1990).		
Organo-phosphorés	Malathion	121-75-5	La toxicité du malathion est à sa pénétration cutanée prédominante : le syndrome muscarinique puis nicotinique et l'atteinte centrale apparaissent 2-3h après application cutanée. Sensibilisant cutané		

Organo-phosphorés	Parathion	56-38-2	L'absorption cutanée du parathion est la cause de nombreux cas d'intoxication (syndrome muscarinique et nicotinique) ; l'absorption étant lente, les symptômes n'apparaissent que tardivement (Grandjean, 1990). Pas d'irritation cutanée.		
	Diazinon	37280-01-6	Semble moins toxique que la parathion par voie cutanée. Peu de données dans la littérature. Toxique neurologique.		
	Dichlorvos	62-73-7	Plusieurs cas d'intoxication par projection : les cas mortels sont décrits lorsque la peau n'a pas été immédiatement lavée (Grandjean, 1990). Toxique neurologique (syndrome muscarinique et nicotinique). Eczéma de contact.	IIB	
	EPN (éthyl-p-nitrophénylbenzène thiophosphate)	2104-64-5	Transpiration et fasciculations au niveau de la peau contaminée, syndrome neurologique (muscarinique et nicotinique).		
	Demeton, Méthyl-Demeton, Mévinphos Méthylparathion,	8065-48-3 8022-00-2 7786-34-7 298-00-0	Méthyl déméton : des signes neurologiques ont été observés chez des sujets qui remplissaient des bidons de pesticides sans protection efficace et pour lesquels l'exposition cutanée était prédominante (Grandjean, 1990). Tous possèdent une toxicité neurologique.		
Pesticide carbamate	Carbaryl	63-25-2	La plupart des intoxications sont dues à une exposition cutanée : action anticholinestérasique semblable aux organophosphorés en aiguë, effets d'une exposition chronique chez l'homme non démontrés (Grandjean, 1990). Tératogène chez l'animal.		
Insecticide organique végétal	Nicotine	54-11-5	« Symptômes verts » chez les tabaculteurs (nausées, vomissements, vertiges, faiblesse musculaire)(Lachapelle, 1992) ; stimulation puis dépression du système nerveux central, végétatif, et moteur chez l'animal après application cutanée. Tâches cutanées brunes.		
Herbicide	Paraquat	1910-42-5	Intoxications mortelles décrites par voie cutanée chez l'homme (insuffisance rénale et fibrose pulmonaire chez l'homme) (Lachapelle, 1992) ; atteinte pulmonaire létale chez l'animal après exposition cutanée. Très caustique.		
Composés nitrés autres	Morpholine (tétrahydrooxazine)	110-91-8	Très irritant pour la peau et les muqueuses, hépato et néphrotoxique. En présence de nitrites, il forme des nitrosamines cancérigènes.		

Autres composés nitrés	Ethylène imine	151-56-4	Un décès du à des brûlures cutanées dues à l'éthylène imine est décrit (Grandjean, 1990), cancérigène chez l'animal (alkylant). (produit cardiotoxique, néphrotoxique, hépatotoxique). Très irritant (peau, respiratoire et oculaire).		2
Isocyanates	Méthylisocyanate	624-83-9	Peut causer la mort par voie percutanée chez le lapin (Grandjean, 1990). Pas de données suffisantes chez l'homme. Caustique et sensibilisant cutané.		
Composés inorganiques	Cyanure d'hydrogène	74-90-8	Potter a décrit un cas d'intoxication percutanée (collapsus rapide) chez un sujet portant un masque respiratoire. Les formes typiques d'intoxications sont l'oedème pulmonaire et l'acidose métabolique, mais la voie respiratoire est souvent prédominante (Grandjean, 1990).		
	Fluoroacétate de soude (rodenticide)	62-74-8	L'intoxication aiguë (troubles cardiaques, respiratoires, neurologiques) par inhalation ou ingestion prédomine sur l'absorption cutanée.		
Eléments	Mercure		L'absorption cutanée, voie de pénétration prépondérante pour le mercure, est responsables d'achromies, de gingivites, d'atteintes neurologiques (encéphalopathie, ataxie cérébelleuse, tremblements, tb du comportement), et d'atteintes rénales (Iachapelle, 1992). Sensibilisant cutané.		
	Thallium		Les symptômes après pénétration cutanée sont les mêmes que ceux obtenus après ingestion ou inhalation : gastroentérite, atteinte rénale, troubles SNC avec convulsion, cardiotoxique, éruption cutanée (Grandjean, 1990).		
	Plomb tétraéthyl	78-00-2	Intoxication cutanée : un décès après exposition cutanée (Grandjean, 1990). Céphalées, nausées, asthénie, atteinte SNC.		
	Plomb tétraméthyl	75-74-1			

ANNEXE 6

GANTS DE PROTECTION et PRODUITS CHIMIQUES

X¹ : INRS ; X² : « Quick selection guide to chemical protective clothing » ; X³ : Revues internationales

E : excellent (temps de passage > 8h)

A : bon (temps de passage > 4h)

A₁ : gant acceptable uniquement pour des utilisations occasionnelles de courtes durées

A₃ : gant en vinyle acceptable pour des contacts fréquents dans une série de travaux continus. Le fort durcissement après séchage les rend inutilisables pour une nouvelle série de travaux.

B : moyen (1h < temps de passage < 4h)

NR : non recommandé (temps de passage < 1h)

--- : pas de test retrouvé dans la littérature

* : les résultats obtenus sont variables selon la marque du gant

SOLVANTS ALIPHATIQUES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Gazole / fuel diesel	NR ²	E ^{2,3}	A ³	NR ² /B ³	E ²	—	A ³	—	—
Kérosène	NR ^{2,3}	E ^{2,3}	A ²	NR ^{2,3}	E ^{2,3}	A ² /NR ³	A ^{2,3}	E ²	—
Ether de pétrole	NR ²	A ²	NR ²	NR ²	E ²	—	—	NR ²	E ²
Hexane	NR ^{2,3}	E ^{2,3}	NR ²	NR ^{2,3}	E ^{2,3}	NR ^{2,3}	E ² /A ³	NR ²	E ²
Térébenthine	NR ^{2,3}	E ³ /B ²	NR ²	NR ^{2,3}	E ^{2,3}	NR ^{2,3}	A ²	—	—
White spirit	A ₁ ^{1*} /NR ³	A ^{1*} /E ³	A ^{1*,3}	NR ³ /A ₁ ^{1*}	A ¹ /E ³	A ₁ ^{1*} /B ³ /NR ³	A ^{1*,3}	E ^{1,3}	—
Cyclohexane	NR ^{1,2,3}	E ^{1,2,3}	A ^{1*} /NR ²	A ₁ ¹ /NR ^{2,3}	E ^{1,2,3}	NR ^{1,2,3}	E ¹ /A ²	NR ^{2,3}	A ²
Pétrole	NR ³	E ³	—	NR ³	A ³	NR ³	—	—	—

SOLVANTS AROMATIQUES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Benzène	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ²	A ²	NR ^{2,3}	E ²	NR ^{2,3}	E ²
Toluène	NR ^{1*,2,3}	A ₁ ¹ /NR ^{2,3}	NR ^{1*,2,3}	NR ^{1*,2,3}	E ^{2,3} /A ^{1*,3}	A ₃ ¹ /NR ^{2,3}	A ^{1,3} /E ²	NR ^{2,3}	E ²
Xylène	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	E ^{2,3}	NR ^{2,3}	E ^{2,3}	NR ^{2,3}	E ^{2,3}
Styrène	NR ^{1*,2,3}	A ₁ ^{1*} /NR ^{2,3}	A ₁ ¹ /NR ^{1*,2}	A ₁ ^{1*} /NR ^{2,3}	A ^{1,2,3}	A ₃ ¹ /NR ^{2,3}	A ^{1,3} /E ²	NR ³	E ²

HC HALOGENES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Bromométhane	B ²	—	A ²	A ²	—	NR ²	—	NR	—
Chloroforme / trichlorométhane	NR ^{2,3}	NR ³	NR ³	NR ²	E ²	NR ^{2,3}	E ²	NR ^{2,3}	E ²
2-chloroéthanol	—	NR ²	B ²	E ²	E ²	—	E ²	NR ²	—
Chloronaphtalènes	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	E ²	NR ^{2,3}	A ²	—	—
Chloroprène	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	E ²	—	—
p-chlorotoluène / o-chlorotoluène	NR ²	NR ^{2,3}	NR ²	NR ²	A ^{2,3}	NR ²	—	NR ²	—
Chlorure d'éthylène	NR ^{2,3}	NR ³	NR ³	NR ²	E ²	NR ^{2,3}	A ²	NR ^{2,3}	A ²
Chlorure de méthylène (dichlorométhane)	NR ^{1*,2,3}	NR ^{1*,2,3}	NR ^{1*,2,3}	A ₁ ^{1*} /NR ^{2,3}	A ₁ ¹ A ³ NR ²	NR ^{1*,2,3}	E ² /A ^{1,3}	E ^{1,3} /NR ^{2,3}	E ²
1-2 dibromométhane	NR ²	nt	nt	NR ²	E ²	NR ²	E ²	NR ²	—
Dichlorobenzène	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ²	E ²	NR ^{2,3}	—	NR ²	A ²
Halothane	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	—	—
Iodométhane	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ²	E ²	NR ^{2,3}	B ²	NR ^{2,3}	B ²
Méthyl chloride	NR ²	—	—	NR ²	NR ²	NR ²	—	NR ²	—
Perchloréthylène (tétrachlorométhane)	NR ^{1,2,3}	A ₁ ¹ /B ² /NR ³	A ₁ ^{1*} /NR ^{1*,2}	A ₁ ¹ /NR ^{2,3}	E ^{1,2,3}	NR ^{1,2,3}	A ² /E ^{1,2}	NR ²	E ²
PCB (biphénylpolychlorés)	NR ²	B ²	E ²	E ²	E ²	—	—	NR ²	A ²
1-1-1-2 tétrachloroéthane	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	E ²	—	—
1-1-2-2 tétrachloroéthane	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ²	E ²	NR ^{2,3}	E ²	NR ^{2,3}	—
Tétrachlorure de carbone	NR ^{2,3}	B ³ /NR ^{2,3}	B ³ /NR ²	NR ²	E ²	NR ^{2,3}	E ²	NR ^{2,3}	E/A ²
Trichloréthylène	NR ^{1,2,3}	NR ^{2,3} /A ^{1*}	NR ^{1,2,3}	NR ^{1,2,3}	E ^{2,3} /A ^{1,3}	A ₃ ¹ /NR ^{2,3}	E ^{1,2,3}	NR ^{2,3}	E ²
1-1-1-trichloroéthane	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ²	E ²	NR ^{2,3}	E ² /B ³	NR ^{2,3}	E ²
1-1-2 trichloroéthane	NR ^{1,2}	A ₁ ¹ /NR ²	A ₁ ¹ /NR ²	A ₁ ¹ /NR ²	E ^{1,2}	NR ^{1,2}	E ¹	NR ²	—
1-2-3 trichloropropane	—	NR ²	—	E ²	E ²	—	E ²	—	—
Trifluoroéthanol	B ^{2,3}	NR ^{2,3}	B ^{2,3}	—	—	NR ^{2,3}	—	NR ² /B ³	—

AMINES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
n-Butylamine	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	—	—
Ethylamine	NR ²	NR ²	B ²	E ²	NR ²	NR ²	NR ²	—	—
Diéthylamine	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	B ²
Diméthylamine	NR ²	—	E ²	E ²	—	NR ²	NR ²	—	—
Ethanolamine	B ²	E ²	E ²	E ²	E ²	A ²	B ²	—	E ²
2-diéthylaminoéthanol	NR ²	E ²	NR ²	E ²	E ²	NR ²	E ²	—	—
Morpholine	NR ^{2,3}	NR ²	NR ^{2,3}	E	NR ²	NR ^{2,3}	B	—	B*

AMINES CYCLIQUES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Aniline	NR ² /B ³	NR ^{2,3}	NR ² /B ³	E ²	B ²	NR ^{2,3}	E ²	NR ³ /B ^{2,3}	E ³ /A ²
o-toluidine	—	—	—	—	—	—	—	NR ²	—
4-4-méthylènedianiline	—	—	—	—	—	—	—	NR ²	E ²
N-N-diméthylaniline	—	—	—	—	—	—	—	—	A ²

AMIDES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Diméthylformamide DMF	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	B ³ /NR ²	E ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ²	NR ²	E ²
Diméthylacétamide	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ²	E ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ²	NR ²	A ²
Acrylamide	NR ²	B ²	NR ²	A ²	A ²	NR ²	—	—	A ²

NITRILES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Acétonitrile	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	NR ²	B ²	NR ²	E ²
Acrylonitrile	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	E ²

ESTERS	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Acétate d'amyle	NR ³	NR ³	NR ³	E ³	NR ³	NR ³	E ³	***	
Acétate de butyle	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	E ³ /B ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	E ³ /A ²	NR ^{2,3}	E ^{2,3}
Acétate d'éthyle	NR ^{2,3} /A ^{1,3}	A ₁ ¹ /NR ^{2,3}	A ¹ /NR ²	E/A ^{1,2,3}	A1 ¹ /NR ^{2,3}	NR ^{1,2,3}	E ³ /A ^{1,2}	NR ²	E ²
Acétate de propyle	NR ^{2,3}	NR ^{2,3}	NR ²	A ³ /B ²	NR ^{2,3}	NR ²	E ³ /B ²	—	A ²
Méthyl acétate	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	NR ²	NR ²	—	A ²
Méthyl acrylate	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	NR ²	B ²	—	—
Ethyl acrylate	NR ²	NR ²	NR ²	A ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	A ²
Méthacrylate de méthyle	NR ²	NR ²	NR ²	B ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	E ²
Di- <i>n</i> -butylephthalate	NR ²	E ²	B ²	E ²	E ²	NR ²	E ²	—	A ²

ALDEHYDES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Acétaldéhyde	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	A ²
Acroleine	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	—
Formaldéhyde	NR ² /B ³	E ²	B ²	E ²	E ²	B ^{2,3}	NR ²	NR ² /B ³	A ²
Furfural	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	B	NR ²	A ²	—	E ²
Glutaraldéhyde	B ³	—	E ²	E ²	E ²	B ^{2,3}	NR ²	B ³	—

PHENOL	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Acide phénique >70%	NR ^{2,3} /B ³	NR ^{2,3} /B ³	A ^{2,3} /NR ³	B ²	E ²	NR ^{2,3}	NR ²	NR ² /B ³	A ²
Crésols	NR ^{2,3}	B ² /A ³	A ^{2,3}	E ²	E ²	NR ³	—	NR ² /B ³	—
Hydroquinone	A ²	A ²	A ²	—	—	A ²	NR ²	—	A ²
Pentachlorophénol	NR ²	E ²	A ²	—	E ²	B ²	NR ²	—	A ²

EPOXYDE	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Epichlorhydrine	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	NR ²	A ²	NR ²	A ²

NITRATES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Nitroglycérine	—	—	—	—	—	—	—	—	A ²
Nitroglycol	—	—	—	—	—	—	—	—	A ²

COMPOSES NITRES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Acide picrique : 2-4-6 trinitrophénol	NR ²	B ²	B ²	—	—	NR ²	NR ²	—	—
Nitrobenzène	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	E ²	NR ²	E ²	NR ²	E ²
Nitropropane / 2-chloro-2-nitropropane	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	NR ²	E ²	—	—
Nitrotoluène	NR ^{2,3}	NR ² /E ³	NR ^{2,3}	E ²	—	NR ^{2,3}	—	—	—
2-4dinitrotoluène	NR ^{2,3}	NR ² /B ³	NR ^{2,3}	—	—	NR ^{2,3}	—	—	—
DNOC (dinitro-o-crésol)	NR ³	E ³	E ³	—	—	NR ³	—	—	—
Ethylèneimine	—	—	NR ²	E ²	—	—	—	—	—

HYDRAZINES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Hydrazine	B ²	E ²	E ²	E ²	NR ²	E ²	NR ²	—	A ²
Méthylhydrazine	—	NR ²	—	B ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	—
1-1 diméthylhydrazine	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	—

SOLVANTS SOUFRES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Sulfure de carbone	NR ²	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	NR ^{2,3}	B*	NR ²	E ²
DMSO (diméthylsulfoxyde)	NR ² /B ³	NR ^{2,3*}	E ^{2,3}	E ²	NR ²	NR ^{2,3}	NR ²	B ³	E ²

ISOCYANATES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Méthylisocyanate	NR ²	E ²	NR ²	—					
Toluène 2-4 diisocyanate	NR ²	E ²	NR ²	E ²	E ²	E ²	E ²	NR ²	E ²
Isophorone diisocyanate	B ²	E ²	NR ²	E ²	E ²	—	E ²	—	—
Méthylène bisphényl-4,4-diisocyanate	—	—	—	—	—	—	—	—	E ²

AUTRES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Malathion 30-70%	—	—	—	—	—	—	—	—	A ²
Guthion	B ²	E ²	E ²	—	—	B ²	—	—	—
Parathion (éthylparathion 30-70%)	NR ²	—	—	—	—	—	—	—	—
Méthyl parathion	NR ²	—	—	—	—	—	—	NR ²	—
Tricrésylphosphate	NR ²	A ²	A ²	E ²	E ²	E ²	E ²	—	—
Carbaryl	A ²	A ²	A ²	—	—	A ²	—	—	—
Nicotine	—	—	—	—	—	—	—	—	A ²
Cyanures d'hydrogène	—	—	—	B ^{*2}	—	NR ²	—	B ²	A ²

ACIDES INORGANIQUES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Acide chromique 30-70%	NR ²	A ²	NR ²	E ²	E ²	A ²	NR ²	—	A ²
Acide hydrochlorique <30 %	E ²	A ²	E ²	E ²	A ²	A ²	NR ²	—	A ²
Acide hydrochlorique 37 %	A ²	A ²	A ²	E ²	A ²	A ²	NR ²	B ²	A ²
Acide hydrofluorique 30-70 %	B ²	NR ²	B ²	A ²	—	NR ² / B	NR ²	B ²	B ²
Acide nitrique >70%	—	NR ²	—	—	—	B ²	NR ²	—	B ²
Acide nitrique 30-70 %	NR ²	NR ²	A ²	E ²	B ²	B ²	NR ²	A ²	A ²
Acide nitrique <30%	E ²	E ²	E ²	E ²	—	E ²	NR ²	A ²	A ²
Acide phosphorique >70%	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	NR ²	E ²	A ²
Acide sulfurique >70 %	NR ²	NR ²	B ²	E ²	B ²	B ²	NR ²	E ²	E ²
Acide sulfurique 30-70 %	NR ² /E ²	B ²	NR ² /E ²	E ²	—	E ²	NR ²	E ²	A ²
Acide sulfurique < 30%	E ²	—	E ²	E ²	E ²	E ²	NR ²	E ²	A ²

ACIDES ORGANIQUES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Acide acétique	B ²	NR ²	A ²	E ²	E ²	B ²	NR ²	NR ²	A ²
Acide acrylique	NR ²	B ²	B ²	E ²	A ²	NR ²	NR ²	NR ²	A ²
Acide chloroacétique	—	NR ²	E ²	E ²	E ²	NR ²	NR ²	E ²	—
Acide citrique 30-70%	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	NR ²	A ²	—
Acide formique	B ²	B ²	A ²	E ²	B ²	A ²	NR ²	NR ²	B ²
Acide lactique	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	A ²	B ²	—	—
Acide oleique	NR ²	E ²	B ²	E ²	E ²	B ²	B ²	—	—
Acide oxalique	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	NR ²	—	—
Acide métacrylique	NR ²	NR ²	NR ²	E ²	E ²	NR ²	NR ²	—	E ²
Acide trichloracétique	—	E ²	—	—	—	—	—	B ²	—

BASES	Latex	Nitrile	Néoprène	Butyle	Viton	Vinyle	PVA	PE	4H
Acétate d'ammonium, carbonate	E ²	E ²	E ²	—	—	—	—	—	—
Hydroxyde d'ammonium 30-70%	NR ²	A ²	A ²	E ²	—	B ²	NR ²	NR ²	B ²
Hydroxyde d'ammonium 30%	B ²	E ²	E ²	E ²	B ²	A ²	NR ²	NR ²	—
Fluorure d'ammonium 30-70%	A ²	A ²	A ²	—	—	A ²	NR ²	—	A ²
Iodure de potassium	E ²	E ²	E ²	—	—	—	—	—	—
Hydroxyde de potassium	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	NR ²	—	A ²
Carbonate de soude / chlorure de sodium	E ²	E ²	E ²	—	—	—	—	—	—
Fluorure de sodium	E ²	E ²	E ²	—	—	E ²	—	—	—
Soude caustique >70%	—	—	E ²	—	—	E ²	—	—	—
Soude caustique 30-70%	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	E ²	NR ²	E ²	E ²

ANNEXE 7

Liste des fabricants de gants de protection chimique

ANSELL EDMONT, 9, chaussée Jules César, 95523 Cergy-Pontoise

COMASEC, 6-10 quai de Seine, 93204 Saint-Denis

GANDYDES, Avenue Jean Jaurès, 15210 Ydes

MAPA, 59, rue Marius Autan, B.P. 158, 92305 Levallois-Perret

MATISEC, B.P. 26, 38080 Saint Alban de Roche

PIERCAN, 11 rue Charbonnel, 75013 Paris

SAFETY, DK-2800 Lyndby, Danemark

VENITEX, Z.I. Le Val - 29-31 rue Ferdinand de Lesseps - 91420 Morangis

Liste des fabricants de crèmes barrières

DEB, 14 avenue du général Leclerc, B.P. 16-45120 Chalette Sur Loing

LAPHI, 247 bis rue des Pyrénées, 75020 Paris

NEODERMA, Les Estoublans, B.P. 2034, 13845 Vitrolles Cedex

PRODENE KLINT, 2 rue Denis Papin, 77290 Mitry Morly

SORIFA, 2 place de l'Homme de fer , 67000

STOCKHAUSEN, Zone portuaire de Nogent sur Oise, 60100 Creil

TABLE DES MATIERES

VIII. TABLES DES MATIERES

I. INTRODUCTION	2
II. EXPOSITION CUTANEE AUX PRODUITS CHIMIQUES : EVALUATION ET REPERCUSSION SUR LA SANTE	3
II.1 LA PEAU	3
II.1.1 Histologie de la peau	3
II.1.2 Rôles et fonctions du tissu cutané	5
II.2 L'ABSORPTION CUTANÉE	7
II.2.1 Pénétration cutanée des substances	9
II.2.2 Stockage des substances chimiques	16
II.2.3 Biotransformation	16
II.2.4 Résorption	18
II.3 METHODES DE MESURES DE L'ABSORPTION CUTANEE	20
II.3.1 Modèle mathématique : estimation par le calcul de l'absorption cutanée selon la loi de Fick	20
II.3.2 Méthodes de mesures expérimentales	21
II.3.3 Méthodes utilisées en pratique chez l'homme	24
II.3.4 Flux de pénétration percutanée pour quelques solvants	28
II.4 TOXICITÉ DES PRODUITS CHIMIQUES APRÈS EXPOSITION CUTANÉE	31
II.4.1 Effets locaux et régionaux	31
II.4.2 Effets systémiques	45
III. COMMENT PROTEGER SA PEAU	51
III.1 RESPECT DE RÉGLES GÉNÉRALES	51
III.2 LES GANTS DE PROTECTION	52
III.2.1 Définition du gant de protection	52
III.2.2 Réglementation et Normalisation	52
III.2.3 Différents types de gants de protection chimique	62
III.2.4 Effets secondaires des gants de protection	74

III.2.5	<i>Comment choisir un gant de protection</i>	77
III.2.6	<i>Règles générales d'utilisation des gants de protection</i>	86
III.2.7	<i>Conclusion</i>	87
III.3	CREMES BARRIERES ET GANTS LIQUIDES	88
III.3.1	<i>Crèmes barrières</i>	88
III.3.2	<i>Les gants liquides</i>	91
IV.	APPLICATION A HUIT PROFESSIONS	92
IV.1	COIFFEURS	92
IV.1.1	<i>Cas clinique</i>	92
IV.1.2	<i>Activité professionnelle des coiffeurs</i>	93
IV.1.3	<i>Propositions</i>	95
IV.2	AGENTS D'ENTRETIEN	99
IV.2.1	<i>Cas clinique</i>	99
IV.2.2	<i>Activité professionnelle des agents de nettoyage</i>	99
IV.2.3	<i>Propositions</i>	102
IV.3	AGENTS DES ESPACES VERTS, HORTICULTEURS, JARDINIERS	105
IV.3.1	<i>Cas clinique</i>	105
IV.3.2	<i>Activité professionnelle des agents des espaces verts</i>	105
IV.3.3	<i>Propositions</i>	109
IV.4	IMPRIMERIE OFFSET	113
IV.4.1	<i>Cas clinique</i>	113
IV.4.2	<i>Activité professionnelle de l'imprimeur offset</i>	113
IV.4.3	<i>Propositions</i>	117
IV.5	LES PRESSINGS	119
IV.5.1	<i>Cas clinique</i>	119
IV.5.2	<i>Activité professionnelle des employés de pressing</i>	120
IV.5.3	<i>Propositions</i>	123
IV.6	PEINTRES EN CARROSSERIE	125
IV.6.1	<i>Cas clinique</i>	125
IV.6.2	<i>Activité professionnelle des peintres en carrosserie</i>	125
IV.6.3	<i>Propositions</i>	129

IV.7 MÉCANICIEN AUTOMOBILE	132
IV.7.1 <i>Cas clinique</i>	132
IV.7.2 <i>Activité professionnelle de mécanicien automobile</i>	132
IV.7.3 <i>Propositions</i>	136
IV.8 PEINTRE EN BÂTIMENT	140
IV.8.1 <i>Cas clinique</i>	140
IV.8.2 <i>Activité professionnelle de peintre en bâtiment</i>	140
IV.8.3 <i>Propositions</i>	143
V. CONCLUSION	147
VI. BIBLIOGRAPHIE.....	149
VII. ANNEXES.....	157



SERMENT D'HIPPOCRATE

Qui diis memorem laudes, repetamque fideles
 Ingenij doctes, Hippocratisque decus.
 Democriti auditor Phœbea, ô, Coc propago,
 Certius an quis te tradidit artis opes ?

En présence des Maîtres de cette Faculté, de mes chers condisciples et devant l'effigie d'HIPPOCRATE,

Je promets et je jure d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la Médecine.

Je donnerai mes soins gratuitement à l'indigent et n'exigerai jamais un salaire au dessus de mon travail. Je ne participerai à aucun partage clandestin d'honoraires.

Admis dans l'intimité des maisons, mes yeux n'y verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs, ni à favoriser le crime.

Je ne permettrai pas que des considérations de religion, de nation, de race, de parti ou de classe sociale viennent s'interposer entre mon devoir et mon patient.

Je garderai le respect absolu de la vie humaine.

Même sous la menace, je n'admettrai pas de faire usage de mes connaissances médicales contre les lois de l'humanité.

Respectueux et reconnaissant envers mes Maîtres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

