



ÉCOLE DES HAUTES ÉTUDES EN SANTÉ PUBLIQUE

Intervention de secours à personnes dans une situation d'incendie de matériels composites militaires (véhicules, aéronefs...)

Projet d'évaluation des risques sanitaires

BOUSQUET Mathilde, FAURE Morgane, JULIEN Myriam, TOLLEC Laurine

Promotion Ingénieur Génie Sanitaire 2010-2011

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord Jean-Ulrich Mullot, pharmacien spécialisé en évaluation des risques sanitaires du Service de Santé des Armées, pour nous avoir proposé de travailler sur ce sujet novateur, pour avoir toujours répondu et re-répondu à nos multiples questions sept jours sur sept, pour nous avoir guidé et épaulé tout au long de ce projet.

Nous tenons à remercier également Philippe Glorennec, Olivier Blanchard et Nathalie Bonvallot, enseignants-chercheurs au Département Santé Environnement Travail de l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique pour leurs enseignements en évaluation des risques, l'encadrement et le temps qu'ils nous ont consacré tout au long de cette étude.

TABLE DES FIGURES

Figure 1: Les différents types de renforts	2
Figure 2: Les différentes matrices	2
Figure 3: Part des composites dans la masse de différents véhicules militaires	3
Figure 4: Diagramme de combustion des polymères	4
Figure 5: Sous-produits de dégradation produits lors de la combustion d'un aéronef	5
Figure 6 : Trois types de fibres d'aramides	10
Figure 7 : Structure chimique du PPD-T	11
Figure 8 : Evolution de la demande mondiale en fibres de carbones	21
Figure 9: comparaison du diamètre original des fibres avec celui des fibres émises.	29
Figure 10: Formule chimique du PTFE	32
Figure 12: Diagramme de consommation mondiale des fluoropolymères	33
Figure 13: Produits issus de la réaction du PFIB et du phosgène avec le 2-aminothiophénol (ATP), le 3, 4-dimercaptotoluène (DMT) et le 2-hydroxyméthylpiperidine (HMP).....	51

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Quantités de gaz émises en milligrammes par gramme de Kevlar® brûlé	12
Tableau 2 : PAC disponibles pour le dioxyde de carbone, valeurs révisées en 2003.....	14
Tableau 3 : PAC disponibles pour le monoxyde de carbone, valeurs révisées en 2005	15
Tableau 4 : AEGL disponibles pour le monoxyde de carbone	15
Tableau 5 : PAC disponibles pour l'acétylène, valeurs révisées en 2004	15
Tableau 6 : PAC disponibles pour le dioxyde d'azote, valeurs révisées en 2002.	16
Tableau 7 : AEGL disponibles pour le dioxyde d'azote.	16
Tableau 8 : PAC disponibles pour le cyanure d'hydrogène, valeurs révisées en 2001	17
Tableau 9 : AEGL disponibles pour le cyanure d'hydrogène	17
Tableau 10 : VTR disponibles pour l'ammoniac	18
Tableau 11 : PAC disponibles pour l'ammoniac, valeurs révisées en 2009.....	18
Tableau 12 : AEGL disponibles pour l'ammoniac	18
Tableau 13 : PAC disponibles pour le chlorure d'hydrogène, valeurs révisées en 200.....	19
Tableau 14 : AEGL disponibles pour le chlorure d'hydrogène.	19
Tableau 15 : PAC disponibles pour le dioxyde de soufre, valeurs révisées en 2001	20
Tableau 16 : AEGL disponibles pour le dioxyde de soufre	20
Tableau 17 : Identification et quantification approximative des composés majoritaires retrouvés dans la « suie »	22
Tableau 18 : Concentration approximative dans la vapeur	22
Tableau 19 : Valeurs de PAC pour le fluoranthène	23
Tableau 20 : Valeurs de PAC pour l'anthracène	23
Tableau 21 : Valeurs de PAC pour de dibenzofurane.....	23
Tableau 22 : Valeurs de PAC pour la quinoline	24
Tableau 23 : VTR disponible pour l'aniline	24
Tableau 24 : Valeurs d'AEGL disponibles pour l'aniline.	24
Tableau 25 : Valeurs de PAC pour l'aniline.....	25
Tableau 26 : Valeurs de VTR disponibles pour le phénol.	25
Tableau 27 : AEGL disponibles pour le phénol	26
Tableau 28 : Valeurs de PAC pour le phénol	26
Tableau 29 : Valeurs de PAC pour de diphényléther.....	26
Tableau 30: Récapitulatif de quelques résultats concernant l'exposition d'animaux aux fibres de carbone.....	28
Tableau 31 : Valeurs de PAC pour les crésols.....	30
Tableau 32 : Valeurs d'AEGL pour le biphenyl.....	31
Tableau 33 : Valeurs de PAC pour le biphenyl.	31

Tableau 34 : Secteurs d'utilisation du PTFE.....	32
Tableau 35: Liste des principaux produits de dégradation du PTFE à différentes températures extraits de la littérature.....	34
Tableau 36: Tableau récapitulatif des AEGL du COF2.....	36
Tableau 37: Tableau récapitulatif des AEGL de l'HF.....	37
Tableau 38: Tableau récapitulatif des AEGL du TFE.....	38
Tableau 39: Tableau récapitulatif des AEGL de l'HFP.....	39
Tableau 40 : Tableau récapitulatif des AEGL du PFIB.....	40
Tableau 41 : Hiérarchisation des polluants issus de la combustion du Kevlar® selon les AEGL2.....	42
Tableau 42 : Hiérarchisation des polluants issus de la combustion du Kevlar® selon les PAC243.....	43
Tableau 43 : Hiérarchisation pour les polluants retrouvés sur les fibres.....	44
Tableau 44 : Hiérarchisation pour les polluants retrouvés dans la vapeur.....	44
Tableau 45 : Synthèse des informations disponibles pour la hiérarchisation.....	47

TABLE DES ABREVIATIONS

AEGL:	Acute Exposure Guideline Level
AFSSET:	Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail
AIHA:	American Industrial Hygiene Association
APFO:	Acide Perfluorooctanoïque
ATP:	2-Aminothiophenol
ATSDR:	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CA:	Chiffre d'Affaires
CAS:	Chemical Abstract Service
CG:	Chromatographie Gazeuse
CIRC:	Centre International de Recherche sur le Cancer
CL50:	Concentration Létale 50%
CMC:	Composite à Matrice Céramique
CMM:	Composite à Matrice Métallique
CMO:	Composite à Matrice Organique
CRAM:	Caisse Régionale d'Assurance Maladie
CSST:	Commission québécoise de la sécurité et la santé au travail
D:	Diamètre
Da:	Diamètre aérodynamique
DMT:	3,4-Dimercaptotoluène
EHSs:	Extremely Hazardous Substances
EMI SIG:	Emergency Management Issues Special Interest Group
EQRS:	Evaluation Quantitative des risques sanitaires
ERPG:	Emergency Response Planning Guideline
FC:	Fluorocarbons
FID:	Flame Ionization Detector
GC:	Gas Chromatography
GC-MS:	chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse
HAP:	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HFP :	Hexafluoropropylène
HMP:	2-Hydroxyméthylpiperidine
HPLC:	High Performance Liquid Chromatography
IARC:	International Agency for Research on Cancer
INERIS:	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRS:	Institut National de Recherche et de Sécurité
L:	Longueur
LASEM:	Laboratoire d'Analyses, de Surveillance et d'Expertise de la Marine
LC 50:	Létal Concentration 50%
MOCP:	Microscope Optique à Contraste de Phase
MRL:	Minimal Risk Levels
NASA:	National Aeronautics and Space Administration
NILU:	Norwegian Institute for Air Research

NIOSH:	National Institute for Occupational Safety and Health
NO ₂ :	Dioxyde d'azote
NO _x :	Oxydes d'azote
NPD:	Nitrogen Phosphorus Detector
NR:	Not Recommended
OEHHA:	Office of Environmental Health Hazard Assessment
OMS:	Organisation Mondiale de la Santé
PAC:	Protective Action Criteria
PAN:	Polyacrylonitrile
PCDF:	Polychlorinated Dibenzofurans
PFC:	Perfluorocarbones
PFC-116:	Hexafluoroéthane C ₂ F ₆
PFC-14:	Tétrafluorure de carbone CF ₄
PFCA:	Perfluorinated Carboxylic Acid
PFIB:	Perfluoroisobutylène
PFOA:	PerFluortooctanoïque
PPD-T:	Poly(p-phénylènetéréphtalamide)
pTCA:	provisory Tolerable Concentration in Air
PTFE:	Polytétrafluoroéthylène
REL:	Recommended Exposure Limit
RfC:	Reference Concentration
RIVM:	National Institute for Public Health and the Environment
SCAPA:	Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions
SIM:	Selective Ion Monitoring
TEEL:	Temporary Emergency Exposure Limit
TFA:	Acide trifluoroacétique
TFE:	Tétrafluoroéthylène
US EPA:	US Environmental Protection Agency
UV:	Ultraviolet
VLEP:	Valeur Limite d'Exposition Professionnelle
VTR:	Valeur Toxicologique de Référence

Formules chimiques

C ₂ H ₂	Acétylène
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
COF ₂	Fluorure de carbonyle
(CF ₃) ₂ C=CF ₂	Perfluoroisobutylène
CF ₄	Tétrafluorométhane
C ₂ F ₄	Tétrafluoroéthylène
C ₂ F ₆	Hexafluoroéthane
C ₃ F ₆	Hexafluoropropylène
-COOH	Groupe carboxyle
HF	Acide fluorhydrique
HCl	Chlorure d'Hydrogène

HCN	Cyanure d'hydrogène
N ₂ O	Protoxyde d'azote
NH ₃	Ammoniac
NO ₂	Dioxyde d'azote
-OH	Groupe hydroxyle
SO ₂	Dioxyde de soufre

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

TABLE DES FIGURES

TABLE DES TABLEAUX

TABLE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION

1. Les matériaux composites : Sources et comportement au feu	2
1.1 Généralités.....	2
1.2 Les matériaux composites dans l'armée	3
1.3 Dégradation thermique des matériaux composites.....	4
2. Démarche adoptée par le groupe de travail.....	5
2.1 Méthodologie.....	5
2.2 Valeurs guides utilisées	6
2.2.1 Les VTR.....	7
2.2.2 Les AEGL	7
2.2.3 Les PAC	8
2.2.4 Différences principales entre AEGL, ERPG et TEEL	9
3. Etat des lieux de la bibliographie	9
3.1 Kevlar®.....	10
3.1.1 Définitions et utilisations	10
3.1.2 Comportement au feu	11
3.1.3 Caractéristiques et effets sanitaires des substances de combustion	13
3.2 Fibres de carbone/résine	20
3.2.1 Définition et utilisations	20
3.2.2 Comportement au feu	21
3.2.3 Caractéristiques et effets sanitaires des substances de combustion.....	22
3.3 PTFE	32
3.3.1 Définition et utilisations	32
3.3.2 Comportement au feu	33
3.3.3 Caractéristiques et effets sanitaires des substances de combustion.....	35

4. Hiérarchisation des polluants	42
4.1 Kevlar®.....	42
4.2 Fibres de carbone	43
4.3 PTFE	46
4.4 Synthèse de la hiérarchisation	48
5. Métrologie	49
5.1 Métrologie des polluants prioritaires « facilement » mesurables	49
5.2 Métrologie du PFIB.....	50
6. Discussion	52

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

RESUME

INTRODUCTION

- **Contexte de l'étude**

Les professionnels travaillant pour le Ministère de la Défense font souvent partie des premières personnes à intervenir en cas d'accidents ou de catastrophes, comme des naufrages ou crashes d'avions. Au cours de ces interventions, ces primo-intervenants sont exposés à des substances chimiques potentiellement dangereuses. Le LASEM (Laboratoire d'analyses, de surveillance et d'expertise de la Marine) de Toulon s'interroge sur les mesures à mettre en place afin de minimiser les risques sanitaires encourus par les primo-intervenants du Ministère de la Défense au cours de ces situations d'urgence. M. Jean-Ulrich Mullot, pharmacien spécialisé en évaluation des risques sanitaires liés aux substances chimiques et chef du laboratoire de Chimie Analytique de Toulon, a proposé de faire travailler plusieurs groupes d'élèves de la formation Ingénieur du Génie Sanitaire sur cinq situations accidentelles au cours desquelles les équipes militaires sont amenées à intervenir.

Notre travail a porté sur l'intervention dans une situation d'incendie de matériaux composites contenus dans des véhicules de type aéronefs (avions, hélicoptères) et de véhicules militaires terrestres (hummers, 4x4).

Les militaires de par leurs activités sont des personnes susceptibles d'inhaler des substances toxiques. En effet, depuis des siècles, des gaz toxiques sont utilisés en tant qu'arme de guerre. Nous pouvons citer le phosgène, utilisé pendant la première guerre mondiale. Le danger de l'exposition à des composés toxiques dans le corps militaire est donc une préoccupation forte. [80] En ce qui nous concerne, des primo-intervenants ont déjà été confrontés à la situation d'étude en 2007, lors du crash d'un Rafale en Corrèze. [82] Suite à cet incendie, la combustion des fibres de carbone constituant le revêtement extérieur du Rafale a entraîné la formation de particules de carbone en suspension, qui ont été inhalées par les gendarmes et les personnes se situant à proximité de la zone d'impact. Les gendarmes ont ressenti des désagréments tels que des irritations de la gorge et des yeux. Ils se sont plaints de ne pas avoir été informés de la procédure à adopter en cas de crash d'avion suivi d'incendie de fibres de carbone, ni de la nature et de la quantité des polluants auxquels ils ont été exposés. Ce cas concret illustre parfaitement l'intérêt de l'étude des risques sanitaires encourus en situation d'incendie de matériaux composites contenus dans un véhicule militaire.

- **Objectif**

L'objectif de cette étude est donc de tenter de rassembler l'ensemble des données existantes pour une meilleure compréhension de l'exposition des primo-intervenants en situation d'incendie de véhicules militaires. Une démarche d'évaluation quantitative des risques sanitaires peut donc être envisagée. Les étapes de l'EQRS vont servir de trame à la réalisation de l'étude cependant nous pouvons d'ores et déjà envisager que celles-ci pourront être incomplètes en raison de la spécificité du cas. Cette étude sera donc un travail préliminaire à une future évaluation quantitative de risques sanitaires car elle identifiera les polluants majeurs émis auxquels les primo-intervenants sont susceptibles d'être exposés. De plus, des moyens métrologiques adaptés aux contraintes des primo-intervenants seront préconisés afin de connaître les concentrations réelles émises sur le terrain.

1. Les matériaux composites : Sources et comportement au feu

1.1 Généralités

Le matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion). Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Ce phénomène, qui permet d'améliorer la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité à un effort, etc.), explique la consommation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels. [135]

Un matériau composite est constitué de deux parties : un renfort et une matrice. L'ossature appelée renfort assure la tenue mécanique, il en existe différentes sortes selon les propriétés souhaitées comme l'indique le schéma suivant.

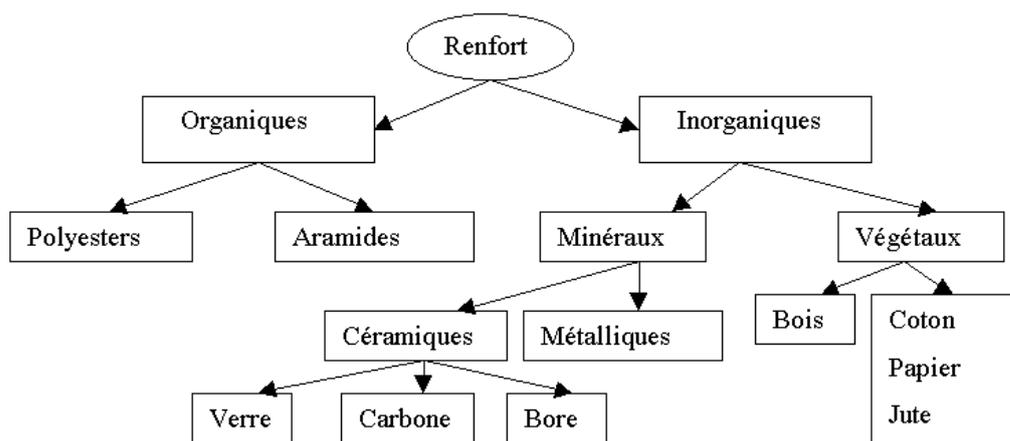


Figure 1: Les différents types de renforts [145]

La protection appelée matrice est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) et elle assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort. Comme pour les renforts, différentes matrices sont utilisées :

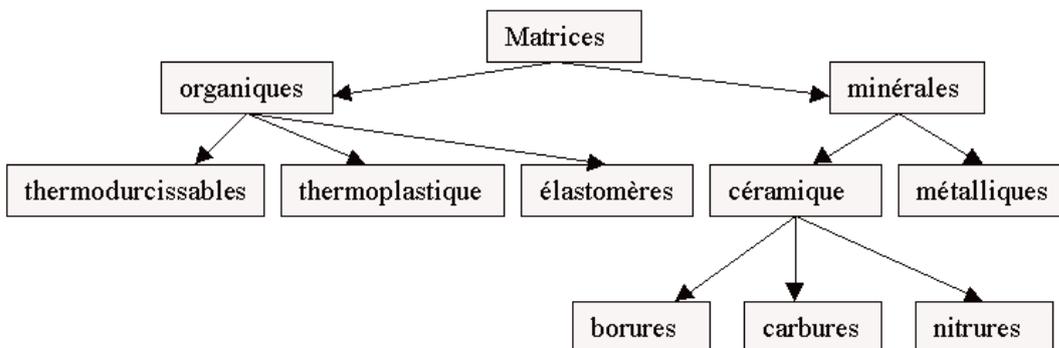


Figure 2: Les différentes matrices [145]

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle (notre cas),
- les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins céramique),
- les composites à matrices métalliques (CMM).

1.2 Les matériaux composites dans l'armée

Les matériaux composites sont en permanence à l'étude pour en améliorer les propriétés. Une part de plus en plus importante, encore appelés matériaux composites avancés est intégrée aux constructions militaires. A l'heure actuelle, il est estimé que 20 à 40% des véhicules militaires en sont composés et cette proportion ne cesse d'augmenter, notamment pour les aéronefs, comme le montre la figure ci-dessous.

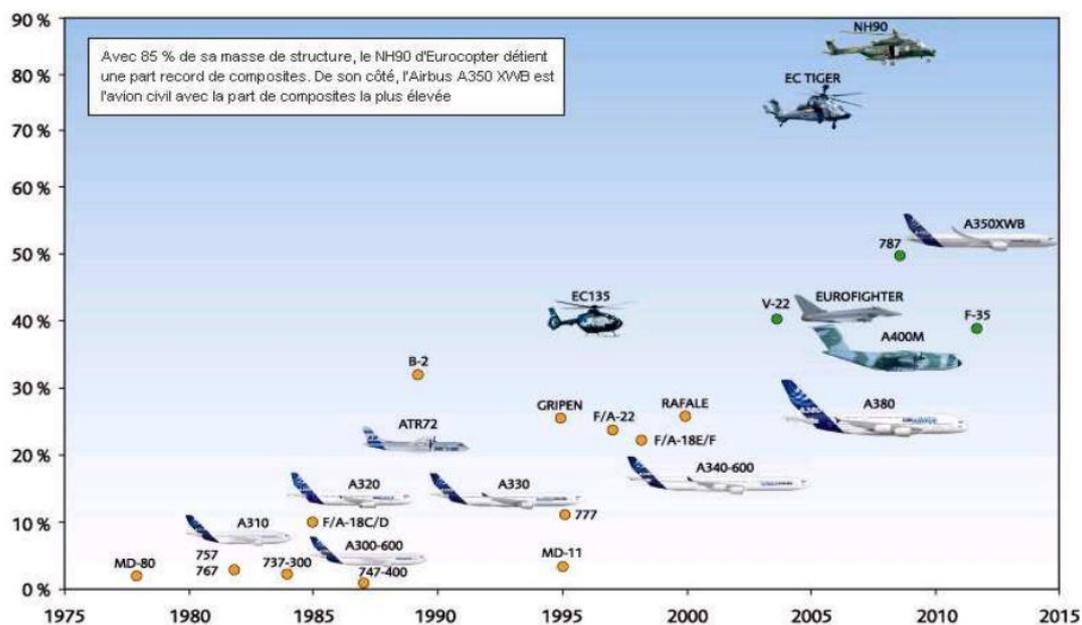


Figure 3: Part des composites dans la masse de différents véhicules militaires [1]

Les matériaux composites sont largement utilisés comme pièces structurales. Ils apportent à leurs utilisateurs de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté des formes, excellente tenue au choc. Ces avantages leur ont ouvert des marchés importants, en particulier dans l'aéronautique et la marine. [15]

Cependant, devant la multitude de matériaux composites, pour la faisabilité de l'étude nous avons sélectionné trois familles de matériaux présents dans les véhicules aéronautiques (avions, hélicoptères) et dans les véhicules militaires terrestres (4x4, hummers) :

- Les matériaux constitués d'un renfort en fibres de carbone et d'une protection en résine époxy : ils sont utilisés pour rendre les structures extérieures plus légères. Ils sont très souvent présents dans les avions et les hélicoptères, [135]
- les matériaux constitués d'un renfort en fibres d'aramide, comme le Kevlar® : ils sont présents dans les structures extérieures blindées. Ils sont très souvent utilisés dans le domaine de l'aéronautique, notamment dans les ailes des avions , [135]
- les matériaux constitués d'un renfort en polymères fluorés, comme le Téflon® (Polytétrafluoroéthylène). [135]

1.3 Dégradation thermique des matériaux composites

La combustion des matériaux composites est un processus complexe. Les données quantitatives des différentes étapes manquent cruellement. Cependant nous proposons de décrire qualitativement les 3 étapes principales :

- La pyrolyse est la montée en température en absence d'oxygène. L'évolution de la température au sein du matériau sera plus ou moins rapide selon l'intensité de la source de chaleur et, également, selon les propriétés du matériau, en particulier sa conductivité thermique, sa chaleur latente de fusion et d'évaporation et sa capacité thermique,
- la thermolyse se passe à partir d'une température critique à laquelle les liaisons fragiles des polymères commencent à se briser et forment d'autres substances chimiques,
- la combustion est une suite de réactions exothermiques de la substance inflammable (fuel) en présence d'oxygène. La composition des produits de cette dégradation dépend directement de la nature chimique du polymère et de la composition en oxygène du milieu. [15] [125]

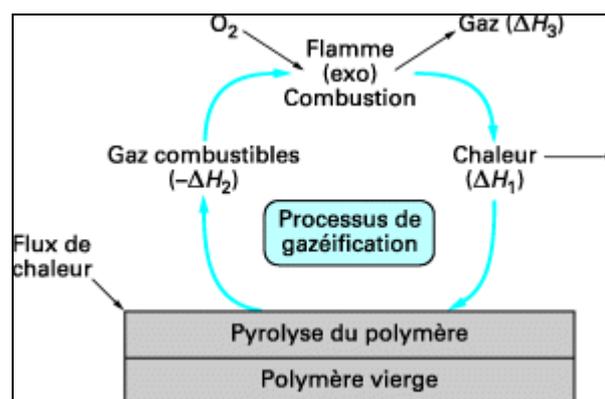


Figure 4: Diagramme de combustion des polymères

2. Démarche adoptée par le groupe de travail

2.1 Méthodologie

La démarche classique d'évaluation quantitative des risques nous a servi de fil directeur. Elle se compose de quatre étapes : l'identification des dangers, l'évaluation de la dose-réponse (choix des VTR), l'estimation des expositions, et la caractérisation des risques.

1^{ère} étape : identification des dangers

La première étape a consisté à identifier les principaux matériaux composites présents dans ces deux types de véhicules. Trois matériaux composites principaux ont été distingués : les matériaux en fibres de carbone, les matériaux type Téflon®, et les matériaux type Kevlar®.

Pour chacun de ces trois matériaux, une étude bibliographique a été réalisée afin de déterminer les caractéristiques de ces matériaux, leur tenue au feu, les principaux polluants issus de leur combustion ainsi que leurs effets sanitaires.

La figure suivante montre, de manière assez générale, les premières informations obtenues concernant la répartition des matériaux composites dans un avion ainsi que les principaux produits de dégradation pouvant être émis.

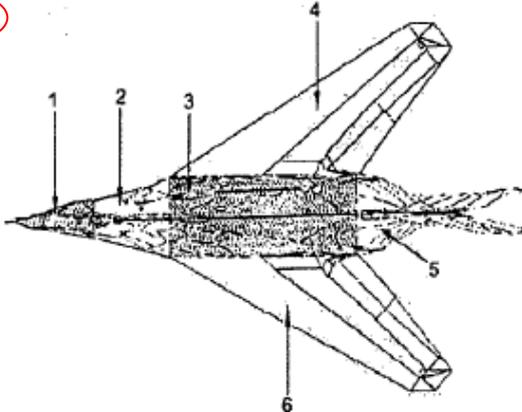
GENERAL MATERIAL	SPECIFIC MATERIAL	AREA USED ON AIRCRAFT	BYPRODUCT
Fabrics and fibers, natural and synthetic	Wool Kevlar Carbon fibers - epoxy coated Glass fibers - aramid, epoxy, teflon, and polyester coated Polyetherether ketone Polysulfide Cellulose	1,2,3,4,5,6 	Hydrogen cyanide Nitrogen oxides Sulfur oxides Carbon monoxide Carbon dioxide Polynuclear aromatic hydrocarbons Hydrochloric acid Hydrofluoric acid Phosgene Formaldehyde

Figure 5: Sous-produits de dégradation produits lors de la combustion d'un avion [144]

2^{ème} étape : évaluation de la relation dose-réponse / choix des VTR

Pour chaque polluant, les valeurs toxicologiques de référence ont été recherchées sur le site Furetox, qui regroupe les informations provenant de l'ATSDR, OEHHA, USEPA, SANTE CANADA, INERIS, RIVM et OMS. Les rapports de chaque organisme, si disponibles ont ensuite été étudiés pour comprendre la construction de ces valeurs ou les raisons de leur absence. En cas d'absence de ces valeurs toxicologiques de référence pour l'exposition par inhalation, nous nous sommes intéressées aux valeurs d'AEGL, ERPG ou PAC décrites ci-après.

3^{ème} étape : estimation des expositions

- Le scénario d'exposition choisi dans le cadre de notre Evaluation des Risques correspond à une exposition aiguë. D'une part la fréquence de ce type d'accident (crash d'avion...) reste relativement faible : une fréquence de 4 fois par an durant 8 heures est suggérée. D'autre part, la nature de nos produits étudiés est plutôt spécifique. La durée correspondante à 8 heures est corrélée avec la durée approximative d'une intervention en cas d'incendie.
- La zone d'étude sélectionnée est la zone autour de l'incendie du véhicule militaire (périmètre de sécurité mis en place par les forces de l'ordre).
- La voie d'exposition considérée est l'inhalation. En effet, la majorité des polluants sont des gaz en suspension et des particules fines qui sont inclus dans les fumées émises lors d'un incendie. La part attribuable à la voie cutanée semble donc négligeable par rapport à la voie respiratoire.
- Les populations exposées sont les primo-intervenants et le personnel accompagnateur, n'intervenant pas directement sur l'incendie.

4^{ème} étape : Hiérarchisation des polluants

La 4^{ème} étape classique de caractérisation des risques n'a pas pu être effectuée en raison de l'absence d'informations de quantification de l'exposition. Nous n'avons donc pas pu dérouler jusqu'au bout l'EQRS. Comme nous l'avons spécifié dans la partie objectif le but de cette étude est de rassembler les informations bibliographiques concernant les polluants ceci pour aider à mettre en place des moyens de mesure *in situ* pour quantifier l'exposition lors d'intervention. Une étape de hiérarchisation est donc indispensable car de manière réaliste les possibilités métrologiques nous contraignent à la sélection de 5 ou 6 polluants ou famille de polluants.

Dans cet objectif de hiérarchisation des substances, les valeurs quantitatives des polluants disponibles ont été pondérées par les valeurs guides toxicologiques. Etant donné que pour les substances concernées, il n'y a pas ou peu de VTR disponibles, et dans le but de comparer les ratios entre eux, les AEGL ont été utilisées en priorité, puis quand elles ne sont pas disponibles, les PAC ont été considérées. Le ratio obtenu n'a aucune valeur toxicologique, il permet uniquement de hiérarchiser les données les unes en fonction des autres, afin de prioriser les substances d'intérêt pour une future évaluation des risques. En aucun cas il ne pourra être utilisé pour quantifier les expositions.

Dans un souci d'harmonisation de la hiérarchisation, en l'absence d'AEGL 1, on prendra l'AEGL 2. L'AEGL à 8 heures d'exposition sera sélectionnée correspondant au scénario d'exposition retenu. En l'absence d'AEGL, on utilisera par ordre de priorité les PAC1, les PAC2 et les PAC3.

En cas de manque de données pour l'un ou l'autre des éléments du ratio, une priorisation qualitative est envisagée basée uniquement sur la criticité des valeurs guides et la toxicité relative des substances.

Une fois les polluants prioritaires identifiés nous discuterons des méthodes de prélèvement et d'analyses en tenant compte des contraintes propres aux activités des primo-intervenants.

2.2 Valeurs guides utilisées

Plusieurs valeurs guides ont été envisagées pour l'étape de hiérarchisation des polluants issus de la combustion des matériaux composites. Les VTR ont été recherchées en priorité. Quand les VTR

n'étaient pas disponibles, il a été nécessaire de se référer à d'autres valeurs guides comme les AEGL et les PAC.

2.2.1 Les VTR

La valeur toxicologique de référence (VTR) est un indice qui permet d'établir la relation entre la dose de polluant et la survenue d'un effet sanitaire nuisible. Ces VTR sont établies par différentes organisations de crédibilité variable. Le critère principal de choix d'une bonne VTR est la qualité de l'étude épidémiologique ou toxicologique qui a permis d'établir cette VTR. Il faut considérer plusieurs paramètres : le nombre d'individus ou d'espèces étudiés, le nombre et la variété des doses administrées, la durée de l'étude, les facteurs d'incertitude appliqués à la VTR. Les conditions de réalisation de l'étude doivent être les plus proches de celles envisagées dans l'évaluation de risque : on considèrera ici l'exposition aiguë par inhalation. Lorsque les VTR ne sont pas disponibles, il est nécessaire de se référer à d'autres valeurs guide de toxicologie comme les AEGL.

2.2.2 Les AEGL

Les AEGL (Acute Exposure Guideline Level(s)) ou Guide de seuils d'exposition aiguë, sont déterminés par l'US EPA et correspondent à des seuils limites d'exposition pour la population générale applicables pour des expositions en situations d'urgence de 10 minutes à 8 heures. Trois niveaux de seuils - AEGL1, AEGL2, AEGL3 - sont déterminés pour cinq durées d'exposition (10 et 30 minutes, 1, 4 et 8 heures), chacun correspondant à des niveaux différents de sévérité d'effets toxiques.

- L'AEGL1 correspond à la concentration d'une substance chimique dans l'air (exprimée en ppm ou mg/m³) au-dessus de laquelle la population générale, individus sensibles inclus, pourrait présenter des signes d'inconfort notable, d'irritation ou tout autre signe non-sensoriel et asymptomatique. Ces effets sont transitoires, non-invalidants et réversibles après cessation de l'exposition.
- L'AEGL2 correspond à la concentration d'une substance chimique dans l'air (exprimée en ppm ou mg/m³) au-dessus de laquelle des effets irréversibles, des effets nocifs sévères ou des effets adverses à long terme pourraient être observés au sein de la population générale, individus sensibles inclus.
- L'AEGL3 correspond à la concentration d'une substance chimique dans l'air (exprimée en ppm ou mg/m³) au-dessus de laquelle des effets potentiellement mortels ou des décès pourraient survenir au sein de la population générale, individus sensibles inclus. [169]

Les AEGL sont construites suivant un protocole clair établi par le National Research Council.

La première étape consiste à collecter l'intégralité des informations disponibles sur le produit chimique en question. Celles-ci rassemblent les propriétés physico-chimiques, les études toxicologiques *in vitro*, les études toxicologiques sur les animaux, les études épidémiologiques sur l'Homme, les cas d'accidents liés au produit chimique impliquant des Hommes. Les données toxicologiques sur l'Homme lorsqu'elles sont disponibles, sont prioritaires par rapport aux études sur

les rats. Les données concernant l'exposition par inhalation sont plus utiles pour l'établissement des AEGL car l'inhalation reste la voie majoritaire en ce qui concerne les substances chimiques en suspension. Cependant pour la plupart des polluants les données sur l'Homme manquent. Les résultats toxicologiques sur les animaux sont donc extrapolés.

2.2.3 Les PAC

Les PAC (Protective Action Criteria) utilisés dans le cadre de la planification d'urgence en cas d'émission de produits chimiques, sont basées sur les valeurs limites d'exposition suivantes :

- Les AEGL, publiées par l'US EPA,
- les ERPG (Emergency Response Planning Guideline), publiées par l'AIHA (American Industrial Hygiene Association),
- les TEEL (Temporary Emergency Exposure Limit) publiées par la SCAPA.

La base de données PAC contient des valeurs de limites d'exposition pour plus de 3200 produits chimiques. A l'origine, cette base de données était appelée « base de données TEEL » ; elle s'appelle maintenant « base de données PAC » pour souligner le fait qu'elle comprend aussi bien les AEGL et les ERPG que les TEEL.

Pour n'importe quel produit chimique, les valeurs de PAC sont déterminées à partir des valeurs de AEGL, ERPG, et TEEL, selon la hiérarchie suivante :

- Il faut utiliser les AEGL (valeur finales ou temporaires) si elles sont disponibles,
- si les AEGL ne sont pas disponibles, il faut utiliser les ERPG,
- si ni les AEGL, ni les ERPG ne sont disponibles, (comme c'est le cas pour la plupart des produits chimiques de la base de données PAC), il faut utiliser les TEEL.

La base de données PAC fournit quatre valeurs de référence différentes de PAC pour chaque produit chimique (PAC 0, 1, 2, et 3). Les quatre valeurs de référence présentent des valeurs seuils pour :

- 0 : aucun effet négatif sur la santé,
- 1 : niveau faible ; effet transitoire sur la santé,
- 2 : effets irréversibles ou graves sur la santé qui pourraient nuire à la capacité de prendre des mesures de protection,
- 3 : effets sur la santé mettant la vie en danger.

Seules les TEEL sont un niveau « 0 » ; donc la valeur PAC0 correspond toujours à la valeur TEEL-0.

[41]

2.2.4 Différences principales entre AEGL, ERPG et TEEL

Il existe des différences subtiles dans la définition des AEGL, des ERPG, et des TEEL et de grandes différences dans la manière avec laquelle elles ont été développées.

- Les AEGL s'appliquent à la « population générale, y compris les personnes sensibles ». En revanche, les ERPG et les TEEL s'appliquent à « presque tous les individus ».
- Les AEGL sont définis comme un niveau « au-dessus duquel » sont attendus certains effets sur la santé. Au contraire, les ERPG et les TEEL sont définis comme un niveau « en-dessous duquel » certains effets sur la santé ne sont pas attendus.
- Les ERPG se réfèrent à des durées d'exposition d'1 heure (avec des périodes plus courtes pour certains produits chimiques), tandis que les AEGL sont développés pour cinq périodes (10 minutes, 30 minutes, 4 heures, et 8 heures), et les TEEL sont recommandés pour une concentration moyenne pondérée sur une période de 15 minutes.

Les AEGL et les ERPG sont développées à l'appui d'une revue rigoureuse des sources principales d'informations toxicologiques, et les valeurs finalement attribuées à chaque produit chimique, sont examinées individuellement par les pairs. Les AEGL sont habituellement basées sur les résultats d'une seule étude clé. Les ERPG sont établies en privilégiant le poids de la preuve scientifique. Ces deux procédés sont laborieux et longs à mettre en œuvre.

Pour produire des valeurs limites plus rapidement tout en maintenant une qualité élevée, on utilise les TEEL qui découlent de sources de données secondaires utilisant un algorithme évalué par des pairs. Ces sources sont soit des limites d'exposition existantes et conçues pour empêcher la survenue d'effets néfastes sur la santé humaine, soit des limites d'exposition dérivées de paramètres de toxicité. Il est important de souligner que les TEEL sont temporaires ; ce sont des approximations de valeurs potentielles et elles sont susceptibles de varier à chaque fois qu'une nouvelle information plus pertinente est disponible.

3. Etat des lieux de la bibliographie

L'objectif de la revue bibliographique est d'inventorier d'une part l'ensemble des données internationales disponibles relatives aux matériaux composites présents dans les véhicules militaires, d'autre part les produits de dégradation issus de la combustion ou carbonisation des principaux matériaux composites retrouvés. Ceci afin d'évaluer les risques de ces produits en vu d'une meilleure gestion.

La compilation de ces données a permis d'orienter les travaux en fournissant les éléments de base pour l'identification des polluants pertinents en termes d'exposition des primo-intervenants, puis la hiérarchisation de ces polluants selon leurs intérêts sanitaires.

Cette revue bibliographique a été réalisée à partir de la littérature scientifique et à défaut d'information à partir de documents de vulgarisation.

3.1 Kevlar®

3.1.1 Définitions et utilisations

Le Kevlar® est un matériau fibreux développé et commercialisé par la société américaine DuPont depuis 1965. La société DuPont est une firme scientifique transnationale avec un chiffre d'affaires en 2008 de 28 milliards de dollars US. Depuis l'expiration dans les années 80 du brevet sur le Kevlar®, la société néerlandaise Azko a également développé une même fibre sous le nom de Twaron® qui est aujourd'hui commercialisée par la société Teijin.

Le Kevlar® a été utilisé initialement en remplacement de l'acier dans les pneus des voitures de courses [33] Puis il a permis d'améliorer la résistance de nombreux produits comme des câbles et des cordages et est aujourd'hui très utilisé pour la fabrication d'accessoires spécifiques de protection comme des gants anti-coupures ou des gilets pare-balles [31]. Il est également utilisé comme matériau léger, de blindage, résistant très bien à la chaleur dans la conception de véhicules militaires modernes de l'armée de terre de l'US army comme les RG 31 et 33, les M113, les Stryker, *etc.* [35] mais également en aéronautique, comme par exemple pour l'hélicoptère Tigre HAP français, composé à plus de 80% de matériaux composites dont le Kevlar® fait partie. [7]

Le Kevlar® est un composé de renfort organique obtenu de façon artificielle appartenant à la famille des fibres d'aramides. La cohésion entre ces fibres est assurée par une matrice d'élastomère.

Dans le commerce, il existe plusieurs types de fibres d'aramides. La fibre d'aramide est composée d'une chaîne de polyamides contenant au moins 85% de groupements amides reliés à deux cycles aromatiques. La différenciation entre les types de fibres s'effectue notamment par la position des groupements fonctionnels sur les noyaux aromatiques. Seront donc obtenues des para-aramides, des méta-aramides ou des copolymères de para-aramide (Figure 1). Le Kevlar®, connu également sous le nom de poly-para-phénylène téréphtalamide (PPD-T), appartient à la catégorie des para-aramides. [68] Différents types de Kevlar® existent et diffèrent selon leur densité, leur module d'élasticité, leur résistance à la traction et leur allongement à la rupture. [34]

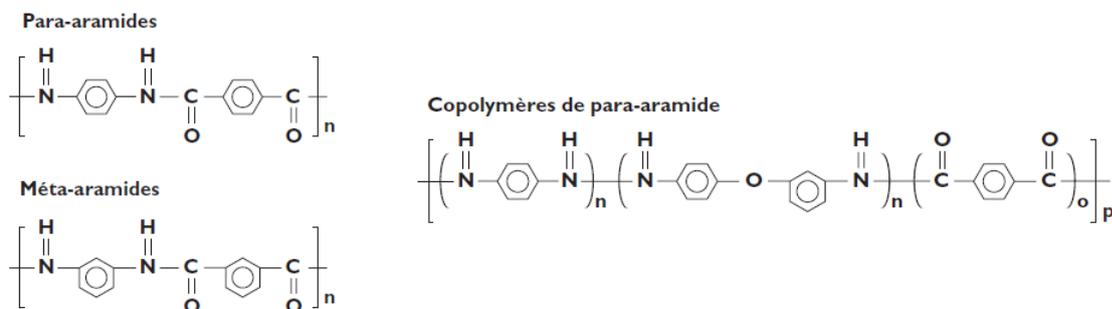


Figure 6 : Trois types de fibres d'aramides

Le PPD-T (Figure 2) possède un réseau de liaisons hydrogènes entre les chaînes polymères et du fait de la présence du groupe phényle dans la molécule, il n'y a pas de libre rotation autour de la

liaison carbone-azote. Ainsi, les chaînes sont bien alignées, régulières et orientées c'est pourquoi le PPD-T est très cristallin. Ceci explique sa rigidité et sa résistance à la rupture. [102]

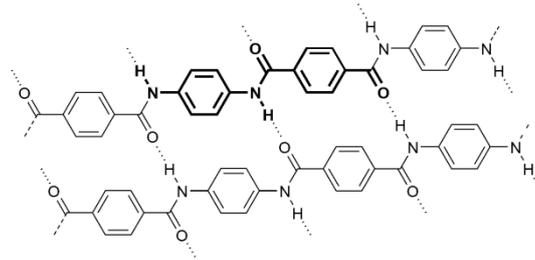


Figure 7 : Structure chimique du PPD-T

En général les fibres d'aramides ont un diamètre compris entre 12 et 15 μm . Les para-aramides comme le PPD-T peuvent également se séparer en fibrilles de diamètres inférieurs à 1 μm . Certaines données publiées par la société DuPont dans la fiche de sécurité spécifique du Kevlar® [62] indiquent que l'inhalation de quantités importantes de poussières fibreuses lors de la fabrication du produit, peut provoquer une inflammation temporaire de l'appareil respiratoire, accompagnée d'irritation et de toux. Le produit final lui, n'entraînerait aucune complication. De plus selon l'INRS, les fibres commercialisées de para-aramides ne libèrent spontanément que très peu de fibrilles, et ont une granulométrie trop élevée pour pénétrer dans le poumon profond [68]. Ainsi nous ne tiendrons pas compte de l'effet particulaire éventuel du Kevlar® dans la suite de cette étude.

3.1.2 Comportement au feu

De façon générale, les fibres d'aramides supportent des températures moyennes de 200°C, ne se rétractent pas à haute température, sont auto-extinguibles, ne fondent pas mais carbonisent. [68]

Selon le guide technique du Kevlar® rédigée par la société DuPont, le PPD-T ne fond pas et se décompose à des températures relativement élevées dans l'air comprises entre 427°C à 482°C lorsqu'il est testé avec une élévation de température de 10°C par minute. Cependant il est précisé que la température de décomposition varie avec le taux d'augmentation de la température et la durée de l'exposition. En effet, dans la fiche de sécurité proposée par cette même compagnie il est notifié que le Kevlar® commence à se décomposer à partir de températures comprises entre 177°C et 200°C. [32]

Lorsque la température augmente, le Kevlar® perd de ses propriétés. En effet, il ya une réduction de poids immédiate, correspondant à la perte d'eau puis le poids reste stable jusqu'à la décomposition (entre 427°C à 482°C dans l'air), où une perte de poids significative est observée. L'augmentation des températures réduit également la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des fils de Kevlar. Cependant, malgré une forte température, le Kevlar ne rétrécit pas. Le Kevlar a un très faible coefficient négatif de dilatation thermique dans le sens longitudinal. [34]

Les données qualitatives et quantitatives concernant la dégradation du PPD-T et ses réactions au feu sont quasi-inexistantes. En effet, quelle que soit la base de données utilisée (PubMed, Science Direct et Google Scholar), les recherches d'informations relatives au Kevlar®, aux fibres d'aramides,

ou au poly-para-phénylène téréphtalamide combiné aux mots « fires », « burns » ou « combustion » se sont avérées infructueuses. Seules des informations obtenues à l'aide du moteur de recherche Google ont permis d'obtenir quelques maigres données, pour la majorité issues qui plus est, de la compagnie DuPont elle-même.

Dans le guide technique publié par la société DuPont [34] il est indiqué que le Kevlar® est ignifuge mais peut parfois s'enflammer. Dans les conditions de laboratoire il a été prouvé qu'une fois la source de chaleur éloignée, la combustion du Kevlar s'arrête au bout de 12 secondes, cependant les poussières, elles, continuent de se consumer.

Afin de connaître les gaz émis par la combustion du Kevlar® et avoir une idée de leur quantification, en comparaison avec d'autres tissus fibreux, DuPont a réalisé une expérience. En effet, la société a placé un échantillon de Kevlar® dans un tube à quartz dans lequel de l'air est aspiré à un débit contrôlé et chauffé à l'extérieur par une lampe à gaz et oxygène. Les débits d'air et de chauffage varient pour donner une condition de mauvaise combustion, simulant le manque d'oxygène. Enfin les produits de combustion sont collectés dans un tube et analysés par infrarouges. Dans ces conditions uniquement, les gaz émis sont le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), le cyanure d'hydrogène (HCN), l'ammoniac (NH₃), l'acétylène (C₂H₂) et les oxydes d'azotes (NO_x). [34] Dans le texte accompagnant cette expérience il est noté que d'autres gaz toxiques peuvent être émis dans des conditions de combustion différentes.

En effet, selon la fiche de sécurité relative au Kevlar® rédigée par la société DuPont, il est précisé qu'en cas d'incendie du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂), du cyanure d'hydrogène (HCN), des oxydes d'azote (NO_x), du chlorure d'hydrogène, de l'oxyde de soufre et des hydrocarbures, sont émis, ces trois derniers composés n'étant pas cités ni quantifiés dans le guide technique [43] De plus, les hydrocarbures sont une famille de composés très variés de par leurs structures mais aussi et surtout de par leurs effets sur la santé. Là encore nous sommes face à un manque de précisions pour la suite.

Tableau 1 : Quantités de gaz émises en milligrammes par gramme de Kevlar® brûlé

	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	NO ₂	HCN	NH ₃
Quantité des produits de combustion en mg/g de Kevlar® brûlé	1,85	50,00	1,00	10,00	14,00	0,50

En remarque, il est important de noter que dans le guide technique et dans la fiche de sécurité, il est mentionné que les oxydes d'azote font partie des gaz émis. Cependant dans le tableau récapitulatif des quantités de gaz émises par gramme de Kevlar® brûlé, les gaz sont répertoriés par leur formule chimique. Dans celui-ci n'apparaît pas le NO_x, ni le NO₂ mais le N₂O c'est-à-dire le protoxyde d'azote. Après contact auprès de la société DuPont resté sans réponse, nous avons choisi de considérer d'après nos connaissances et la littérature qu'il semblait plus évident de retrouver des oxydes d'azote que du protoxyde d'azote lors d'une combustion. Nous avons donc considéré les données quantitatives comme émissions de dioxyde d'azote (NO₂) et non de protoxyde d'azote (N₂O). Malgré ces quelques

incohérences entre les données, nous continuerons à utiliser les informations fournies par la société DuPont faute de mieux.

3.1.3 Caractéristiques et effets sanitaires des substances de combustion

Etant donné que la liste des substances de dégradation thermique du Kevlar® est peu exhaustive, nous allons nous intéresser aux effets sanitaires des différentes substances provoqués par l'inhalation de celles-ci. Prioritairement nous allons nous intéresser aux effets sanitaires des expositions aiguës, cependant pour compléter l'information seront présentés rapidement les effets sanitaires faisant suite à une exposition chronique.

Le dioxyde de carbone (CO₂)

Le dioxyde de carbone est un gaz présent à l'état naturel dans l'atmosphère à raison de 0,03 à 0,06% en volume et peut se former naturellement lors de combustion. Le dioxyde de carbone pénètre et est éliminé librement par l'inhalation. Il diffuse librement à travers les alvéoles pulmonaires vers le sang. Une augmentation de la teneur en dioxyde de carbone artériel peut entraîner une acidose respiratoire. [106]

Les conséquences d'une intoxication aiguë au dioxyde de carbone sont dépendantes de la concentration dans l'air. En effet, les premières manifestations sont l'augmentation de l'amplitude respiratoire. Elles peuvent apparaître lors de l'inhalation d'une atmosphère contenant 2% de CO₂. A partir de 4%, la respiration peut devenir pénible chez certains sujets. A partir de 5% s'ajoutent des céphalées et des sensations de vertiges, ainsi que quelques effets cardiovasculaires. A partir de 10% s'ajoutent des troubles visuels, des tremblements, une hypersudation et une hypertension artérielle avec parfois perte de connaissance. Lorsque la concentration dans l'air avoisine les 20%, des troubles graves, rapides peuvent survenir entraînant des dépressions respiratoires, des convulsions, le coma voire la mort. Ces cas de morts accidentelles brutales sont liées à l'inhalation de fortes concentrations de CO₂ accumulé dans des lieux confinés ou lors de catastrophes environnementales. [91]

Les effets d'une exposition prolongée au CO₂ ont été étudiés pour évaluer la tolérance des sujets à des séjours en espaces confinés. Les données existantes sont issues d'expositions expérimentales réalisées sur des volontaires à des concentrations comprises entre 0,5 et 4% avec une pression partielle d'oxygène normale. Dans aucun des cas, des modifications des performances psychomotrices n'ont été mises en évidence. [91]

Il n'y a pas de données concernant un effet cancérigène ou reprotoxique lors d'expositions chroniques au dioxyde de carbone chez l'Homme. [71]

Aucune VTR ni AEGL n'est disponible pour le dioxyde de carbone sur les bases toxicologiques officielles (US EPA, OMS, ATSDR, INERIS). Cependant, des PAC à 1 heure d'exposition sont disponibles. Elles sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau2). Ces valeurs sont tirées d'un rapport dédié au dioxyde de carbone du NIOSH de 1976 selon l'étude réalisée par Calvin et Gazenko pour la NASA en 1975. [17]

Tableau 2 : PAC disponibles pour le dioxyde de carbone, valeurs révisées en 2003. [40]

	Temps d'exposition : 60 min
PAC 1 (ppm)	30 000
PAC 2 (ppm)	30 000
PAC 3 (ppm)	40 000

Le monoxyde de carbone (CO)

Les effets sur la santé associés à l'intoxication aiguë au monoxyde de carbone ont été largement documentés. Le monoxyde de carbone est un gaz non irritant et toxique. Une fois le monoxyde de carbone inhalé, il est rapidement et largement absorbé dans le sang et distribué dans tout le corps. [10] Il se lie préférentiellement à l'hémoglobine pour former la carboxyhémoglobine diminuant ainsi la capacité du sang à transporter l'oxygène. En effet, le monoxyde de carbone une fois absorbé par les poumons, traverse la membrane alvéolo-capillaire. 80 à 90% du monoxyde de carbone absorbé se fixe sur l'hémoglobine. L'affinité du monoxyde de carbone pour l'hémoglobine est 200 fois supérieure à celle de l'oxygène. Le monoxyde de carbone peut traverser également les membranes méningées et placentaires. [113]

Les effets sanitaires dû à une intoxication aiguë au CO se manifestent par des troubles de l'état général (nausées, vertiges, céphalées, fatigue) et rapidement par des altérations de la conscience. Des intoxications aiguës peuvent conduire à des troubles aggravés pouvant entraîner la perte de connaissance. Une carboxyhémoglobine supérieure à 60% entrainera un coma avec convulsion puis la mort si l'exposition est prolongée. A la suite d'une intoxication aiguë au monoxyde de carbone, il a été observé chez certaines personnes des séquelles neurologiques, des réductions des capacités intellectuelles, des troubles du comportement et des séquelles cardiaques graves. L'importance des séquelles semble en rapport avec la gravité et la durée d'intoxication, d'où l'importance d'agir de façon rapide et efficace (INRS, monoxyde de carbone, 2009).

Concernant les expositions chroniques, les effets sont généralement semblables à une exposition aiguë débutante pouvant entraîner des troubles ischémiques.

A ce jour, il n'existe pas de VTR pour le monoxyde de carbone. Cependant, l'OEHHA dans l'appendix D2 (1999) propose pour le monoxyde de carbone une REL (Recommended Exposure Limit) à 1 heure de 23mg/m^3 basée sur l'étude d'Aronow publiées en 1981 réalisée en double aveugle sur 15 patients. [111, 8]

Dans un souci d'harmonisation pour faciliter la hiérarchisation future, nous allons plutôt nous intéresser aux valeurs de PAC et d'AEGL disponibles. Elles sont présentées respectivement dans les tableaux 3 et 4 ci-dessous.

Tableau 3 : PAC disponibles pour le monoxyde de carbone, valeurs révisées en 2005. [40]

	Temps d'exposition : 60 min
PAC 1 (ppm)	83
PAC 2 (ppm)	83
PAC 3 (ppm)	33

Tableau 4 : AEGL disponibles pour le monoxyde de carbone. [165]

Temps d'exposition	10 min	30 min	60 min	4 heures	8 heures	Espèce utilisée et étude de référence
AEGL 1 (ppm)	NR	NR	NR	NR	NR	-
AEGL 2 (ppm)	420	150	83	33	27	Humains [3]
AEGL 3 (ppm)	1,7	600	330	150	130	Humains [104]

NR = Non renseigné du fait de données manquantes.

L'acétylène (C₂H₂)

L'acétylène est un gaz incolore, inodore et non irritant. Lors d'une exposition aiguë à l'acétylène pourront être observés à des degrés divers, des céphalées, des vertiges, des nausées, une incoordination motrice et éventuellement une perte de connaissance. Lors d'une exposition chronique, pourront être observés des cas d'asthénie, des céphalées, des douleurs gastriques ou bronchiques ou encore des états de somnolence. [105]

A ce jour il n'existe pas de VTR ni d'AEGL pour ce composé. Cependant il existe des valeurs de PAC regroupées dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : PAC disponibles pour l'acétylène, valeurs révisées en 2004. [40]

	Temps d'exposition : 60 min
PAC 1 (ppm)	2500
PAC 2 (ppm)	2500
PAC 3 (ppm)	6000

Le dioxyde d'azote (NO₂)

Plusieurs études d'exposition accidentelles humaines au dioxyde d'azote sont expliquées dans l'appendix D2 de l'OEHHA qui indique que l'exposition aiguë au NO₂ peut provoquer un œdème pulmonaire, une pneumonie, une bronchite et une bronchiolite oblitérante.[111] Une fois inhalé, le NO₂ atteint les voies respiratoires inférieures, affectant principalement les bronchioles et les espaces adjacents alvéolaires, où il peut produire un œdème pulmonaire en quelques heures. De nombreux décès dus à un œdème pulmonaire ont été induits suite à l'exposition aiguë par inhalation à de fortes

concentrations en NO₂. Les expositions à court terme de 100 à 500 ppm de NO₂ peuvent entraîner une mort subite. Parfois, l'œdème pulmonaire retardé de quelques heures, ce retard peut entraîner la mort plusieurs heures voire jours après l'exposition. [116]

L'OEHHA propose ainsi une REL à 1 heure de 470 µg/m³ basée sur l'étude de la California Air Resource Board de 1992 réalisée sur une population sensible puisque ce sont des patients asthmatiques. [16]

Dans un souci d'harmonisation pour faciliter la hiérarchisation future, nous allons plutôt nous intéresser aux valeurs de PAC et d'AEGL disponibles. Elles sont présentées respectivement dans les tableaux 6 et 7 ci-dessous.

Tableau 6 : PAC disponibles pour le dioxyde d'azote, valeurs révisées en 2002. [40]

	Temps d'exposition : 60 min
PAC 1 (ppm)	0,5
PAC 2 (ppm)	12
PAC 3 (ppm)	20

Tableau 7 : AEGL disponibles pour le dioxyde d'azote. [158]

Temps d'exposition	10 min	30 min	60 min	4 heures	8 heures	Espèce utilisée et étude de référence
AEGL 1 (ppm)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	Humains [85]
AEGL 2 (ppm)	20	15	12	8,2	6,7	Humains [56]
AEGL 3 (ppm)	34	25	20	14	11	Singes [55]

Le cyanure d'hydrogène (HCN)

Le cyanure d'hydrogène est un gaz incolore, d'odeur caractéristique d'amande amère. L'intoxication au cyanure d'hydrogène est majoritairement due à une absorption par voie pulmonaire des vapeurs mais d'autres voies de pénétration existent comme par exemple la voie cutanée ou la voie oculaire. [73]

La toxicité aiguë chez l'homme par inhalation existe sous trois formes qualifiée par l'INRS de foudroyante, aiguë ou légère.

La forme foudroyante est due à l'inhalation d'une forte concentration. L'effet immédiat entraîne la mort en quelques minutes.

Dans le cas d'une intoxication dite aiguë, l'effet est soit immédiat, soit après un bref temps de latence. Selon le stade d'évolution, seront observés une brutale perte de connaissance, parfois précédée de céphalées, vertiges, ébriété, oppression thoracique et angoisse intense.

Ces troubles sont accompagnés de signes respiratoires et le plus souvent de convulsions. Cette forme peut être confondue avec une crise d'anxiété ou un syndrome d'hyperventilation. L'évolution est rapide (5 à 20 minutes) vers un coma profond.

La forme légère est bénigne et se résume souvent à quelques sensations de vertiges, d'ébriété, un état confusionnel, avec parfois l'apparition de troubles respiratoires. [62]

Un assez grand nombre de symptômes non spécifiques semblent liés à l'exposition chronique aux vapeurs de cyanure d'hydrogène comme des troubles généraux et des troubles digestifs. [73]

Plusieurs VTR sont proposées pour le HCN mais elles sont toutes basées sur la même étude, réalisée par El Ghawabi et ses collègues en 1975 sur 36 employés. [38] L'OEHHA propose en 1999 une REL pour une inhalation chronique de $9\mu\text{g}/\text{m}^3$ ainsi qu'une REL pour une inhalation aiguë de $340\mu\text{g}/\text{m}^3$ (OEHHA, Hydrogen cyanide, 1999). [112] L'US EPA lui propose en 2010 une RfC pour une inhalation chronique de $0,8\mu\text{g}/\text{m}^3$. [168]

Des valeurs de PACs et d'AEGLs sont également disponibles et présentées dans les tableaux suivants :

Tableau 8 : PAC disponibles pour le cyanure d'hydrogène, valeurs révisées en 2001 [40]

	Temps d'exposition : 60 min
PAC 1 (ppm)	2
PAC 2 (ppm)	7,1
PAC 3 (ppm)	15

Tableau 9 : AEGL disponibles pour le cyanure d'hydrogène. [153]

Temps d'exposition	10 min	30 min	60 min	4 heures	8 heures	Espèce utilisée et étude de référence
AEGL 1 (ppm)	2,5	2,5	2,0	1,3	1,0	Humains [52]
AEGL 2 (ppm)	17	10	7,1	3,5	2,5	Singes [117]
AEGL 3 (ppm)	27	21	15	8,6	6,6	Rats [30]

L'ammoniac (NH_3)

L'ammoniac est un gaz incolore d'odeur piquante. L'exposition aiguë au NH_3 provoque immédiatement une irritation des muqueuses oculaires (larmolement, ulcérations conjonctivales et cornéennes, glaucome) et respiratoires (toux, dyspnée asthmatiforme, détresse respiratoire). Elle peut également entraîner des brûlures cutanées au niveau des parties découvertes. L'exposition prolongée et répétée à de faibles concentrations en ammoniac provoquerait une certaine tolérance des personnes concernées. [77]

Plusieurs VTR sont disponibles pour l'ammoniac, elles sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 10 : VTR disponibles pour l'ammoniac

Base de données	Exposition	VTR	Espèce utilisée et étude de référence	Année de révision
OEHHA	Aigue	3,2 mg/m ³	Humains (Industrial Biotest Laboratories, 1973; MacEwen <i>et al.</i> , 1970; Silverman <i>et al.</i> , 1949; Verberk, 1977)	1999
	Chronique	0.2 mg/m ³	Humains (Holness <i>et al.</i> , 1989)	1999
US EPA	Chronique	0, 1mg/ m ³	Humains (Holness <i>et al.</i> , 1989)	1991
ATSDR	Aigue	1,7 ppm	Humains (Verberk, 1977)	2004
	Chronique	0,1 ppm	Humains (Holness <i>et al.</i> , 1989)	2004

Des valeurs de PAC et d'AEGL sont également disponibles et présentées dans les tableaux suivants :

Tableau 11 : PAC disponibles pour l'ammoniac, valeurs révisées en 2009. [40]

	Temps d'exposition : 60 min
PAC 1 (ppm)	30
PAC 2 (ppm)	160
PAC 3 (ppm)	1100

Tableau 12 : AEGL disponibles pour l'ammoniac [156]

Temps d'exposition	10 min	30 min	60 min	4 heures	8 heures	Espèce utilisée et étude de référence
AEGL 1 (ppm)	30	30	30	30	30	(MacEwen et al. 1970)
AEGL 2 (ppm)	220	220	160	110	110	(Verberk 1977)
AEGL 3 (ppm)	2700	1600	1100	550	390	(Kapeghian et al. 1982; MacEwen and Vernot 1972)

Le chlorure d'hydrogène (HCl)

Le chlorure d'hydrogène est un gaz incolore avec une odeur piquante et suffocante. Il est un irritant des voies respiratoires supérieures à des concentrations relativement faibles. En effet, l'exposition par inhalation au HCl provoque immédiatement des irritations des voies respiratoires. Le HCl étant très hydrosoluble il est rapidement dissous et provoque des lésions des voies aériennes supérieures. HCl peut également pénétrer l'arbre respiratoire et endommager les voies respiratoires inférieures à des concentrations plus élevées. La survenue d'un œdème laryngé ou d'un bronchospasme peut engager le pronostic vital [155].

L'exposition au chlorure d'hydrogène peut entraîner également des brûlures cutanées ou oculaires dont la gravité est fonction de la concentration (INRS, Chlorure d'hydrogène et solutions aqueuses, 2010).

L'exposition répétée au HCl peut entraîner des dermatites d'irritations, des conjonctivites, des ulcérations des muqueuses nasales et pharyngées, des érosions dentaires, et des bronchites chroniques. L'OEHHA, propose une VTR par inhalation pour des effets avec seuil de $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tandis que l'US EPA propose une valeur de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ces valeurs ont été calculées à partir des études sur le rat.[2]

Pour la hiérarchisation de nos polluants issus du Kevlar®, nous avons aussi recherché les PAC et AEGL disponibles :

Tableau 13 : PAC disponibles pour le chlorure d'hydrogène, valeurs révisées en 2001. [2]

	Temps d'exposition : 60 min
PAC 1 (ppm)	1,8
PAC 2 (ppm)	22
PAC 3 (ppm)	100

Tableau 14 : AEGL disponibles pour le chlorure d'hydrogène. [155]

Temps d'exposition	10 min	30 min	60 min	4 heures	8 heures	Espèce utilisée et étude de référence
AEGL 1 (ppm)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	Humains (Stevens <i>et al.</i> 1992)[133]
AEGL 2 (ppm)	100	43	22	11	11	Souris (Barrow <i>et al.</i> 1977); Rats (Stavert <i>et al.</i> 1991) [132]
AEGL 3 (ppm)	620	210	100	26	26	Rats (Wohlslagel <i>et al.</i> 1976; Vernot <i>et al.</i> 1977) [176,171]

Le dioxyde de soufre (SO₂)

Le dioxyde de soufre est un gaz incolore à température et pression ambiantes d'odeur piquante et très irritante. Le SO₂ est un irritant des voies respiratoires supérieures et des yeux (conjonctivites, brûlures de la cornée, et opacité de la cornée). [166]

L'inhalation est la principale voie d'exposition. Une exposition aigue au SO₂ peut provoquer soit une bronchiolite oblitérante ou un œdème pulmonaire hémorragique rapidement mortel soit une atteinte respiratoire obstructive sévère partiellement réversible, soit rester asymptomatique. L'exposition chronique augmente l'incidence de pharyngite et de bronchite chronique pouvant s'accompagner d'emphysème et d'une altération de la fonction pulmonaire en cas d'exposition importante. [74]

A ce jour, seuls l'ATSDR et l'OEHHA donnent des VTR pour le SO₂, pour des effets à seuil. L'ATSDR propose depuis 1998 une valeur de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valeur basée sur l'étude de sujets asthmatiques réalisée par Sheppard *et al.* (1981).[130] L'OEHHA propose lui une valeur de $660 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (valeur révisée en 1999) basée sur les études sur volontaires sains, atopiques et asthmatiques de Linn *et al.* (1987). [92]

Des valeurs de PAC et AEGL sont également disponibles :

Tableau 15 : PAC disponibles pour le dioxyde de soufre, valeurs révisées en 2001. [40]

	Temps d'exposition : 60 min
PAC 1 (ppm)	0,20
PAC 2 (ppm)	0,75
PAC 3 (ppm)	30

Tableau 16 : AEGL disponibles pour le dioxyde de soufre. [166]

Temps d'exposition	10 min	30 min	60 min	4 heures	8 heures	Espèce utilisée et étude de référence
AEGL 1 (ppm)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	Humains [93,127,12,122,81]
AEGL 2 (ppm)	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	Humains [50,127]
AEGL 3 (ppm)	30	30	30	19	9,6	Rats [21]

3.2 Fibres de carbone/résine

3.2.1 Définition et utilisations

Les fibres de carbones appartiennent à la famille des fibres minérales non siliceuses et sont obtenues par pyrolyse (1000 à 1500°C) de fibres organiques appelées précurseurs. Les précurseurs peuvent être de la rayonne (cellulose régénérée), du brai (issu de résidus de houille de pétrole) ou du polyacrylonitrile (PAN). Ce dernier est le plus couramment utilisé. Les fibres de carbones sont caractérisées par leur faible densité, leur souplesse, et leur bonne résistance en température notamment.[67]

Pour former le matériau composite, ces fibres sont combinées à une résine, souvent la résine époxy, qui a un rôle de matrice. Cette résine appartient au groupe des matières plastiques thermodurcissables et le procédé de fabrication rencontré dans 95% des cas consiste en une polycondensation de l'épichlorhydrine avec le Bisphenol A. Des durcisseurs sont la plupart du temps utilisés pour lier la résine au matériau, il s'agit principalement de polyamines, amines aromatiques ou anhydrides d'acides. [1] Le composite ainsi formé est, au final, composé de 60% de carbone et 40% de résine. Il sera utilisé pour remplacer ou augmenter la résistance des matériaux de structure métalliques habituellement utilisés. Il s'agit de l'un des matériaux les plus rencontrés dans la construction militaire, c'est l'une des raisons pour laquelle nous l'avons retenu pour cette étude.

Selon l'INRS, 20% de la production de fibres de carbones seraient destinés à la construction aéronautique (freins, empennage, volets, trappes d'atterrisseurs...). Selon l'Afsset, 3000 tonnes de fibres de carbones sont destinées chaque année à l'industrie aéronautique et les quantités ne cesseraient d'augmenter chaque année comme le montre la figure suivante.

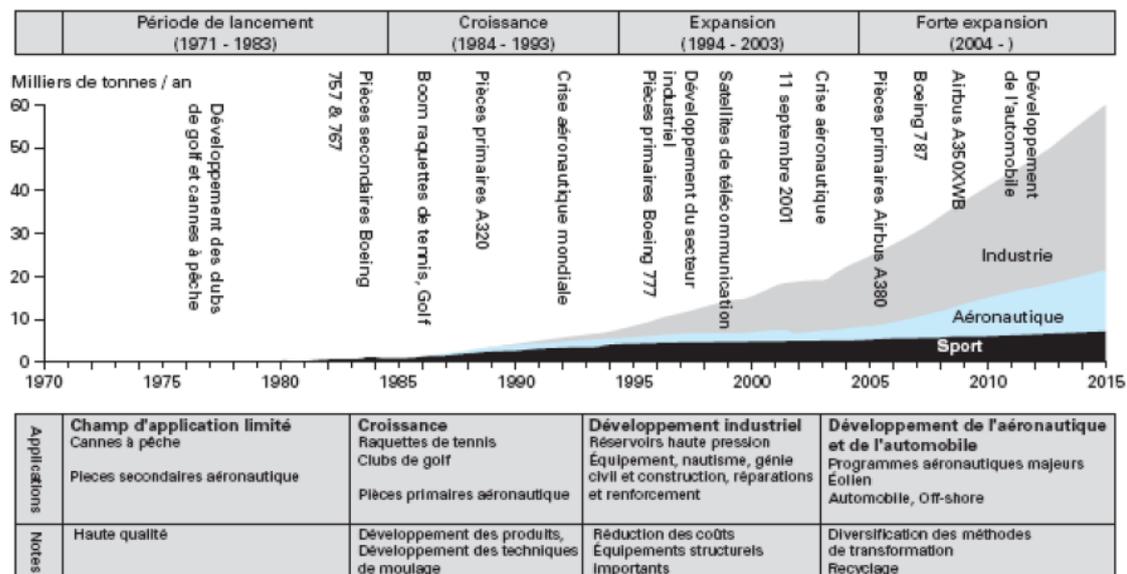


Figure 8 : Evolution de la demande mondiale en fibres de carbones. [1]

3.2.2 Comportement au feu

Lorsqu' un matériau composite en fibre de carbone est exposé à des températures élevées celui-ci se dégrade et plusieurs sous produits de dégradation présents sous forme de fumée peuvent alors être émis. La composition de cette fumée varie selon les conditions de l'incident mais contient toujours un mélange de gaz ou vapeur, chargés en composés chimiques, et des particules solides. Ces particules solides sont des fibres sur lesquelles sont, la plupart du temps, adsorbés des composés chimiques provenant de la dégradation de la matrice. Cette fraction visible est appelée aérosol. [45]

Selon une étude menée en 1997 par Lipscomb *et al.*, reprise dans un rapport de l'United States Airforce Armstrong Laboratory, [143] des polluants émis lors de la carbonisation d'un composite en fibres de carbones/résine bismaleimide ont été analysés et quantifiés. Cette étude est l'une des rares décrivant précisément les composés émis et a donc servi de base à l'évaluation du risque lié à la combustion de matériaux composites en fibre de carbone sur résine. L'étude répertorie comme présenté dans les tableaux suivants quatorze composés principaux adsorbés sur les fibres et huit présents dans la vapeur. Anticipant l'étape de hiérarchisation, les polluants ne possédant pas de valeurs guides et donc non classifiables ont été éliminés.

Tableau 17 : Identification et quantification approximative des composés majoritaires retrouvés dans la « suie »

Identified Compound	Concentration in Soot (µg/g)	Concentration in Soot (% Weight)
Aniline	2990	0.30%
Phenol	2170	0.22%
2- and 3-Methylaniline	1200	0.12%
Quinoline	3480	0.35%
5-Methyquinoline	1200	0.12%
Diphenylether	1050	0.11%
2-Methoxyethoxybenzene	1660	0.17%
1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylquinoline	2210	0.22%
2-Isocyanonaphthalene	2210	0.22%
Dibenzofuran	1360	0.14%
1-Isocyanonaphthalene	1660	0.17%
Anthracene	1700	0.17%
N-Hydroxymethylcarbazole	1290	0.13%
Fluoranthene	2130	0.21%

Tableau 18 : Concentration approximative dans la vapeur

Compound	Air Conc. (ug/m3)
Aniline	571
Phenol	1600
4-methylphenol	106
2-methylphenol	125
3-isocynatotoluene	9.8
Quinoline	41.5
Biphenyl	11.4
Diphenyl Ether	190

3.2.3 Caractéristiques et effets sanitaires des substances de combustion

Les polluants sont retrouvés soit sur les fibres, soit dans la vapeur, et sont la plupart du temps présents dans les deux types d'émissions. Afin de connaître le risque éventuellement associé à une exposition à ces polluants et l'intérêt de les prendre en considération, leurs principales caractéristiques seront décrites. Les valeurs guides retrouvées dans la littérature seront également présentées.

a. Toxicité des polluants adsorbés aux fibres

Le fluoranthene

Ce composé appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques et est fréquemment retrouvé lors de la combustion incomplète du bois et du fioul. Aucune étude concernant l'exposition aiguë chez l'homme n'est actuellement disponible, quelque soit la voie d'exposition. Concernant l'exposition chronique, il n'existe pas de données disponibles, et chez l'animal, seule la voie ingestion a été étudiée. Il semblerait seulement que l'organe cible lors d'une exposition par inhalation soit le rein. [148,59]

Le fluoranthène n'est actuellement pas classifié par le CIRC ou l'USEPA en tant que cancérigène pour l'homme. Son caractère mutagène semble démontré mais cette information est relativement controversée [64]

Il n'existe actuellement pas de VTR pour une exposition par inhalation à ce composé, ni d'AEGL et ERPG. Seules des valeurs de PAC sont disponibles :

Tableau 19 : Valeurs de PAC pour le fluoranthène. [40]

N° CAS	PAC-1	PAC-2	PAC-3	unité	Dernière révision
206-44-0	0.01	0.075	500	mg/m ³	2005
	0.001	0.009	61	ppm	

L'anthracène

L'anthracène est couramment utilisé pour la fabrication de polyradicaux destinés à la production de résines. Il est également présent dans le fioul. Comme le fluoranthène, il appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques, et est donc en règle générale retrouvé dans les fumées émises lors de combustion incomplète. Ce composé s'adsorbe très facilement sur les matières particulaires ce qui peut expliquer sa présence sur les fibres émises.

Il n'existe pas de valeurs toxicologiques de référence, ni d'études chez l'homme pour des expositions aiguës ou chroniques et aucunes données chez l'animal concernant une exposition pas inhalation ne sont disponibles. Cette molécule n'est pas classée cancérigène pour l'homme.[149,60]

Tableau 20 : Valeurs de PAC pour l'anthracène. [40]

N° CAS	PAC-1	PAC-2	PAC-3	unité	Dernière révision
120-12-7	4	30	150	mg/m ³	2005
	0.2	0.5	4	ppm	

Le dibenzofurane

Selon l'US-EPA, aucunes données ne sont disponibles pour évaluer la toxicité par inhalation de cette molécule. La cancérogénicité du dibenzofurane a été étudiée lors de mélange avec des composés polychlorés (polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) qui sont des dioxines, mais le dibenzofurane en lui-même n'a pas été évalué et n'est donc pas considéré comme un produit cancérigène ni mutagène.

Tableau 21 : Valeurs de PAC pour de dibenzofurane. [40]

N° CAS	PAC-1	PAC-2	PAC-3	unité	Dernière révision
132-64-9	30	50	250	ppm	2004

La quinoline

La quinoline est un composé organique aromatique présent entre autre dans le pétrole et utilisé comme solvant dans la fabrication de résine ou peinture. La concentration de référence pour la voie inhalation est basée, comme pour la voie ingestion sur l'hypothèse qu'il existe des seuils pour certains effets toxiques comme des nécroses hépatiques. Malgré tout, aucunes données existantes n'ont pu permettre l'élaboration d'une concentration de référence. Des effets cancérigènes ont pu être montrés chez l'animal pour une exposition par voie orale et il ne semblerait pas que l'exposition par inhalation puisse être responsable des tumeurs hépatiques observées. Des études *in vivo* montrent que cette

substance serait potentiellement génotoxique. [151] Il n'existe pas de VTR ni AEGL pour cette substance.

Tableau 22 : Valeurs de PAC pour la quinoline. [40]

N° CAS	PAC-1	PAC-2	PAC-3	unité	Dernière révision
91-22-5	0.6	5	25	ppm	2003

L'aniline

L'aniline est une amine aromatique primaire, elle est utilisée dans l'industrie du caoutchouc, de la teinture entre autres, ainsi que dans la production de résines phénolées. [126]

Plusieurs études menées chez l'animal ont montré des atteintes de la rate (fibrose, hyperplasie mésothéliale) et la production de méthémoglobine lors d'expositions aiguës. La formation de méthémoglobine chez l'homme semble plus rapide chez l'homme lors d'une exposition par inhalation, l'homme serait donc plus sensible à l'aniline que le rat. [152] Lorsque la méthémoglobinémie est importante, des effets tels que dyspnée, tachycardie, vomissements, céphalées, agitation, somnolence, voire coma peuvent apparaître.

Lors d'une exposition chronique ou subchronique, des modifications du système hématopoïétique, des lésions de la rate, de la moelle osseuse et du foie sont observées. La génotoxicité de cette substance n'a été montrée que pour de fortes doses.

Au vu de résultats d'études menées chez l'animal montrant notamment des tumeurs de la rate chez le rat, l'aniline a été classée en catégorie 3 par l'Union Européenne (Substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation suffisante). Elle est en revanche placée dans le groupe 3 par le CIRC (l'agent est inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme). [64] Des cancers de la vessie auraient été repérés chez des travailleurs exposés à l'aniline mais ces personnes étaient exposées à d'autres substances et l'implication de l'aniline en elle-même dans l'apparition de ces tumeurs n'a pas pu être clairement démontrée. [78]

Une valeur toxicologique de référence est disponible pour une exposition par inhalation à l'aniline.

Tableau 23 : VTR disponible pour l'aniline. [152]

VTR à seuil	Origine de l'information	Date
RfC = 1.10^{-3} mg/m ³ (= 3.10^{-4} ppm)	US EPA	1993

Cette valeur a été déterminée principalement à partir des études de Oberst et al., 1956 et de duPont de Nemours, 1982. Des valeurs d'AEGL sont également disponibles à partir d'une étude menée sur des rats par Kim and Carlson en 1986. [37,107]

Tableau 24 : Valeurs d'AEGL disponibles pour l'aniline. [163]

Temps d'exposition	10 min	30 min	60 min	4 h	8 h
AEGL 1 (ppm)	48	16	8	2	1
AEGL 2 (ppm)	72	24	12	3	1.5
AEGL 3 (ppm)	120	40	20	5	2.5

Les valeurs de PAC pour l'aniline sont les suivantes :

Tableau 25 : Valeurs de PAC pour l'aniline. [40]

N° CAS	PAC-1	PAC-2	PAC-3	unité	Dernière révision
62-53-3	8	12	20	ppm	2001

Le phénol

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique où il constitue la matière première de la fabrication du Bisphénol A entrant dans la composition de certaines résines notamment.

Les données reportées concernant l'exposition aiguë au phénol chez l'homme concernent les voies ingestion où les symptômes sont principalement des problèmes cardiaques et cutanée où sont observées brûlures et nécroses.

Des données chez l'animal montrent qu'une exposition relativement forte au phénol (234 ppm pendant 8h) ne provoque pas la mort de l'animal.

Concernant l'exposition chronique, des études réalisées en milieu professionnel montrent l'apparition d'un ensemble de symptômes regroupés sous le nom de « marasme phénique » pour des travailleurs ayant été exposés à des vapeurs de phénol pendant plus de dix ans. Ces symptômes sont : anoxie, perte de poids, céphalées, vertiges, hyper-salivation, coloration des urines en noir. Une étude a tenté de montrer un lien entre des pathologies cardio-vasculaires et une exposition chronique à des vapeurs de phénol mais les résultats obtenus n'étaient pas significatifs en raison d'un biais potentiel lié à la consommation de tabac. Aucune autre étude n'a, par la suite, réussi à montrer l'existence d'un quelconque lien entre l'inhalation de vapeurs phénoliques et d'éventuels effets néfastes sur la santé.

Chez la souris, des études concernant l'exposition chronique (8h/j, 5j/semaine pendant 90 j) par inhalation au phénol (5 ppm) ont pu montrer une « augmentation du stress mais pas d'altération des autres paramètres examinés ». Chez le rat, une exposition à des concentrations supérieures (26 à 52 ppm) durant 7h/j, 5j/semaine et 74j n'a montré aucune altération des différents paramètres étudiés. Des effets sur le système nerveux central et le foie ont également été mis en évidence chez des rats dans une autre étude. Enfin, chez le cobaye une exposition similaire a montré des pertes de poids, difficultés respiratoires et paralysies. [61]

Les organes cibles lors d'une exposition chronique à des vapeurs de phénol semblent donc être le cœur, le foie, les reins et les poumons. Le phénol n'est pas classé comme cancérigène par l'Union Européenne, ni par le CIRC ni l'US EPA.[154]

Deux valeurs toxicologiques de référence existent pour des effets avec seuil :

Tableau 26 : Valeurs de VTR disponibles pour le phénol. [110]

VTR à seuil	Origine de l'information	Date
pTCA = 2.10^{-2} mg/m ³ (0.005 ppm)	RIVM	2001
REL = 0.2 mg/m ³ (0.05 ppm)	OEHHA	2003

Les deux VTR proviennent d'une étude de Sandage datant de 1961 mais la valeur de L'OEHHA s'appuie également sur une autre étude de Dalin et Kristofferson de 1974.[23] La différence d'ordre de grandeur entre ces deux valeurs provient des facteurs d'incertitude utilisés. En

effet, le RIVM utilise un facteur 10 pour l'extrapolation des données à l'homme (contre 3 pour l'OEHHA), un de 10 pour la variabilité intraespèce et un autre de 10 pour l'extrapolation des données subchroniques à une exposition vie entière (contre 3 pour l'OEHHA).

Si nous devons choisir l'une de ces deux VTR, nous ne pourrions pas nous baser sur la qualité de l'étude utilisée puisque les deux organismes utilisent la même. Il nous semblerait plus logique de choisir la VTR de l'OEHHA car cet organisme n'utilise qu'un facteur 3 pour l'extrapolation des données sub-chroniques à vie entière et nous souhaitons nous rapprocher le plus possible d'une exposition peu fréquente au vu de notre scénario d'exposition.

Les valeurs d'AEGL sont les suivantes :

Tableau 27 : AEGL disponibles pour le phénol. [162]

Temps d'exposition	10 min	30 min	60 min	4 h	8 h
AEGL 1 (ppm)	19	19	15	9.5	6.3
AEGL 2 (ppm)	29	29	23	15	12
AEGL 3 (ppm)	/	/	/	/	/

Ces valeurs d'AEGL proviennent de diverses études et observations chez l'homme menées sur plusieurs années. Des études sur des rats, singes, et cobayes ont également permis d'établir ces valeurs.

Les valeurs de PAC sont les suivantes :

Tableau 28 : Valeurs de PAC pour le phénol. [40]

N° CAS	PAC-1	PAC-2	PAC-3	unité	Dernière révision
108-95-2	15	23	200	ppm	2005

Le diphenylether

Le diphenylether est un composé organique pouvant être utilisé comme retardant de flamme dans l'industrie de la peinture ou des plastiques renforcés.

Peu d'informations sont disponibles pour ce composé sur les bases de données de l'INERIS, de l'ATSDR, NLM,

Les données obtenues montrent que le diphenylether peut provoquer, lors d'une exposition aiguë, une irritation des yeux et du tractus respiratoire ainsi que des nausées. [79]

Aucune VTR ni AEGL n'existe pour ce composé, en revanche, des valeurs de PAC sont disponibles :

Tableau 29 : Valeurs de PAC pour de diphenylether. [40]

N° CAS	PAC-1	PAC-2	PAC-3	unité	Dernière révision
101-84-8	2	20	100	ppm	2003

b. Toxicité propre aux fibres de carbone

Les fibres de carbone

Depuis l'interdiction de l'amiante, de nombreuses interrogations concernant la toxicité des fibres pour le système respiratoire se posent. Ce questionnement est d'autant plus d'actualité avec le développement considérable que connaissent actuellement les matériaux composites en fibres de carbone et graphites.

La plupart des études disponibles concernent l'exposition des travailleurs à ces fibres mais des études concernant l'exposition des intervenants en cas d'incident de type crash existent également, notamment aux Etats-Unis.

L'INRS propose dans son rapport sur les fibres de carbones et de graphite, des éléments pour une évaluation du risque professionnel. Ce rapport explique que la pathogénicité des fibres est toujours liée à des critères tels que leur forme, leur dimension, leur persistance dans l'organisme et les mécanismes d'épuration de l'hôte. En revanche, la toxicité pourra être différente selon la composition chimique de chaque fibre, notamment en fonction de sa composition de base et des polluants éventuellement adsorbés à sa surface. Selon ce rapport, les fibres les plus toxiques pour les voies respiratoires sont les plus longues et les plus fines. En effet, il semble qu'au-delà d'un diamètre physique supérieur à $3\mu\text{m}$, les fibres ne soient pas en mesure d'atteindre le poumon profond et que les fibres de diamètre inférieur à $1\mu\text{m}$ soient les plus susceptibles d'atteindre les alvéoles pulmonaires.

La notion de diamètre aérodynamique (Da) est parfois introduite dans certaines études, il s'agit du diamètre d'une particule sphérique de densité égale à 1 et sédimentant à la même vitesse que la particule étudiée. Un $Da < 2$ ou $3\mu\text{m}$ augmente le risque de dépôt des fibres dans le poumon.

En règle générale, les fibres commercialisées et utilisées pour la fabrication de matériaux composites possèdent un diamètre compris entre 5 et $15\mu\text{m}$ ce qui, théoriquement, ne présenterait pas beaucoup de risques. Mais, lors de la carbonisation de ces matériaux et selon les conditions environnementales, le diamètre des fibres émises pourrait être réduit et les fibres alors libérées seraient en mesure d'atteindre le poumon profond.

Il semblerait également que le type de résine ait une influence sur la nature des fibres émises, par exemple les matériaux composites à base de résine époxydique semblent libérer des fibres en quantité plus importante que les matériaux à base de résine phénolique par exemple. [67]

Une étude menée par Martin et al. en 1986 sur des rats et des lapins a montré que l'instillation intra-trachéale de fibres de diamètre inférieur à $3\mu\text{m}$ pendant un mois provoquaient une cytotoxicité intra-alvéolaire ainsi qu'un afflux de polynucléaires neutrophiles. Une autre étude menée en 1998 par Waritz et al. sur des rats montrait qu'une inhalation de fibres de diamètre égal à $3,5\mu\text{m}$ pendant 16 semaines (6h/j, 5j/semaine) ne provoquait aucun effet néfaste. [101,173]

La majorité des études semblent s'accorder sur les caractéristiques des fibres considérées comme pathogènes. Il est considéré que les fibres inhalables ont un diamètre inférieur à $3\mu\text{m}$ et une longueur supérieure à 5mm et que le rapport $L/D > 3$. Les fibres de diamètre supérieur à $8\mu\text{m}$ sont considérées comme non inhalables. [1,67]

Toxicologie des fibres

Les études concernant les effets cancérogènes des fibres de carbone chez l'homme sont très rares et à l'heure actuelle, aucunes anomalies concernant le tractus respiratoire des travailleurs de l'industrie de la fibre de carbone n'ont été reportées. Les études épidémiologiques ne permettent pas de mettre en évidence une relation entre l'exposition aux fibres de carbone et l'existence d'un effet fibrogène, cancérogène ou pneumoconiotique. Cela est probablement dû au manque de recul concernant les données d'exposition au long terme.

Concernant les effets aigus, ils se rapprochent des mécanismes fréquemment retrouvés lors d'irritations des voies aériennes, c'est-à-dire bronchites chroniques mais les preuves sont encore insuffisantes et les facteurs de confusion sont souvent compliqués à éliminer car la plupart du temps, les travailleurs exposés aux fibres de carbone sont également exposés à d'autres substances potentiellement toxiques.

Des données sont également disponibles concernant des affections cutanées liées à l'exposition aux composites en fibres de carbone. Une étude menée dans une industrie aéronautique suédoise montre environ 16% de dermatoses mais celles-ci seraient très probablement liées à la manipulation des résines. Les fibres de carbone en elles-mêmes semblent provoquer des dermatites irritatives qui sont transitoires mais les avis semblent diverger sur le sujet. [1]

Les études concernant la toxicité des fibres de carbone menées chez l'animal sont relativement nombreuses mais il est relativement difficile de conclure clairement car certains résultats sont contradictoires et l'extrapolation à l'homme est compliquée en raison de l'anatomie complètement différente du tractus respiratoire. Dans une étude de Ghandi menée en 1998, [45] un tableau récapitulatif des conclusions de plusieurs études est présenté et permet de visualiser les effets les plus souvent observés selon les caractéristiques des fibres et l'exposition :

Tableau 30: Récapitulatif de quelques résultats concernant l'exposition d'animaux aux fibres de carbone

Espèce	Caractéristiques des fibres			Exposition			Résultats
	D(µm)	L(µm)	C(f/cm ³)	h/jour	j/sem	Sem	
Rat	7	20-60	40	6	5	16	- Pas d'effets sur la fonction pulmonaire - Pas de fibrose
Rat	3.5	3500	40-80	1	5	2	- pas de fibres de carbone dans les tissus - pas d'anomalies des fonctions pulmonaires
Rat	3	10-60	40	6	5	16	- quelque particule non fibreuse dans les tissus pulmonaires - pas d'anomalies des fonctions pulmonaires
Rat	1-4	/		6	5	/	- inflammation temporaire des poumons, réversible après 10j - pas de réponse histopathologique ou de fibrose dans les tissus pulmonaires

Les émissions

Dans cette étude sont également reprises diverses expérimentations qui permettent de mieux comprendre l'émission et la dispersion des fibres lors d'incendies d'aéronefs. Une série de tests menée

par la Naval Weapon Center consistant à brûler des portions composites de Boeing 737 ou F-16 a permis de mettre en évidence que la fumée émise atteignait une hauteur très importante et que la majorité des fibres étaient emportées à trop grande distance du point de mesure (environ 1000m).

Une autre série d'études menées par l'U.S. Army's Dugway Proving Ground a tenté de quantifier la quantité de fibres relarguée à partir de la combustion pendant 20 minutes d'un échantillon de 45kg de composite provenant d'un jet JP-4. Les résultats montrent que la taille des fibres relarguées était très variable, allant de fibres seules à des fragments de composites, en passant par des clusters de centaines de fibres. Les fibres seules constituaient moins de 1% de la masse totale de fibres initialement présentes. La longueur moyenne des fibres récoltées était de 2-3mm et plus de 70% des fibres avaient une longueur inférieure à 1mm. En cas d'explosion, cette proportion peut monter jusqu'à 98%. Le diamètre moyen des fibres collectées était de 4-5 μ m (diamètre initial de 7 μ m).

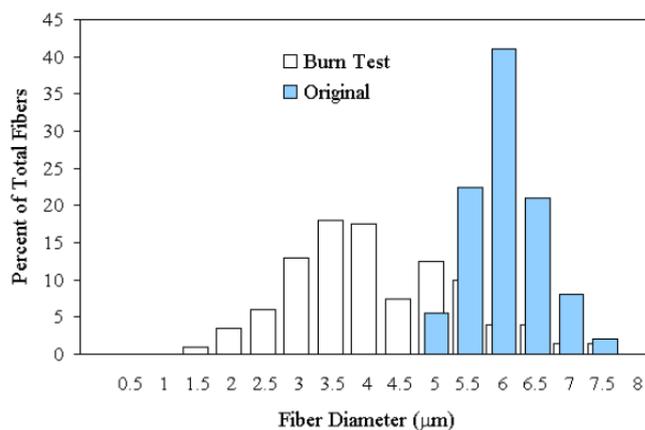


Figure 9: comparaison du diamètre original des fibres avec celui des fibres émises. [45]

Une étude a également montré que la proportion de fibres respirables émises à partir de la combustion d'un matériau composite constituait moins de 24% de la quantité totale de fibres émises lors de l'incendie.

Une étude menée par Sussholz en 1980 a estimé qu'un incendie d'aéronef induirait la production de 5.10^{11} fibres/kg de fibres de carbone totales relarguées. Cette quantité correspond à une exposition d'environ 5 fibres/cm³ avec une exposition maximale de 320 fibres/cm³ dans la fumée. [134]

Valeurs limites d'exposition

Il n'existe actuellement pas en France de valeurs limites d'exposition aux fibres de carbone comme il peut en exister pour d'autres types de fibres organiques et minérales. Selon l'AFSSET, il est donc recommandé de se référer à la VLEP de la fibre de verre qui est de 1fibre/cm³. Aux Etats Unis, la NASA recommande une exposition maximale de 3fibre/cm³. [1]

Même si les données ne montrent pour l'instant qu'un risque probable pour la peau et que les preuves concernant l'existence d'un risque pour l'appareil respiratoire lié à l'inhalation des fibres de carbones au long terme manquent, le point le plus important dans l'évaluation des risques reste l'atteinte des voies respiratoires basses. En effet, la quantité de fibre émise lors d'incendies de véhicules composés de matériaux en fibre de carbone semblent supérieure aux valeurs limites

d'expositions professionnelles. De plus, les risques connus concernant l'exposition aux fibres d'amiante doivent conduire à une surveillance importante des données épidémiologiques concernant notamment l'exposition des travailleurs même si les fibres ne sont pas de même nature et que certains auteurs réfutent l'idée de comparer les deux types de fibres.

c. Toxicité des polluants présents dans la vapeur

2 et 4-méthylphénol : les crésols

Les 2, 3 et 4-méthylphénols composent les crésols qui contiennent un mélange de ces trois molécules en proportions variables. Le 2-méthylphénol est aussi appelé o-crésol et le 4-méthylphénol est appelé p-crésol en raison de la localisation du groupement -OH (*ortho* ou *para*).

Ces molécules sont utilisées, entre autres, pour la synthèse de résines phénoliques et plastifiants. L'exposition aiguë par inhalation a été peu étudiée en raison de la faible tension de vapeur de ces produits à température ambiante mais il a toutefois été reporté que des rats ont survécu à une exposition de 2.4mg/m³ pendant 24h à ces molécules. Les isomères *para* et *ortho* semblent malgré tout plus toxiques que l'isomère *méta*.

Concernant l'exposition subaiguë et chronique, des études ont été menées sur la souris et montrent que, pour une exposition à 50mg/m³ pendant 1 mois (2h/jour et 6j/semaine), les effets provoqués sont semblables à ceux observés lors d'une exposition aiguë à savoir : irritation des muqueuses, dépression du système nerveux central, hyperémies pulmonaires, hépatiques et rénales. De plus, une perte de poids ainsi qu'une dégénérescence des cellules nerveuses et myocardiques sont observées. Pour des durées d'exposition supérieures (6h/j, 6j/semaine pendant 2 mois et 4h/j, 5j/semaine pendant 2 autres mois) à une concentration de 9mg/m³, des effets neurologiques et hématologiques sont observés chez le rat.

Chez l'homme, en raison de la rareté de concentrations élevées dans l'atmosphère, il est difficile de trouver des données concernant les effets aigus ou chroniques. Toutefois, il semblerait que les crésols puissent provoquer une sécheresse des muqueuses respiratoires, une constriction nasale et une irritation de la gorge lors de l'inhalation de crésols à environ 6mg/m³. Une inhalation prolongée provoquerait une intoxication systémique avec pronostic réservé lors de l'apparition de lésions hépatiques ou pancréatiques. [70]

Selon l'US EPA, les crésols sont génotoxiques, seuls ou en mélange. Les 2 et 4-méthylphénol sont classés en cancérogènes possibles pour l'homme (classe C), surtout en raison des lésions provoquées sur la peau. [146,147]

Il n'existe pas de VTR ni d'AEGL pour ces composés. Les valeurs de PAC sont les suivantes :

Tableau 31 : Valeurs de PAC pour les crésols. [40]

N° CAS	PAC-1	PAC-2	PAC-3	unité	Dernière révision
95-48-7	5	24,9	250	ppm	2006
106-44-5	5	24,9	250	ppm	2003

Le Biphenyl

Le biphényl est utilisé pour la fabrication de dérivés chlorés, nitrés et aminés. Ce composé est modérément toxique, quelque soit la voie d'exposition concernée lors d'une exposition aiguë. La CL50 par inhalation chez le rat est supérieure à 200mg/m³. Lors d'une exposition chronique par inhalation (7h/j, 5j/semaine pendant 13 semaines), une irritation de la muqueuse nasale est observée chez des rats pour une concentration de 40 mg/m³. Pour une concentration de 300 mg/m³, une respiration difficile avec lésions broncho-pulmonaires, un léger effet toxique sur le foie et les reins ainsi qu'une augmentation de la létalité sont observés. Chez la souris, plus sensible, une augmentation de la létalité et une inflammation de l'appareil respiratoire sont observés pour une concentration de 5mg/m³. [66]

Selon l'US EPA, le biphenyl n'est pas classé comme cancérigène pour l'homme et n'est pas génotoxique. [150]

Des observations concernant des travailleurs régulièrement exposés à ce composé à des concentrations variant de 4.4 à 128 mg/m³ (0.7 à 20.3 ppm) ont montré des lésions au niveau du foie (lors de l'exposition aux concentrations les plus élevées) et des symptômes tels que maux de tête, symptômes gastro-intestinaux, fatigue et engourdissement des membres (pour les concentrations les plus faibles). Des anomalies ont également été montrées au niveau neurologique.

Des valeurs d'AEGL sont disponibles pour ce composé :

Tableau 32 : Valeurs d'AEGL pour le biphényl. [164]

Temps d'exposition	10 min	30 min	60 min	4 h	8 h
AEGL 1 (ppm)	/	/	/	/	/
AEGL 2 (ppm)	12	12	9.6	6	4.4
AEGL 3 (ppm)	/	/	/	/	/

Ces valeurs d'AEGL 2 ont été obtenues grâce à une étude menée sur des rats, souris et lapins par Monsanto Co. en 1946 et Cannon laboratory en 1977 en plus des observations faites chez les travailleurs.

Des valeurs de PAC sont également disponibles pour ce composé :

Tableau 33 : Valeurs de PAC pour le biphényl. [40]

N° CAS	PAC-1	PAC-2	PAC-3	unité	Dernière révision
92-52-4	1.25	9.6	15.9	ppm	2004

3.3 PTFE

3.3.1 Définition et utilisations

Le Teflon® ou polytétrafluoroéthylène (PTFE) fait partie de la famille des fluoropolymères. C'est un composé complexe d'hydrocarbures perfluorés (PFC). Ces résines sont caractérisées par des polymères constitués de liaisons Carbone-Fluor très fortes, appelées des fluorocarbones (FC) [140] (484 kJ/mol comparés aux 412 kJ/mol de la liaison C-H). C'est le docteur Roy Plunkett en 1938, employé de la compagnie DuPont (CA 2008 : \$28 milliards) qui découvrit accidentellement les fluoropolymères en travaillant sur la polymérisation du tétrafluoroéthylène (TFE), précurseur du polytétrafluoroéthylène, plus connu sous sa marque de DuPont, Teflon®. Les liaisons Carbone-Fluor des fluoropolymères ainsi que l'enrobage de la chaîne polyéthylénique par les atomes de fluor qui la protège leur confèrent une grande stabilité et une résistance à des hautes températures. Le Teflon® est un produit chimiquement inerte et non toxique à température ambiante. Cependant plusieurs études ont prouvé qu'il commençait à émettre des produits toxiques à 230°C. [49, 140]

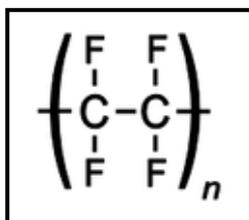


Figure 10: Formule chimique du PTFE

Nous nous sommes intéressés au Teflon® car grâce à son importante résistance chimique, thermique et électrique, il est utilisé dans beaucoup de domaines industriels dont l'aérospatiale et l'automobile militaire et civile. Il peut rester 2 ans à 260°C sans subir de dégradation [39]. Les propriétés inhabituelles du PTFE lui confèrent une valeur inestimable pour beaucoup d'applications spécifiques. La figure 11 résume ses différents secteurs d'utilisations.

Tableau 34 : Secteurs d'utilisation du PTFE (% , 1990). [136]

	Europe de l'Ouest	États-Unis	Japon
Appareillages pour la Chimie	34 %	24 %	30 %
Véhicules, mécanique	22 %	17 %	31 %
Électronique, électrotechnique	20 %	45 %	23 %
Autres	24 %	14 %	16 %

Dans les secteurs de la mécanique, l'automobile et l'aviation, il sert à fabriquer des mécanismes qui n'ont pas besoin d'être lubrifiés, des joints, des joints résistant au kérosène et aux lubrifiants, des tuyauteries de pression et de parties du moteur, certains revêtements ou encore comme additifs pour les matières plastiques. Il intervient aussi dans l'isolement des accessoires de direction assistée, dans les transmissions automatiques et les absorbeurs de chocs, dans les câbles de commande des freins.

Une automobile européenne de type moyen en contient environ 100 g. Le PTFE est considéré comme un matériel de choix pour assurer la sécurité des passagers et la fiabilité du véhicule.

Par manque de données bibliographique sur les utilisations dans l'armée, nous pouvons étendre ces informations aux véhicules militaires. [136, 18, 44]

Le PTFE est à la base d'une multitude d'autres dérivés de polymères perfluorés. En 2004, la consommation mondiale de fluoropolymères atteignait environ 133000 tonnes équivalent à \$2,5 billion. Le PTFE représente environ 60% en poids de la consommation de fluoropolymères en 2008.

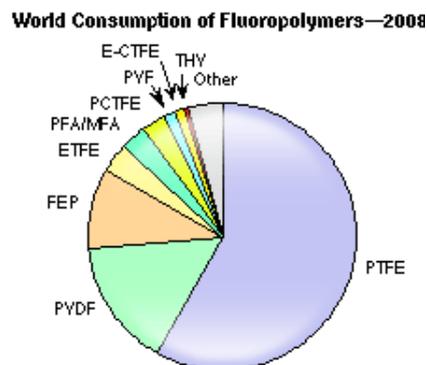


Figure 11: Diagramme de consommation mondiale des fluoropolymères [125]

La consommation du PTFE ne cesse d'augmenter (6% d'augmentation sur la consommation mondiale moyenne entre 2004 et 2009). Les USA restent les premiers producteurs de fluoropolymères (158000 tonnes, 2007), suivis de l'Europe (46800 tonnes, 2007) [120], du Japon (35800 tonnes, 2007) cependant d'autres marchés en plein expansion se développe avec les pays asiatiques émergents (Chine, Corée du Sud, Taiwan) (19300 tonnes, 2007). La production totale de tous les types de fluoropolymères avoisine en 2007 les 300000 tonnes [174]. Ce matériel est donc très présent et à de beaux jours devant lui avec la demande mondiale qui s'accroît. De plus, il nécessite une attention particulière car dans le passé la société DuPont a été condamnée à plusieurs reprises par la justice américaine à 16,5 millions de dollars d'amende pour avoir notamment dissimulé des informations sur la toxicité de certains composants chimiques entrant dans la composition du Téflon®. Elle a également été condamnée à plus de 300 millions de dollars d'amende suite à une action en justice initiée par environ 60 000 habitants qui résidaient à proximité de ses usines et qui ont été victimes de pollutions causées par le même composé chimique [5]. Le PTFE est un produit chimiquement stable à température ambiante. Cependant avec l'introduction de ce matériel dans le revêtement des poêles de cuisson depuis une cinquantaine d'année, des préoccupations ont vu le jour.

3.3.2 Comportement au feu

Dans l'état actuel des connaissances il n'y a malheureusement pas de listes précises et exhaustives de produits de dégradation du PTFE. Le premier rapport d'intérêt trouvé sur le site du NILU (Norwegian Institut for Air Research) [125] a été primordial. Il nous a servi de document précurseur pour trouver les références des études sur les polluants émis lors de la combustion du Teflon®. (Mots clés sur Google : Emission, fluoropolymer, combustion).

Plusieurs essais pilotes que nous détaillerons ci-dessous ont été conduits avec des conclusions qui varient en fonction des conditions expérimentales (Température, apport en oxygène pour la

combustion, humidité de l'air, présence de gaz catalyseurs...). En 2005, un rapport d'évaluation rassemblant la littérature disponible sur le Téflon® et ses produits de combustion est publié [142]. Ce rapport est disponible sur internet en norvégien. Cependant une revue de celui-ci a été proposée par le NILU (Norwegian Institut for Air Research) en 2009 [125]. Celui-ci est plutôt à visée environnementale car il s'intéresse aux potentiels gaz à effet de serre dégagés lors de l'incinération des fluoropolymères. Cependant, il reprend plusieurs essais pilotes qui nous donnent des informations plus précises sur les substances de dégradation thermique du PTFE.

Le rapport de 2005, "Assessment of information assessable on Teflon and degradation products of Teflon, Tobiesen 2005, (NIVA)" rassemble une série d'études révélant l'émission de substances telles que le fluorure de carbonyle (COF₂), l'acide trifluoroacétique (TFA), le tétrafluoroéthène (TFE), et l'acide fluorhydrique (HF). Le fluorure de carbonyle et le fluorure d'hydrogène sont des gaz connus pour être irritants pour les voies respiratoires et les yeux [159] [160] [63]

De plus, plusieurs composés comme les perfluorocarbones (PFC) peuvent être émis par combustion du matériel polyfluoré. Le tableau ci-dessous présente un récapitulatif des principaux produits de dégradation thermiques du PTFE extraits de diverses études disponibles dans la littérature scientifique.

Tableau 35: Liste des principaux produits de dégradation du PTFE à différentes températures extraits de la littérature

Temperature	Produits principaux	Reference
450°C	COF ₂ HF	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
400-500°C	TFE HFP PFIB	(Waritz, 1975)
500°C	HFP TFA	(Ellis et al., 2001)
530°C	CF ₄ (PFC-14) C ₂ F ₆ (PFC-116) TFE HFP <i>c-C4F8 (c-OFB) (PFC-318)</i>	(Chen et al., 1991)
550°C	CF ₂ O C ₆ F ₂ CF ₃ CFO C ₅ F ₄ CF ₃ CF ₂ CFO (CF ₂) ₃ O ₂	(Kitahara, 2009)
600-700°C	TFE <i>c-C4F8 (c-OFB) (PFC-318)</i>	(Bhadury et al., 2007)
750-800°C	HFP	(Bhadury et al., 2007)
850-900°C	PFIB	(Bhadury et al., 2007)
800°C	CF ₄ (PFC-14)	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
>900°C	C ₂ F ₆ (PFC-116)	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
850°C	HFP TFE	(Garcia et al., 2007)
750-1050°C	C ₂ F ₆ (PFC-116) CF ₄ (PFC-14)	(Garcia et al., 2007)

Il est important d'étudier plus en détail les conditions expérimentales des différentes études ainsi que les effets sanitaires de ces substances afin de hiérarchiser la liste et d'extraire les polluants prioritaires. Le National Institute for Occupational Safety and Health, USA (NIOSH) suggéra dès 1977 qu'à partir de 330°C [139], la fonte du PTFE commençait et le polymère précurseur dans la fabrication ; le TFE était libéré. Ensuite lorsque la température augmente jusqu'à 450° C environ en présence d'air (condition de combustion) [173], le fluorure de carbonyle (COF₂) et le fluorure d'hydrogène (HF) sont émis. Le COF₂ en présence d'air humide s'hydrolyse rapidement en HF et dioxyde de carbone (CO₂). De faible quantité de HFP peuvent être trouvée à cette température. Plus préoccupant, à 475°C du perfluoroisobutylène (PFIB) est détecté comme produit de décomposition mineure. Cependant, il est mesuré aussi lorsque la température atteint 900°C [13].

Entre 800°C et 1000°C, la dégradation du PTFE se traduit par une émission majeure de hexafluoropropylène (HFP), (82%) [46] ainsi qu'une émission significative de TFE (12%). Avec un apport d'oxygène supplémentaire, et des conditions de température entre 750° et 1050°C les composés suivants sont libérés : l'hexafluoroéthane C₂F₆ (PFC-116) à 61% et le tétrafluorure de carbone CF₄ (PFC-14) à 5,5%. De plus, d'autres composés mineurs tels que des hydrocarbures à longue chaîne, des acides organiques et des alcools ont aussi été identifiés.

La nature du Teflon® testé, les différents paramètres de montée en température et d'apport en oxygène lors des expériences influencent la gamme de produits de dégradation observée. L'étude de Badhury et al, 2007 a été menée sur du PTFE en poudre en atmosphère inerte, cela ne correspond pas forcément aux conditions de terrain qui nous intéressent.

Cependant, les résultats présentés sont en accord avec les expérimentations de Clarke et al, 1992 qui ont étudié les substances émises lors d'un feu de câble d'isolation électrique en Teflon®. La nature du matériel ainsi que la combustion peuvent être plus facilement corrélés à notre scénario d'exposition. A 850°C, le CF₄ (PFC-114) à 8,4% et le C₂F₆ (PFC-116) à 68% sont identifiés et ceci est en accord avec l'étude de Garcia et al de 2007 (C₂F₆ (PFC-116) à 61% CF₄ (PFC-14) à 5,5%).

La quantité de composés fluorés émis est maximale lorsque la température atteint 750° et 850°C et celle-ci diminue à des températures de 950°-1050°C. Nous constatons une redondance des molécules lors de la dégradation du PTFE. De plus, plusieurs rapports d'organismes officiels [6] [139] précisent que lors d'incendie, d'explosion de matériaux fluorés, il s'échappe des fumées contenant des oxydes de carbone, des composés fluorés (HF, TFE, COF₂, PFIB) ainsi que des composés perfluorocarbonés dont les principaux sont CF₄, C₂F₆, C₃F₆ et C₂F₄.

3.3.3 Caractéristiques et effets sanitaires des substances de combustion

La fièvre des polymères :

L'effet sanitaire aigu le plus connu et documenté causé par la combustion du PTFE est communément appelé la fièvre des polymères.

En 1951 déjà, l'étude de Harris décrivait les symptômes de la fièvre des polymères [53]. Celle-ci est provoquée par l'inhalation des produits de pyrolyse des fluoropolymères dont le polytétrafluoroéthylène. A partir de 250-300°, une fumée s'échappe libérant des produits de décomposition qui engendrent des symptômes type grippaux (toux, fièvres, gênes respiratoires...) une ou deux heures après exposition chez l'homme. (Etude épidémiologique chez des ouvriers textiles Wegman et Peter 1974). Les effets sont réversibles après 48h. La pathogénèse de la fièvre des

polymères n'est pas connue mais s'apparente aux autres fièvres d'inhalation du fait de la similitude des aspects cliniques. Aucune étude expérimentale n'a porté sur l'homme mais cependant les rats et les oiseaux présentent tous deux des lésions épithéliales alvéolaires sévères en cas d'exposition aux produits de pyrolyse du PTFE [42] [80].

Le fluorure de carbonyle F2-C=O

Le fluorure de carbonyle (N°CAS : 353-50-4) est un gaz incolore, irritant avec une odeur désagréable. L'effet primaire d'une surexposition au fluorure de carbonyle se traduit d'abord par une irritation de la peau accompagné parfois d'éruptions cutanées inconfortables (O'neil et al, 2001). Par inhalation, il peut causer des brûlures aux yeux suivi de destruction des cellules de l'œil et des tissus conjonctifs. Il n'y a pas de cas d'intoxication aigue humaine rapporté. Il est émis tôt dans le processus de dégradation du PTFE mais comme il est hygroscopique, en présence d'air humide, il a tendance à s'hydrolyser en dioxyde de carbone et fluorure d'hydrogène. Sa toxicité est donc associée à celle du fluorure d'hydrogène [159]. Il n'y a pas de données concernant les effets d'une exposition chronique/cancérogénicité.

Aucune valeur toxicologique de référence (VTR) n'est présente pour ce composé sur les bases toxicologiques officielles (US EPA, OMS IPCS, ATSDR, INERIS). US EPA propose des AEGL. Elles sont présentées dans le tableau ci-dessous. Elles ont été faites à partir d'étude sur le rat [27] [28] exposé par inhalation aux émissions de Teflon brûlé considérant que le composé principal émis était du fluorure de carbonyle. Il se peut donc que la Benchmark dose à 5% utilisé pour déterminer l'AEGL3 ne soit pas uniquement représentative du COF2. Par manque d'études disponibles les AEGL1 et 2 dérivent directement des AEGL3 (léthalité). Les données toxicologiques sur l'homme manquent cruellement pour affiner cette concentration.

Tableau 36: Tableau récapitulatif des AEGL du COF2.

Carbonyl fluoride (ppm) (May 16, 2008)

Temps d'exposition	10min	30 min	60 min	4 hour	8 hour	Références
AEGL 1	NR	NR	NR	NR	NR	
AEGL 2	0.35	0.35	0.28	0.17	0.087	AEGL3 divisée par 3
AEGL 3	1.0	1.0	0.83	0.52	0.26	4-hr BMCL ₀₅ chez le rat (DuPont 1976)

NR = non recommandé du fait de données manquantes

Le fluorure d'hydrogène (HF)

Le fluorure d'hydrogène (N° CAS : 7664-39-3) est un gaz incolore, très irritant et corrosif. Il est très soluble dans l'eau. Dans l'atmosphère l'acide fluorhydrique peut être absorbé par la pluie (les nuages, l'eau, le brouillard, la neige) et former des aérosols ou des brouillards d'acide fluorhydrique. Son devenir dans l'environnement dépend des conditions météorologiques [63]. Il est généralement lessivé de l'atmosphère vers les sols et les eaux de surface.

Les effets sanitaires de l'HF sont très documentés. D'après la fiche de données toxicologiques et environnementales de l'acide fluorhydrique proposé par l'INERIS, lors d'inhalation d'aérosols ou d'HF gazeux, des irritations des muqueuses oculaires, nasales et respiratoires sont observées. Cela peut évoluer vers des lésions de type brûlure chimique [94, 95, 96]. L'exposition à des concentrations élevées d'HF peut provoquer une intoxication systémique. Il est aussi dangereux par voie cutanée (brûlures diffuses et superficielles) [9]. La toxicité aigüe de ce composé a été démontrée chez l'homme à plusieurs reprises.

Des expositions professionnelles fatales ont même été décrites. Dans cette situation là, l'exposition est mixte, par voie cutanée et par inhalation pour des concentrations et des temps d'exposition non déterminés [48, 89]. Un incident rapporte un nuage de gaz émis par une raffinerie de pétrole près de Tulsa, Oklahoma le 19 mars 1988 [57]. Le constituant majeur de ce nuage était de l'acide fluorhydrique, qui a pu atteindre des concentrations de 20 ppm. Au total 36 personnes, comprenant le personnel de secours, ont été admises à l'hôpital des suites de l'exposition chimique aigüe. Aucun décès n'a été déploré. Un autre incident intéressant est évoqué dans la littérature [175].

Environ 3 000 personnes ont été exposées pendant 2 heures au nuage d'acide fluorhydrique issu d'une usine pétrochimique au Texas, en 1987. Une heure après l'accident les prélèvements d'air effectués ont permis de mesurer une concentration de 10 ppm autour du site. Neuf cent trente neuf personnes ont présenté des signes cliniques plus ou moins sévères. Les symptômes décrits sont une irritation oculaire, des céphalées, une brûlure de la gorge et des respirations courtes. Seuls 10 % des individus exposés ont nécessité une hospitalisation mais sans séquelles apparentes.

L'acide fluorhydrique fait parti des EHSs (Extremely Hazardous Substances) identifié par l'US EPA. Le choix des EHSs est basé sur les dangers immédiats de ces substances sur la vie et la santé de l'homme. L'ATSDR, l'US EPA et l'OMS proposent une VTR par inhalation pour des effets avec seuil de 0,02ppm. (MRL=0,02ppm, 2003). Cette valeur a été calculée à partir des études sur l'homme de Lund et al, 1997. Cependant, pour la hiérarchisation de nos polluants issus du Téflon, comme nous l'avons expliqué, nous utiliserons les AEGL dans le souci d'harmoniser toutes les substances qui n'ont pas toutes des Valeurs Toxicologiques de Référence officielles.

Tableau 37: Tableau récapitulatif des AEGL de l'HF.

Hydrogen fluoride (ppm) (2001)

Temps d'exposition	10min	30 min	60 min	4 hour	8 hour	Références
AEGL 1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	Inflammation des poumons chez les hommes (Lund et al)
AEGL 2	95	34	24	12	12	effets sur les poumons chez le rat et irritation chez les chiens (Dalbey 1996; (Rosenholtz et al.1963)
AEGL 3	170	62	44	22	22	Seuil de létalité sur rats (Wohlslagel 1976)

Les AEGL dérivent directement des différentes études disponibles.

Le Tetrafluoroéthylène CF₂ = CF₂

Le Tetrafluoroéthylène (CAS Reg. No. 116-14-3) est un gaz incolore, inodore et extrêmement inflammable. Il est insoluble dans l'eau et les solvants organiques. L'utilisation primaire du TFE est sa polymérisation pour l'obtention du PTFE. Les données sur l'homme sont insuffisantes pour évaluer sa toxicité. Les AEGL sont donc déterminées à partir d'étude sur animaux de laboratoires. Le TFE à long terme a des effets néphrotoxiques avérés chez les rongeurs. L'exposition aigue par inhalation chez les rats peut provoquer des irritations des voies respiratoires supérieures et des yeux, des nausées, des vomissements et de la toux. Ces effets sont cependant réversibles chez les rats survivants. Le TFE pourrait être un cancérigène potentiel car des études sur des animaux expérimentaux ont clairement démontré des développements de tumeurs malignes. L'extrapolation à l'homme n'a pas encore été établie [141].

Tableau 38: Tableau récapitulatif des AEGL du TFE.

Tetrafluoroethylene (ppm) (May 16, 2008)

Temps d'exposition	10min	30 min	60 min	4 hour	8 hour	Références
AEGL 1	270	270	220	140	90	Aucun effets sur les reins chez le rat (Keller et al. 2000)
AEGL 2	690	690	550	340	230	Modification des métabolites des urines chez le rat (Odum and Green 1984)
AEGL 3	4200	4200	3300	2100	1000	Benchmark dose (BMCL05) chez le hamster (DuPont 1980)

Hexafluoropropylène C₃F₆

(N°CAS : 116-15-4)

Il n'y a pas de données disponibles sur les effets sanitaires directement chez l'homme. Plusieurs études en laboratoire chez les animaux ont démontré que les reins et les voies respiratoires sont les premiers organes touchés. Le HFP est néphrotoxique. Les effets avec seuil par inhalation du HFP sont réversibles. Il n'y a pas de VTR pour cette substance. Lors de la dégradation thermique de l'HFP du fluorure d'hydrogène est libéré. La toxicité de l'HFP est faible après une exposition aigue. [139]

Tableau 39: Tableau récapitulatif des AEGL de l'HFP.**Hexafluoropropylene (ppm) 10/19/2007**

Temps d'exposition	10min	30 min	60 min	4 hour	8 hour	Références
AEGL 1	150	60	40	14	8,3	Absence d'effets toxiques chez les rats exposés à 140 ppm-4 hrs (Du Pont & Co., 1960)
AEGL 2	350	150	91	32	19	Altération des fonctions rénales réversibles chez le rat 320 ppm- 4 hrs. (Du Pont & Co., 1960);
AEGL 3	1800	800	480	170	100	BMCL ₀₅ de 1677 ppm- 4 heures chez le rat (Du Pont & Co., 1960);

Perfluoroisobutylène (CF₃)₂C=CF₂

Le PFIB est considéré comme le produit de dégradation thermique du Teflon le plus toxique [80]. Son mécanisme d'action est associé à celui du phosgène (CG) qui a été utilisé comme arme de guerre durant la première guerre mondiale. Le PFIB est un gaz sans couleur ni odeur. Cette substance étant peu hydrosoluble, sa pénétration de l'arbre respiratoire est possible jusqu'aux structures les plus profondes (alvéoles pulmonaires). Cette pénétration caractérise entre autre, le tableau lésionnel observé chez les individus exposés.

L'étude de Makulova [100], 1965 rapporte, sur 5 travailleurs exposés accidentellement, un cas de décès suite à une exposition professionnelle accidentelle au PFIB 48 heures après. Une minute après l'exposition, les 5 travailleurs ont développé des fortes toux, des difficultés à respirer, et des douleurs à la poitrine. 6 à 8 heures après l'exposition les symptômes se sont aggravés. Tous les travailleurs ont contracté de la fièvre entre 2 à 25 jours et un œdème pulmonaire qui fut la cause de la mort d'un d'entre eux. Des cas similaires ont aussi été rencontrés chez des travailleurs de la firme DuPont exposés à un mélange de gaz contenant 2% de PFIB [26].

Les données chez l'homme sont limitées aux expositions professionnelles sans concentrations et durée d'exposition précises. Les signes cliniques constatés sont la toux, des difficultés pour respirer, râles, nausées, douleur à la poitrine, faiblesse, et mauvais goût dans la bouche. La LC₅₀ est de 1500mg*min/m³ alors que celle du phosgène, puissant gaz irritant est de 3000mg*min/m³. Le système respiratoire est donc le premier affecté. Il n'y a pas de VTR pour ce composé. A cause du manque de données chiffrées de l'exposition humaine, les AEGL ont été construites à partir d'étude sur le rat. Il n'y a pas d'AEGL-1 par manque de données, de plus celle-ci n'est pas recommandée car les effets sanitaires sont trop importants. L'AEGL-2 est dérivé de l'AEGL-3 (léthalité observé). Cette démarche se justifie par l'effet dose-réponse très marqué concernant le PFIB. Par exemple aucune

mort n'est déclarée lorsque les rats sont exposés à 0,25 ppm durant 4heures mais lorsque la dose d'exposition augmente à 0,5ppm pendant 4heures, 100% de létalité est observé [24].

Tableau 40 : Tableau récapitulatif des AEGL du PFIB.

Temps d'exposition 10min		30 min	60 min	4 heures	8 heures	Référence
AEGL 1	NR	NR	NR	NR	NR	Données insuffisantes
AEGL 2	0,67	0,22	0,011	0,028	0,014	AEGL3 divisée par 3
AEGL 3	2	0,62	0,33	0,083	0,042	Concentration la plus élevée sans létalité (0,25ppm-4heures) 100% de mortalité à 0,5ppm-4heures) chez les rats (Dupont 1966)

NR = non renseigné du fait de données manquantes

Les PFCs: Tetrafluoromethane (CF4) et l'hexafluoroéthane (C2F6)

Ce sont des composés dont la chaîne carbonée est totalement fluorée. Ils comprennent donc des chaînes d'atomes de carbones longueurs diverses où tous les atomes hydrogènes liés aux atomes de carbones ont été substitués par des atomes de fluor. Les PFCs sont très résistants à la chaleur et se dilue difficilement dans l'eau et les graisses. L'ajout d'un groupement fonctionnel carboxyle (COOH) au bout de la chaîne le rend plus soluble dans l'eau (PFCAs). La majorité des PFCs retrouvés dans l'environnement est d'origine anthropique (demi-vie : 41 ans) Ils sont bioaccumulatifs. Cependant aucun effet sanitaire des PFCs n'est rapporté clairement dans la littérature scientifique. Ils sont étudiés car ils sont mis en cause dans le réchauffement climatique comme fort gaz à effet de serre [18]

Le tétrafluorure de carbone ou tétrafluorométhane (CF4) (Numéro CAS : 75-73-0) absorbé par inhalation selon le Centre canadien de Sécurité et Santé au Travail peut provoquer des possibilités d'asphyxie simple (vertiges, maux de tête, incoordination musculaire, paralysie des membres, inconscience, mort par anoxie) [138]. Par manque de données aucune AEGL n'est proposé pour ce composé.

Les vapeurs d'hexafluoroéthane (C2F6) (Numéro CAS : 76-16-4) sont plus lourdes que l'air et peuvent provoquer la suffocation par réduction de la teneur en oxygène. Chez les animaux, les effets observés par inhalation comprennent une croissance moindre, des changements pulmonaires, une respiration irrégulière, une hausse du volume de l'urine et de la créatinine, des changements pathologiques réversibles au niveau des reins et une hausse de la concentration de fluorure urinaire[124]. Cependant, aucune AEGL n'est proposé.

Les acides carboxyliques perfluorés (PFCA): L'acide tétrafluoroacétique (TFA) et l'acide Perfluorooctanoïque (PFOA)

Les acides carboxyliques perfluorés sont des composés perfluorés (PFCs) avec des groupes fonctionnels carboxyles (COOH). Le PFCA le plus simple est l'acide trifluoroacétique (TFA). La persistance dans l'environnement et l'accumulation des PFCA dans le sang humain préoccupent l'US EPA depuis quelques années. La contamination des espèces vivantes par ces composés a même été identifiée sur des animaux vivant en Arctique! Les études majeures sur cette famille de composé est plutôt à visée environnementale car ils pourraient être de potentiels gaz à effets de serre. Actuellement, aucun effet sanitaire sur l'homme n'a été prouvé. Les agences sanitaires de l'Union Européenne, les Etats-Unis, le Canada et d'autres pays ont lancé des campagnes de recherches pour en apprendre davantage sur les effets sanitaires de ces substances. Les PFCAs comme tous les composés perfluorés sont très stables grâce à la force de liaison importante entre l'ion carbone et le fluor. La solubilité des PFCAs dans l'eau et les solvants organiques est faible. Il n'y a pas de donnée disponible relative à la dégradation des PFCAs dans l'environnement. Chez les mammifères ils ne sont pas bioaccumulés directement dans les tissus adipeux mais se lient aux protéines et s'accumulent dans le foie et le sang. Le premier PFCAs issu de la dégradation thermique du PTFE montré du doigt par les autorités américaines est l'acide PerFluoroOctanoïque. L'US Environmental Protection Agency en 2005 dénonce la cancérogénicité avérée de l'acide PerFluoroOctanoïque (PFOA, C8, APFO) chez l'animal. [109] [115]. Le PFOA est synthétisé industriellement depuis les années 1940. Il sert de tensioactif dans la polymérisation en émulsion des fluoropolymères. Il peut donc être émis lors de la décomposition des fluoropolymères [36] [5].

Le PFOA fait parti des composés finaux de la dégradation des PFCs dans l'environnement. Le CSST, la Commission québécoise de la sécurité et la santé au travail (base de données Reptox) pointe des effets sanitaires aigus sur l'homme lors d'inhalation du TFA tels que la toux, expectorations, douleurs à la poitrine dommages pulmonaires pouvant causer la mort (exposition à des concentrations élevées).

Les PFCAs émis lors de la combustion du Teflon sont des éléments mineurs. Par manque d'informations aucune AEGL n'est proposé. Il est évident que les informations éparses et insuffisantes sur cette famille de composés concernant les risques sur la santé des personnes est problématique pour la hiérarchisation.

4. Hiérarchisation des polluants

La démarche de hiérarchisation a été expliquée dans la partie 2.

Afin de faciliter le choix des polluants nous allons procéder à une hiérarchisation matériau par matériau avant de discuter d'un consensus concernant les polluants prioritairement mesurables dans l'environnement. Tout ceci dans le but d'obtenir de données quantitatives manquantes afin de réaliser une évaluation quantitative des risques par la suite.

4.1 Kevlar®

L'étape de hiérarchisation des substances n'est possible que pour celles dont nous avons des données quantitatives, pour lesquelles nous avons des valeurs guides et dont les expositions se font par inhalation. Ainsi pour le Kevlar®, il ne sera possible de hiérarchiser que les composés suivants : le CO₂, le CO, le NO₂, le C₂H₂, le HCN et le NH₃. Le facteur limitant étant l'absence de données quantitatives d'émission lors de la combustion du Kevlar® pour les hydrocarbures, l'HCl et le SO₂.

Au vue des données disponibles, on s'aperçoit qu'il n'y a pas d'AEGL1 pour chaque composé à étudier. Dans le cas du Kevlar® seront donc utilisées les AEGL2. Etant donné qu'un primo intervenant est susceptible d'être sur le lieu d'intervention d'un crash d'avion durant une journée, seront considérées les AEGLs pour 8 heures d'exposition.

Tableau 41 : Hiérarchisation des polluants issus de la combustion du Kevlar® selon les AEGL2.

Substances	Quantité de gaz émise (mg/g de Kevlar® brulé)	AEGL2 pour 8 heures (ppm)	Ratio (quantité de gaz émise / AEGL2)	Classification
HCN	14	2,5	5,6	1 ^{er}
CO	50	27	1,9	2 ^{ème}
NO ₂	10	6,7	1,5	3 ^{ème}
NH ₃	0,5	110	0,0	4 ^{ème}
CO ₂	1,85	Pas de donnés	/	/
C ₂ H ₂	1	Pas de donnés	/	/

Pour deux composés émis : le CO₂ et le C₂H₂, il n'existe pas d'AEGL. Même si ces composés sont peu toxiques au vu des données bibliographiques présentées dans le chapitre précédent, il est tout de même intéressant de hiérarchiser de la même façon que précédemment, mais cette fois-ci en utilisant les valeurs de PAC2.

Tableau 42 : Hiérarchisation des polluants issus de la combustion du Kevlar® selon les PAC2.

Substances	Quantité de gaz émise (mg/g de Kevlar® brulé)	PAC2 pour 1 heure (ppm)	Ratio (quantité de gaz émise / PAC2)	Classification
HCN	14	7,1	2,0	1 ^{er}
NO ₂	10	12	0,8	2 ^{ème}
CO	50	83	0,6	3 ^{ème}
NH ₃	0,5	160	3.E-03	4 ^{ème}
C ₂ H ₂	1	2500	4.E-04	5 ^{ème}
CO ₂	1,85	30 000	6.E-05	6 ^{ème}

Selon les classifications précédentes réalisées pour les composés issus de la dégradation du Kevlar® par combustion, on observe que le HCN, le NO₂ et le CO seraient les trois substances à prendre en compte en priorité s'il l'on devait réaliser une évaluation des risques. En effet, ce sont les trois substances retrouvées en plus grandes quantités et qui présentent également les valeurs guides les plus faibles.

On peut remarquer également que si l'on classe selon les AEGL2 ou les PAC2, l'ordre se modifie. En effet, si le HCN reste le composé premier, le NO₂ et CO se retrouvent soit en deuxième soit en troisième position. Les AEGL étant des valeurs guides plus fiables que les PACs, et qui plus est nous permettant de nous baser sur une durée d'exposition de 8 heures correspondant au temps passé par un professionnel sur une intervention comme un crash d'avion, il semble plus objectif de considérer les ratios effectués à l'aide des AEGL. Ainsi si seulement deux composés prioritaires devaient ressortir de cette étude pour une future évaluation des risques, il faudrait retenir le HCN et le CO.

L'évaluation des risques quantitative n'est pas réalisable actuellement pour le Kevlar®. En effet, malgré la disponibilité des VTR pour le HCN et le CO, nous n'avons pas de données quantitatives utilisables des gaz émis. En effet, les données que nous avons sont en milligramme de gaz émis par gramme de Kevlar® brûlé. Nous n'avons aucune donnée quantitative sur la répartition en volume d'air de ces gaz. De plus nous n'avons pas de données quantifiées sur la composition en Kevlar® par véhicule. Toutes ces données manquantes sont un frein à la modélisation de l'exposition quantitative du risque suite à la combustion du Kevlar®.

4.2 Fibres de carbone

A partir des valeurs de Lipscomb *et al.* (1997) reprise dans le rapport de l'US air force nous avons hiérarchisé ces polluants grâce à un ratio comportant au numérateur, les concentrations et au dénominateur les valeurs guides utilisées. Un certain nombre de substances n'ont pas pu être hiérarchisé par manque de valeurs guides.

Tableau 43 : Hiérarchisation pour les polluants retrouvés sur les fibres.

Substances	Quantité de polluant émise (µg/g de particule)	PAC2 pour 1 heure (ppm)	Ratio (quantité de polluant / PAC2)	Classification
Fluoranthène	2130	0,009	236666	1 ^{er}
Quinoline	3480	5,000	696	2 ^{ème}
Anthracène	1700	4,100	413	3 ^{ème}
Aniline	2990	12,000	249	4 ^{ème}
Dibenzofuran	1360	7,300	186	5 ^{ème}
Phénol	2170	23,000	94	6 ^{ème}
Diphenylether	1050	20,000	53	7 ^{ème}

Tableau 44 : Hiérarchisation pour les polluants retrouvés dans la vapeur.

Substances	Quantité de polluant émise (µg/m3)	PAC2 pour 1 heure (ppm)	Ratio (quantité de polluant / PAC2)	Classification
Phénol	1600	23,0	69,6	1 ^{er}
Aniline	571	12,0	47,6	2 ^{ème}
2-methylphenol	125	24,9	25,0	3 ^{ème}
diphenylether	190	20,0	9,5	4 ^{ème}
Quinoline	41,5	5,0	8,3	5 ^{ème}
4-methylphenol	106	24,9	4,3	6 ^{ème}
Biphenyl	11.4	9,6	1,2	7 ^{ème}

La hiérarchisation montre une position nettement supérieure pour le fluoranthène. En effet, la quantité émise est relativement importante mais surtout, la valeur de PAC 2 pour ce polluant est de loin la plus faible. De plus, ce polluant appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui est connue pour la toxicité de certains produits la composant. L'anthracène, classé en troisième position appartient également à cette famille.

La quinoline est placée en deuxième et cinquième position dans la hiérarchisation et semble être une substance relativement inquiétante de part son potentiel génotoxique. Malgré tout, il n'existe pas à notre connaissance de moyens de mesurer ce polluant et cela pose un réel problème dans notre situation où nous cherchons à évaluer et mesurer le risque encouru par les primo intervenants.

A première vue le point négatif ressortant de cette hiérarchisation est qu'il existe des incohérences entre les valeurs de PAC2 et à la toxicité étudiée des différentes substances. Par exemple, la quinoline, a priori moins toxique que l'aniline à une valeur de PAC2 plus faible. De plus, la toxicité du fluoranthène a été difficile à mettre en évidence et pourtant la valeur de PAC2 est très faible ce qui semble montrer que des facteurs dont nous ignorons la provenance ont été utilisés, peut être cela est il lié à la famille à laquelle appartient ce composé qui a induit l'utilisation de facteurs de sécurités

importants. Cette hypothèse semble confirmée au vu de la valeur relativement faible du PAC2 de l'antracène.

L'aniline semble être un polluant préoccupant en raison de son potentiel toxique décrit précédemment. Cette substance est retrouvée en quantité importante adsorbée sur les fibres mais aussi dans la vapeur ce qui augmente d'autant plus le risque d'exposition par les primo-intervenants. Les amines sont des substances pour lesquelles des méthodes métrologiques existent. La mesure de l'aniline lors d'un incident sera donc probablement à réaliser.

Le phénol est retrouvé en première position des polluants retrouvés dans la vapeur et est également présent sur les fibres. En raison de la toxicité présumée de ce polluant lors d'exposition chronique aux vapeurs, il serait logique de le mesurer. De plus, les 2 et 4-méthylphénols présents dans la vapeur sont mesurables en même temps que le phénol. La mesure du phénol et des crésols permettrait donc d'avoir des informations importantes pour plusieurs polluants en une seule mesure ce qui est intéressant.

Pour ces deux derniers polluants nous disposons de valeurs de concentrations mesurées dans l'air ainsi que de VTR à seuil pour une exposition par inhalation. Il est alors possible dans ce rare cas d'évaluer quantitativement le risque. Pour cela, nous calculons un quotient de danger qui nous permettra d'estimer si les primo-intervenants encourent un risque au vu de l'exposition à de telles concentrations de polluants en divisant la concentration par la VTR.

Pour l'aniline, nous disposons d'une concentration dans l'air de $571\mu\text{g}/\text{m}^3$ et d'une VTR de $1.10^{-3}\text{ mg}/\text{m}^3$ soit $1\mu\text{g}/\text{m}^3$. Le quotient de danger est donc de $571/1 = 571$.

Pour le phénol, la concentration est de $1600\mu\text{g}/\text{m}^3$ et la VTR de $200\mu\text{g}/\text{m}^3$. Le quotient de danger est donc de $1600/200 = 8$.

Dans les deux cas ces quotients sont très élevés puisque si le risque était nul nous devrions avoir des quotients égaux au maximum à 1. Cela signifie que, si les estimations de concentrations dans la vapeur sont exactes et que nos VTR ont été bien choisies, un risque très important existe pour les primo-intervenants lors d'une exposition à l'aniline et au phénol par inhalation en exposition chronique. Ce point spécifique sera rediscuté dans la partie « discussion » à la fin du rapport.

En règle générale dans cette hiérarchisation, les ordres de grandeurs des PAC2 sont plutôt bien corrélés avec la toxicité présumée des différentes substances et la hiérarchisation peut nous donner une bonne indication des polluants émis à mesurer en priorité. De plus, nous constatons que le phénol et l'aniline que nous venons d'évaluer comme des polluants induisant un potentiel risque pour la santé des primo-intervenants sont présents en haut de la hiérarchisation et que celle-ci est donc un indicateur correct pour une première estimation du risque.

Une autre question peut être soulevée ici puisque les polluants retrouvés ne sont pas sous la même forme. En effet, nous pouvons nous demander si les effets toxiques sont les mêmes selon la forme libre ou adsorbée du polluant.

Le dernier type de polluant que nous considérons dans cette partie est la fraction constituée de fibres seules ou « nues ». Nous n'avons pas réalisé de hiérarchisation puisque nous ne disposons de

données que pour un seul type de fibres. Toutefois ce polluant est à considérer avec grand intérêt en raison de la quantité émise qui semble dans certains cas largement supérieure aux valeurs d'expositions préconisées.

Au vu de cette hiérarchisation, plusieurs questions se posent alors: les effets toxiques des fibres seules sont-ils à additionner avec les effets des polluants seuls ? Ou au contraire, l'adsorption à des fibres de grande taille ne permettrait elle pas une élimination par les voies aériennes supérieures du polluant avant sa pénétration dans l'organisme ? La métrologie proposée permettra-t-elle de mesurer correctement les polluants malgré leurs formes différentes ?

Ces questions restent pour le moment sans réponse mais il est probable qu'une notion de pondération soit à inclure aux valeurs obtenues lors d'une évaluation quantitative des risques en fonction des résultats obtenus lors de la quantification et de la littérature existante à ce moment là.

Le dernier type de polluant que nous considérons dans cette partie est la fraction constituée de fibres seules ou « nues ». Nous n'avons pas réalisé de hiérarchisation puisque nous ne disposons de données que pour un seul type de fibres. Toutefois ce polluant est à considérer avec grand intérêt en raison de la quantité émise qui semble dans certains cas largement supérieure aux valeurs d'expositions préconisées.

4.3 PTFE

Après la revue bibliographique présentée dans le chapitre précédent, une première élimination peut être faite de certains composés malheureusement par manque de données sur les effets sanitaires.

Les PFCs sont largement émis lors de la combustion du Téflon® cependant les effets sanitaires aigus avérés chez l'homme restent peu documentés. De plus, aucune AEGL n'est proposée. En ce qui concerne les PFCAs, le seul acide carboxylique perfluoré émis qui a été répertorié dans les études est le TFA, mais il est émis en faible proportion. Les recherches à visée sanitaire se sont plus concentrées sur le PFOA dont les effets toxiques par inhalation ont clairement été prouvés chez les oiseaux. En vue du peu d'informations concernant ces deux familles de composés les PFCs et les PFCAs nous ne les considérerons pas prioritaires.

La connaissance des concentrations des diverses substances émises dans l'environnement lors de la combustion de Teflon® est très limitée. Les seules données quantifiées disponibles sont détaillées dans l'étude de Garcia et al. Sur 100grammes de Teflon®, la pyrolyse à 850°C donne 82 grammes de HFP (C3F6) et 12 grammes de TFE (C2F4). Lorsque les conditions de combustion (fuel et oxygène) sont atteintes à une température comprise entre 750-1050° 8,4g de CF4 et 68g de C2F6 sont émis. Ces produits résultent des réactions secondaires. En effet, le TFE est inflammable en présence d'O2 et génère alors du CF4 et CO2. Aucune donnée quantitative sur le PFIB n'a été trouvée dans les études scientifiques. C'est regrettable en vue des risques sanitaires importants avérés de ce composé. Le tableau 45 récapitule les données actuellement disponibles pour une hiérarchisation quantitative.

Tableau 45 : Synthèse des informations disponibles pour la hiérarchisation

Produits de décomposition	Résumé des effets sanitaires	AEGL2 _{8h} en ppm	Concentrations émises (g) sur 100g de Teflon® brûlé
COF ₂ (fluorure de carbonyle)	Fort irritant des muqueuses, des yeux, des voies respiratoires. Sa toxicité est liée à celle du HF mais elle est cependant plus importante car il peut pénétrer plus profond dans les poumons	0,087	Aucune concentration rapportée
HF (Fluorure d'hydrogène)	irritation des muqueuses oculaires, nasales et respiratoires pouvant évoluer vers des brûlures de type chimique. Les lésions caustiques peuvent continuer d'évoluer jusqu'à l'œdème pulmonaire	12	Aucune concentration rapportée
TFE (tetrafluoroéthylène)	Effets néphrotoxiques avérés réversibles chez les rongeurs	230	12
HFP (hexafluoropropylène)	toxicité sur les voies respiratoires et les reins chez les rats	19	82
PFIB	Lésions au niveau des tissus pulmonaires; symptôme le plus grave: formation d'un œdème pulmonaire (1-4h après exposition); complète guérison en 72h autres symptômes: dyspnée à l'effort, orthodyspnée, dyspnée au repos	0,014	Aucune concentration rapportée
CF ₄ (tétrafluorométhane)	possibilité d'asphyxie simple vertiges, maux de tête, incoordination musculaire, paralysie des membres, inconscience,	Aucune AEGL	8,4
C ₂ F ₆ (hexafluoroéthane)	Mêmes effets que le CF ₄	Aucune AEGL	68

Nous voyons très clairement que nous manquons de données quantitatives pour calculer les ratios de danger. Ainsi, la hiérarchisation ne peut se faire que qualitativement.

En effet, le calcul du ratio (concentration émise / AEGL_{28h}) n'est possible que sur HFP et le TFE. Cela n'est donc pas pertinent. La priorisation des polluants ne pourra se faire que qualitativement en discutant de la criticité des AEGL ainsi que de la toxicité relative des différents polluants. L'AEGL₂ a été choisi pour tous les produits de combustion pour harmoniser la hiérarchisation. Le PFIB et le fluorure de carbonyle par exemple ne possèdent pas d'AEGL₁.

En regardant les valeurs des AEGL nous obtenons ce classement du plus (AEGL_{28h} la plus faible) au moins toxique : PFIB > COF₂ > HF > HFP > TFE. Ce classement peut être corrélé avec les effets sanitaires respectifs des polluants. En effet, le PFIB est un gaz très toxique. Sa toxicité est associée à celle du phosgène utilisé comme arme de guerre pendant la 1^{ère} Guerre Mondiale.

Plusieurs intoxications chez l'homme et même des cas de létalité ont été rapportés. Le CO₂F est un gaz irritant, sa toxicité est associée à celle du fluorure d'hydrogène car en présence d'air humide il s'hydrolyse rapidement en HF et CO₂. Cependant il est plus toxique que l'HF car il peut pénétrer dans les voies respiratoires profondes et libérer ensuite dans les poumons du HF.

La toxicité de l'HF n'est plus à remettre en cause au vue du nombre de données scientifiques lui étant consacré. La question qui se pose reste son comportement dans l'environnement. Nous savons qu'il est très soluble dans l'eau, il peut donc être rapidement lessivé de l'atmosphère par la pluie. Son comportement est extrêmement lié aux conditions météorologiques. Les informations sur le HFP et le TFE se contredisent. Selon la criticité des AEGL le HFP est plus toxique cependant dans les articles bibliographiques, il semblerait que sa toxicité soit considérée comme négligeable.

4.4 Synthèse de la hiérarchisation

Les matériaux composites en fibre de carbone sont les plus présents dans la composition des véhicules étudiés. Quantitativement, les polluants émis par ce type de matériau sont donc considérés comme les plus préoccupants.

Dans ce cas, nous sommes en premier lieu en présence d'un « polluant » particulier puisque ces matériaux en fibre de carbone relarguent, lors de la combustion, des fibres. Les concentrations ayant pu être mesurées semblent supérieures à la limite actuellement fixée par l'AFSSET et la NASA. Etant donné les plaintes reportées par certains primo-intervenants concernant des irritations des voies respiratoires et les données épidémiologiques existantes concernant la dangerosité de certaines fibres comme l'amiante, nous préconisons tout d'abord de mesurer les quantités de fibres émises. Cela permettra de confirmer les données quantitatives obtenues, d'évaluer plus précisément le risque encouru par les primo-intervenants et les accompagnants et de voir si les mesures de protections existant actuellement sont adaptées ou si de nouvelles doivent être mises en place.

Concernant les composés chimiques nous avons, au vu de la hiérarchisation matériau par matériau, sélectionné une dizaine de composés qui sont les suivants :

- Cyanure d'hydrogène
- Monoxyde de carbone
- Dioxyde d'azote
- Aniline
- Phénol et crésols
- HAP (fluoranthène, anthracène, dibenzofurane)
- Polyfluoroisobutylène
- Fluorure d'hydrogène

Les composés issus de la combustion les plus spécifiques à notre cas sont l'aniline, le phénol, les crésols, le PFIB et le HF. Comme expliqué dans la démarche l'exposition aiguë a été choisie pour ces composés. Les autres sont communs à la combustion des trois types de matériaux et sont des polluants émis lors de la combustion en règle générale quelle que soit la situation, il aurait donc été intéressant d'évaluer l'exposition chronique pour ces composés. Cette évaluation ayant été rendue impossible par l'absence de valeurs toxicologiques de référence chroniques nous avons décidé de considérer uniquement l'exposition aiguë. Malgré tout il était préconisé de prendre en compte les effets à moyen et long terme des polluants sur les intervenants et nous jugeons impensable de ne pas mesurer des polluants tels que les HAP par exemple en raison de leur toxicité et de leurs effets probables sur le long terme.

Le cas du Téflon® est particulier, en effet, ce composé est très peu représenté dans les véhicules en comparaison avec le Kevlar® et les composites en fibres de carbone. Néanmoins, ses produits de dégradation sont, pour certains, très toxiques.

Dans l'état actuel des connaissances, aucune méthode d'échantillonnage et d'analyse n'est répertoriée pour le HFP et le TFE.[12]Ces composés ont donc été éliminés de la liste des polluants à mesurer.

Le TFE fait actuellement l'objet d'études concernant d'éventuels effets cancérigènes, la question de sa mesure devra donc être reposée en cas de cancérogénicité avérée.

Le PFIB a été, quant à lui, en raison de sa haute toxicité et des données épidémiologiques existantes, placé d'office dans la liste des polluants à mesurer malgré les difficultés métrologiques qu'il pose.

Compte tenu du comportement du fluorure de carbonyle et la plus grande possibilité métrologique pour le fluorure d'hydrogène, nous avons gardé ce dernier.

5. Métrologie

Les polluants prioritaires ayant été identifiés, il est maintenant nécessaire de s'intéresser aux méthodes existantes pour effectuer les mesures à l'échelle de l'individu.

Dans une première partie, on s'intéressera à la mesure des polluants prioritaires, « facilement » mesurables, c'est-à-dire des polluants pour lesquels il existe une méthode normalisée de mesure. Pour la plupart des polluants, on s'attardera donc davantage sur les méthodes de prélèvement et d'échantillonnage que sur les techniques analytiques en elles-mêmes. Le laboratoire sait effectuer la majorité des dosages envisageables des lors que des prélèvements de terrain ont été effectués à temps.

Dans une deuxième partie, le cas particulier du PFIB sera abordé. Comme cela a été expliqué précédemment, ce gaz est issu de la combustion du PTFE contenu dans les véhicules et il est extrêmement dangereux d'un point de vue sanitaire. Cependant, le PFIB ne dispose d'aucune méthode de mesure normalisée. Un travail bibliographique a donc été nécessaire pour recenser les recherches effectuées dans ce domaine.

5.1 Métrologie des polluants prioritaires « facilement » mesurables

Pour répertorier les méthodes d'échantillonnage des polluants, la base MétroPol disponible sur le site internet de l'INRS a été consultée. Il s'agit d'un recueil de méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques. Ces méthodes ont été élaborées par des spécialistes des laboratoires interrégionaux de chimie des CRAM et des laboratoires du Département Métrologie des polluants de l'INRS. Il a également été effectué des recherches sur la base de données des fiches toxicologiques réalisées par l'INRS sur différentes

substances chimiques. Suite au travail de hiérarchisation réalisé précédemment, il a été décidé de mesurer 10 polluants prioritaires issus de la combustion du Kevlar®, du Téflon®, et des fibres de carbone .

On remarque que la plupart des méthodes d'échantillonnage de gaz sont assez difficiles à mettre en œuvre pour des primo-intervenants. En effet, pour la majorité des gaz, il a été proposé une méthode de piégeage gaz/solide. Ces composés sont piégés le plus souvent par réaction chimique avec un réactif déposé sur le support. Le piégeage a lieu par circulation forcée de l'air dans un circuit (filtre, filtre imprégné, cartouche). Une pompe nécessitant une alimentation électrique est donc nécessaire pour effectuer le prélèvement de gaz, ce qui pose quelques difficultés d'ordre pratique pour des professionnels en intervention.

Mais les méthodes d'échantillonnage passif (piégeage par diffusion au travers d'un support), même si elles présentent de nombreux avantages (peu coûteuses, simples à mettre en œuvre, pas de pompage nécessaire) ne conviennent pas dans le cas des primo-intervenants. En effet, elles sont surtout utilisées pour des prélèvements de longue durée (plusieurs semaines). Or, dans le cas des primo-intervenants, il s'agit de prélèvements ponctuels sur des périodes assez courtes (quelques heures).

Dans la mesure où seules les méthodes de piégeage par réaction chimique sont pour l'instant envisageables, il serait judicieux qu'une personne de l'équipe d'intervention soit exclusivement chargée de réaliser les prélèvements. Cela permettrait d'effectuer correctement les prélèvements tout en évitant de perturber l'activité des primo-intervenants. L'annexe 1 balaye les différentes méthodes d'échantillonnage et d'extractions des différents polluants.

5.2 Métrologie du PFIB

D'un point de vue métrologique, le PFIB est un cas particulier. En effet, comme on a pu le voir précédemment, ce gaz issu de la combustion du Téflon®, est extrêmement dangereux pour la santé. Cependant, le PFIB ne dispose d'aucune méthode de mesure normalisée. Très peu d'études ont été faites pour tenter d'établir un protocole de mesure de ce gaz. Un travail bibliographique a donc été nécessaire pour recenser les recherches effectuées dans ce domaine. Muir et al. (2005) ont travaillé sur l'analyse des agents chimiques de guerre, et plus particulièrement sur l'utilisation de nucléophiles bis pour la détection de phosgène et de PFIB à l'état de trace. [103]

Le PFIB et le phosgène ne peuvent pas être analysés directement par chromatographie gazeuse. En effet, leur point d'ébullition est bas (respectivement 7 et 6°C pour le phosgène et le PFIB). Ils ont donc tendance à s'hydrolyser facilement et ils libèrent des halogénures d'hydrogène qui corrodent les colonnes GC (chromatographie gazeuse). Pour contourner les problèmes de corrosion, le phosphène et le PFIB doivent être dérivés et les dérivés sont ensuite analysés. Les deux gaz réagissent avec des nucléophiles en mode pas à pas pour donner des produits de substitution; certains produits de substitution obtenus ne sont pas corrosifs contrairement au phosgène et au PFIB et peuvent donc être analysés.

Des expériences avec le phosgène et les nucléophiles dans l'eau ont permis d'établir que les groupes amines primaires et mercaptans sont hautement réactifs ; en revanche, les groupes hydroxyles ont une réactivité beaucoup plus faible. Le modèle de réactivité du PFIB est similaire : les amines et les thiols

réagissent mieux que les alcools. Au terme de différentes expériences réalisées par Muir et al. (1995), il a été montré que le 2-Aminothiophénol (ATP), le 3,4-Dimercaptotoluène (DMT) et le 2-Hydroxyméthylpiperidine (HMP) sont des nucléophiles capables de former des dérivés thermiquement stables avec le phosgène et le PFIB quand ils sont piégés sur un tube Tenax contenant de la triéthylamine.

Après la désorption thermique, les produits ont été analysés par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) en mode SIM (Selective Ion Monitoring). Il convient de préciser que la méthode de la désorption thermique est spécifiquement plus sensible puisqu'il n'y a aucune dilution des échantillons avant l'analyse, contrairement à la méthode d'extraction par solvant. Un autre avantage de la formation de dérivés contenant des atomes d'azote et de soufre, est la possibilité d'utiliser la détection FPD (Déflecteur à Ionisation de Flamme) ou NPD (Déflecteur Azote Phosphore) pour analyser les composés de manière spécifique.

Dans les années à venir, il serait intéressant de développer un composé capable de réaliser la dérivation d'un large spectre de gaz, et permettant donc de détecter de nombreux gaz utilisés dans le domaine militaire et pouvant présenter un risque sanitaire.

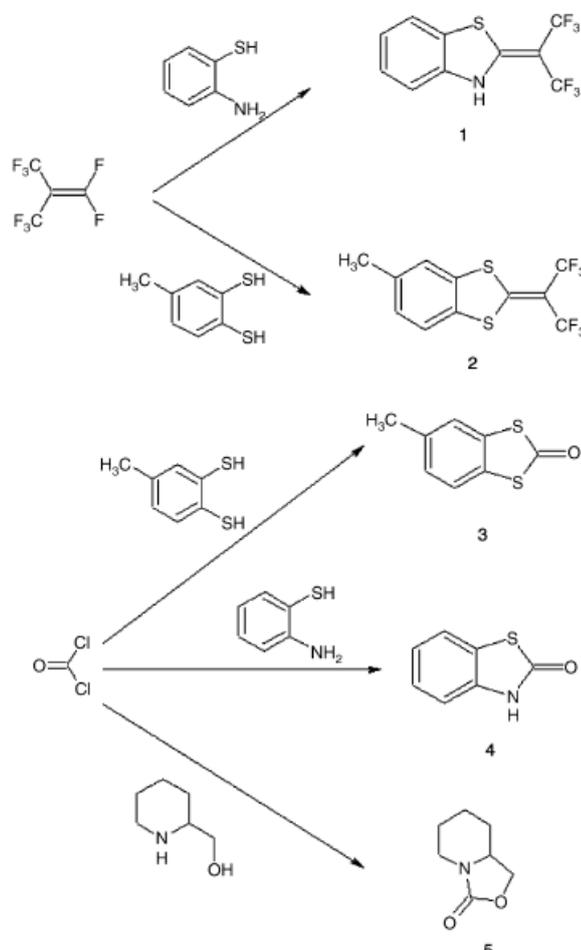


Figure 12: Produits issus de la réaction du PFIB et du phosgène avec le 2-aminothiophénol (ATP), le 3, 4-dimercaptotoluène (DMT) et le 2-hydroxyméthylpiperidine (HMP).

Au terme de cette partie métrologie, il convient de distinguer le PFIB du reste des polluants, car il n'existe aucune méthode normalisée d'échantillonnage et de mesure, directement applicable pour les primo-intervenants. Or, au vu de la gravité des effets sanitaires engendrés par l'inhalation de ce gaz,

même en très faible quantité, il serait judicieux de s'appuyer sur les travaux expérimentaux actuels et de concentrer les efforts futurs de recherche en métrologie sur l'élaboration d'une méthode concrète d'échantillonnage et de mesure de ce gaz.

Tant qu'il n'existe pas de protocole de mesure de PFIB, il est nécessaire de mesurer les gaz pour lesquels il existe une méthode normalisée d'extraction et de mesure. Même si ces gaz mesurés ne sont pas aussi dangereux pour la santé que le PFIB, les résultats obtenus permettront de garder une trace des expositions des primo-intervenants. Cette traçabilité des expositions, même si elle n'a pas d'impact immédiat sur la conduite des opérations, constituera un outil d'information et d'aide à la décision pour le Service de Santé des Armées. Il sera ainsi possible d'avoir un retour d'expérience, de mettre en place des actions préventives et d'orienter d'éventuelles études épidémiologiques ou biométries.

6. Discussion

1. Polluants retenus

L'objectif de cette étude était de sélectionner environ six polluants ou familles de polluants à mesurer lors de la combustion de matériaux composites présents dans certains véhicules utilisés dans le domaine militaire. Cela aura pour but de compléter les connaissances actuelles en matière de quantification et ce, afin de pouvoir réaliser une évaluation quantitative des risques encourus par les primo-intervenants lors des opérations de secours à personnes.

En premier lieu, nous avons choisi trois matériaux composites du fait, soit de leur présence en grande quantité, soit en raison de leurs propriétés novatrices, développement futur ou dangerosité. Cette pré-sélection annonce d'ores et déjà que notre étude ne sera pas une revue exhaustive de l'ensemble des polluants pouvant être émis par la combustion d'autres matériaux composites, et plus généralement d'autres polluants émis lors de l'incendie d'un véhicule ou d'un crash d'avion.

2. Difficultés

La première difficulté s'est posée lors des recherches concernant la proportion et le type de matériaux composites entrant dans la composition des véhicules militaires. Une fois éclairées sur ce point, s'est posé le problème des composés de dégradations issus de la combustion de ces matériaux. Quand les mécanismes de dégradation ont été renseignés et les produits listés nous disposions d'une base pour commencer les recherches sur les effets dose/réponse. Les VTR sont les valeurs habituellement utilisées en premier lieu mais, sur l'ensemble des polluants, très peu de ces valeurs étaient disponibles. D'autres solutions ont donc été envisagées pour éviter que l'étude ne s'arrête. Nous avons donc décidé d'utiliser des valeurs guides proposées pour la gestion de situations d'urgence (AEGL, PAC).

Aucune données concernant l'exposition, que ce soit par modélisation ou mesure, n'étaient que très rarement disponibles. Ainsi, l'évaluation quantitative des risques n'a pu être complètement réalisée comme nous l'avions présagé initialement.

Le fait que cette étude soit la première de ce type que nous réalisons n'a pas facilité le travail, surtout lors des choix qu'il a fallu effectuer. Les recherches auraient pu être encore plus approfondies, notamment concernant la revue bibliographique. Le temps imparti devait être respecté, nous avons décidé d'arrêter nos recherches à un moment donné pour pouvoir nous consacrer à la phase de réflexion.

3. Incertitudes, limites de l'étude

Pour pallier certaines difficultés (manque de données quantitatives, qualitatives, valeurs de référence) rencontrées tout au long de l'étude des décisions ont dû être prises pour pouvoir obtenir un minimum de conclusions interprétables.

Le fait de choisir des valeurs guides au lieu de valeurs de référence rend notre hiérarchisation et nos conclusions inadaptées pour une évaluation du risque encouru par les intervenants. Cette étude met donc en évidence le manque cruel de données et les efforts de recherche et de mesure à mobiliser pour pallier ce vide. D'autant plus à l'heure actuelle où l'industrie du matériau composite est en plein essor.

D'autre part, toute l'étude relative au Kevlar® est basée uniquement sur des données fournies par les études réalisées par la société DuPont. Ce point est très critiquable car, dans ce cas, le fabricant est à la fois juge et partie et que l'objectivité des données peut alors être remise en cause. Dans cette même étude, nous avons également considéré les émissions de dioxyde d'azote (NO₂) et non de protoxyde d'azote (N₂O).

Les polluants considérés sont, comme dit précédemment, une liste non exhaustive de ce qui peut être émis durant un accident type crash, l'exposition des intervenants est donc sous-estimée. De plus, les polluants ont été évalués individuellement sans considérer l'effet de synergie potentiel pouvant se produire.

Concernant les polluants fixés sur les fibres, nous n'avons pas considéré l'augmentation potentielle de leur toxicité individuelle due à l'association. Nous n'avons pas non plus considéré que les fibres les plus grosses puissent être ingérées au lieu d'être inhalées ce qui aurait nécessité une nouvelle réflexion.

Concernant le point particulier des polluants aniline et phénol, une évaluation quantitative du risque a pu être réalisée concernant l'exposition chronique par inhalation. L'article de l'US air force [144] nous fournissant ces valeurs de concentration montre que la vapeur obtenue à partir de la combustion du matériau composite concerné a été recueillie dans une enceinte fermée. Or en situation réelle de crash ou d'incendie, nous serions en environnement extérieur où les vapeurs seraient diluées dans l'atmosphère et dispersées relativement rapidement selon les conditions météorologiques. Une modélisation pourrait être utilisée pour connaître la dispersion des polluants mais il reste fondamental de réaliser des mesures précises à différents endroits de l'incident pour pouvoir réellement conclure à un risque pour les primo-intervenants ou le personnel accompagnant.

Le risque lié à l'exposition à ces polluants est le seul que nous ayons pu réaliser de manière quantitative. Il n'est bien sûr pas représentatif du risque global lié à l'exposition des primo-intervenants à l'ensemble des polluants émis par la combustion de l'ensemble des matériaux composites d'un véhicule militaire, mais permet toutefois de montrer que notre manière de procéder pour la hiérarchisation semble correcte. Cela semble confirmer que les inquiétudes concernant les risques pour la santé des intervenants sont fondées et que des mesures ainsi que des évaluations plus approfondies seront à réaliser dans un futur proche.

CONCLUSION

Au vu des connaissances actuelles, ce rapport n'est qu'un travail préliminaire à la détermination réelle du risque encouru par les primo-intervenants lors de secours à personnes en situation d'incendie de matériaux composites militaires.

Les informations relatives aux produits de combustion émis sont hétérogènes. La dégradation au feu des matériaux comme les fibres de carbone ou encore le Téflon® ont fait l'objet d'études expérimentales, qui n'ont été que très peu réalisées pour le Kevlar®. Il a tout de même été possible de mettre en évidence, par une hiérarchisation mettant en balance la quantité de polluant émis et sa dangerosité, une dizaine de polluants préoccupants. Ces substances seront à surveiller plus particulièrement, notamment à l'aide de techniques de mesures utilisables sur le terrain lors de tels accidents. Nous pouvons appuyer le fait que pour la hiérarchisation nous avons procédé au départ matériau par matériau sans tenir compte d'éventuelle synergie entre les polluants dans les fumées émises lors d'incendie. Ceci minimise sans doute les effets sanitaires encourus par les primo-intervenants.

Quel que soit le matériau composite étudié, il est important de noter le manque cruel de données quantitatives concernant les substances émises suite à la combustion des matériaux composites. Actuellement, une évaluation quantitative complète des risques chez les primo-intervenants lors de situations telles, n'est pas envisageable.

Lors de cette étude, nous nous sommes concentrées uniquement sur des expositions aiguës par inhalation. Même si ces situations d'incendies particuliers sont accidentelles, certains composés produits lors de la combustion des matériaux composites sont des molécules classiquement retrouvées lors de feux et les primo-intervenants sont donc susceptibles d'y être exposés de manière relativement fréquente. Une étude d'exposition sub-chronique voire chronique serait alors à envisager pour certaines d'entre elles.

A l'heure actuelle, la technologie des matériaux composites est en plein essor afin de répondre à l'attente des constructeurs en termes d'amélioration de performance des véhicules que ce soit dans le domaine terrestre, maritime ou aéronautique. Les primo-intervenants, lors d'incendie de ces véhicules, sont, et seront donc, de plus en plus exposés aux produits de combustion de ces nouveaux matériaux. Nous pouvons citer le dernier en date en France; le crash du Mirage 2000N dans la Creuse, le 1^{er} Mars 2011.

Les résultats des futures études ou de celles en cours seront donc primordiaux pour combler le manque d'information dans le but de renforcer les connaissances actuelles et ainsi protéger au mieux cette population primo-intervenante.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 AFSSET, rapport d'expertise collective, (2010). Fabrication et usinage des matériaux composites à base de fibres de carbone, éléments pour l'évaluation des risques sanitaires des travailleurs en France.
- 2 Albert, R.E., Sellakumar, A.R., Laskin S., Kuschner M., Nelson N. and Snyder C.A., (1982). Gaseous formaldehyde and hydrogen chloride induction of nasal cancer in rats. *Journal of the National Cancer Institute.*, 68(4): 597-603.
- 3 Allred, E.N., Bleecker, E.R., Chaitman, B.R., Dahms, T.E., Gottlieb, S.O., Hackney, J.D., Pagano, M., Selvester, R.H., Walden, S.M., and Warren J., (1989). Short-term effects of carbon monoxide exposure on the exercise performance of subjects with coronary artery disease. *New England Journal of Medicine*, 321(21):1426-1432.
- 4 Allred, E.N., Bleecker, E.R., Chaitman, B.R., Dahms, T.E., Gottlieb, S.O., Hackney, J.D., Pagano, M., Selvester, R.H., Walden, S.M., and Warren J., (1991). Effects of carbon monoxide on myocardial ischemia. *Environmental Health Perspectives*, 91: 89-132.
- 5 Andrew Eder, (2009). DuPont gets more time to test PFOA . *The News Journal*, [En ligne]: <http://www.ewg.org/news/dupont-gets-more-time-test-pfoa>.
- 6 Approach to safe nanotechnology, Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials, (2009). [En ligne]: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>.
- 7 Army technology, (2010). [En ligne] : <http://www.army-technology.com/projects/tiger>.
- 8 Aronow, WS.(1981).Aggravation of angina pectoris by two percent carboxyhemoglobin. *American Heart Journal*, 101:154-157.
- 9 ATSDR, (2003). Toxicological profiles for Fluorides, Hydrogen Fluoride and fluorine. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. [En ligne]: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- 10 ATSDR, (2009). Draft toxicological profile for carbon monoxide. [En ligne] : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp201.pdf>.
- 11 Base de donnée Furetox. [en ligne] : <http://www.furetox.fr/>.
- 12 Bethel, R.A., Sheppard, D., Geffroy, B., Tam, E., Nadel, J.A., and Boushey, H.A., (1985). Effect of 0.25 ppm sulfur dioxide on airway resistance in freely breathing, heavily exercising, asthmatic subjects. *American Review of Respiratory Disease*, 131(4):659-661.
- 13 Bhadury, P.S., Singh, S., Sharma, M. and Palit, M. , (2007). Flash pyrolysis of polytetrafluoroethylene (teflon) in a quartz assembly. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78 : 288-290.
- 14 Bitron, M.D., and Aharonson, E.F., (1978). Delayed mortality of mice following inhalation. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 39(2):129-138.
- 15 Bourbigot, S., Duquesne, S., Delobel, R., (2006). Comportement aux feux des matériaux composites. [En ligne]: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastiques-et-composites-ti100/comportement-au-feu-des-composites-am5330/principes-caracteristiques-du-comportement-au-feu-am5330niv10001.html>.

- 16 California Air Resources Board, (1992). Review of the one-hour ambient air quality standard for nitrogen dioxide technical support document. Sacramento: State of California Air Resources Board Technical Support Division.
- 17 Calvin, M., and Gazenko, O.G., (1975). Foundations of space biology and medicine, special publication. National Aeronautics and Space Administration, Scientific and Technical Information Office, 374(2):78-84.
- 18 Château, G., Chavroche, J., Dupoirion, B., (2005). Composés perfluorés : Evaluation et gestion des risques liés au PFOS. EHESP.
- 19 Chen, D.M., Hsieh, W.H., Snyder, T.S., Yang, V., Litzinger, T.A. and Kuo, K.K., (1991). Combustion behavior and thermophysical properties of metal-based solid fuels. Journal of Propulsion and Power, 7: 250-257.
- 20 Chiodi, H., Dill, D.B., Consolazio, F., and Horvath, S.M., (1941). Respiratory and circulatory responses to acute carbon monoxide poisoning. American Journal of Physiology, 134:683-693.
- 21 Cohen, H.J., Drew, R.T., Johnson, J.L., and Rajagopalan, K.V., (1973). Molecular basis of the biological function of molybdenum: The relationship between sulfite oxidase and the acute toxicity of bisulfite and SO₂. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 70(12): 3655-3659.
- 22 Dalby, W., (1996). Evaluation of the Toxicity of Hydrogen Fluoride at Short Exposure Times. Petroleum Environmental Research Forum Project 92-09, performed at Stonybrook Laboratories Inc., Pennington, NJ.
- 23 Dalin NM, and Kristoffersson R. (1974). Physiological effects of a sublethal concentration of inhaled phenol on the rat. Ann. Zool. Fenn., 11:193-199.
- 24 Du Pont & Co. (E. I. du Pont de Nemours & Co.), (1960). The acute inhalation toxicity of 17 hexafluoropropylene. E. I. du Pont de Nemours & Co., Haskell Laboratory.
- 25 Du Pont Company, (1966). Acute Inhalation Toxicity (Haskell Laboratory Report Number 34-66). [Unpublished information.] E.I. DuPont de Nemours & Co., Haskell 8 Laboratory, Elkton Rd, P.O Box 50, Newark, DE 19714.
- 26 Du Pont Company. (1976), Personal Communication to the ERP Committee. 15 E.I. DuPont de Nemours & Co., Haskell Laboratory, Elkton Rd, P.O Box 50, Newark, DE 19714.
- 27 DuPont (E.I. DuPont de Nemours and Company, Inc.), (1956.) Toxicity Studies of Pyrolysis Products of Fluorinated Polymers (Teflon Polytetrafluoroethylene) with Cover Letter Dated 20 101292: Initial Submission. Haskell Laboratory Report No. 18-56. DuPont Co., Haskell Laboratory, Newark. DE.
- 28 DuPont (E.I. DuPont de Nemours and Company, Inc.), (1976). Acute Inhalation Toxicity Studies of Hydrogen Fluoride and Carbonyl Fluoride. Haskell Laboratory Report No. 485-76. DuPont Co., Haskell Laboratory, Newark. DE.
- 29 DuPont (E.I. duPont de Nemours and Company, Inc.), (1980). Inhalation Median Lethal Concentration 37 (LC50) in Hamsters. Haskell Laboratory Report No. 809-80. DuPont Co., Haskell Laboratory, 38 Newark, DE.
- 30 DuPont de Nemours and Company, (1981). Inhalation toxicity of common combustion gases. Haskell Laboratory Report. Haskell Laboratory, Newark. 238-81.

- 31 DuPont, (2003).Kevlar brand brochure, power of performance.[En ligne] : http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/assets/downloads/Kevlar_LP_brand_brochure.pdf.
- 32 DuPont, (2008).Material Safety Data Sheet Kevlar. [En ligne] : http://msds.dupont.com/msds/pdfs/EN/PEN_09004a35803a3be9.pdf.
- 33 DuPont, (2009). Kevlar® K-29 AP Next-Generation Technology Delivers Higher Performance.[En ligne] : http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/assets/downloads/K23339_KevlarAP.pdf.
- 34 DuPont, (2010).Kevlar Technical guide. [En ligne] : http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/assets/downloads/KEVLAR_Technical_Guide.pdf.
- 35 DuPont, (2010).Kevlar technology for advanced vehicle armoring.[En ligne] : http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/assets/downloads/KevlarBrochFinal_Reader.pdf.
- 36 DuPont's Teflon Cover-up, (2006). [En ligne]: <http://environmentalchemistry.com/yogi/environmental/200603tefloncoverup-pg3.html>.
- 37 E.I. duPont deNemours and Company, Inc. (1982). Subacute inhalation toxicity study of aniline in rats. OTS No. 878220240. Fiche No. 0215025. Available from EPA. Write to FOI, EPA, Washington, DC 20460.
- 38 El Ghawabi, S.H., Gaafar, M.A., El-Saharti, A.A., Ahmed, S.H., Malash, K.K., and Fares, R., (1975). Chronic cyanide exposure: a clinical, radioisotope and laboratory study. *British Journal of Industrial Medicine*, 32(3):215-219.
- 39 Ellis, D.A., Mabury, S.A., Martin, J.W. and Muir, D.C.G. (2001) Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*, 412: 321-324.
- 40 EMI SIG, (2009).Protective Action Criteria (PAC) Review 24B based on applicable AEGLs, ERPGs, or TEELs (Chemicals listed By CASRN). [En ligne] : <http://www.atlintl.com/DOE/teels/teel/Table1.pdf>.
- 41 EMI SIG, Détermning PAC values. [En ligne] : <http://orise.ora.gov/emi/scapa/chem-pacs-teels/determining-pac-values.htm>.
- 42 Encyclopédie de sécurité et santé au travail, (2000). [En ligne] : http://books.google.fr/books?id=6piwLdUbAT0C&pg=PT276&lpg=PT276&dq=fi%C3%A8vre+des+fum%C3%A9es+de+polym%C3%A8res&source=bl&ots=rR-tw5aN7Q&sig=1JiWH4t13aTEDPUq8cQUdzee894&hl=fr&ei=hZ5hTdKtCsi38gOx1fz1Cw&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=3&ved=0CCcQ6AEwAg#v=onepage&q=fi%C3%A8vre%20des%20fum%C3%A9es%20de%20polym%C3%A8res&f=false.
- 43 Fiche de données de sécurité, DuPont™ SUVA® 95 refrigerant, (2007). [En ligne]: http://msds.dupont.com/msds/pdfs/FR/PFR_09004a2f806a2e86.pdf.
- 44 Fluoropolymer Division, (2008). [En ligne]: <http://www.fluoropolymers.org/index.htm>.
- 45 Gandhi, S. and Lyon, R., (1998). Health hazard of combustion products from aircraft composite materials. US federal aviation administration, department of transportation, Washington.
- 46 Garcia, A.N., Viciano, N. and Font, R. (2007) Products obtained in the fuel-rich combustion of PTFE at high temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, 80: 85-91.
- 47 Grabois, B., (1954). Monthly Review; Publication of the Division of Industrial Hygiene, New York Department of Labor.33.

- 48 Greendyke M.D. and Hodge P.D. (1964) - Accidental death due to hydrofluoric acid. *Journal of Forensic Sciences*, 9(3): 383-390..
- 49 Griffith, F.D.; Stephens, S.S.; Tayfun, F.O., (1973). Exposure of Japanese quail and parakeets to the pyrolysis products of fry pans coated with Teflon and common cooking oils. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 34(4), 176-178.
- 50 Hackney, J.D., Linn, W.S., Bailey, R.M., Spier, C.E., and Valencia, L.M., (1984). Time course of exercise-induced bronchoconstriction in asthmatics exposed to sulfur dioxide. *Environmental Research*, 34(2):321-327.
- 51 Haldane, J.(1895). The action of carbonic oxide on man. *Journal of Physiology*, 18:430-462.
- 52 Hardy, H.L., Jeffries, W.M., Wasserman, M.M., and Waddell, W.R., (1950). Thiocyanate effect following industrial cyanide exposure - report of two cases. *The New England Journal of Medicine*, 242:968-972.
- 53 Harris DK., (1951). Polymer-fume fever. *Lancet*, 2: 1008–1011.
- 54 Henderson, Y., Haggard, H.W., Teague, M.C., Prince, A.L., and Wunderlich, R.M., (1921). Physiological effects of automobile exhaust gas and standards of ventilation for brief exposures. *Journal of Industrial Hygiene*, 3(3):79-92.
- 55 Henry, M.C., Ehrlich, R., and Blair, W.H., (1969). Effect of nitrogen dioxide on resistance of squirrel monkeys to *Klebsiella pneumoniae* infection. *Archives of Environmental Health*, 18:580-587.
- 56 Henschler, D., Stier, A., Beck, H., and Neuman, W., (1960). Odor threshold of a few important irritant gasses (sulfur dioxide, ozone, nitrogen dioxide) and observations in humans exposed to low concentrations. *Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene*, 17:547-570.
- 57 Himes J.E. (1989) - Occupational medicine in Oklahoma: hydrofluoric acid dangers. *The Journal of the Oklahoma State Medical*, 82: 567-569.
- 58 HSBD, (2006). Hydrogen cyanide. In: Base de données HSDB. [En ligne] : <http://toxnet.nlm.nih.gov>.
- 59 I N E R I S, (2005). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Fluoranthène.
- 60 I N E R I S, (2005). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Anthracène.
- 61 I N E R I S, (2005). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Phénol.
- 62 I N E R I S, (2006). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Cyanure et dérivés.
- 63 I N E R I S, (2009). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Acide Fluorhydrique.
- 64 IARC, (2010). Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–100. [en ligne] : <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf>.
- 65 Industrial Bio-Test Laboratories, (1973). Inc. Report to International Institute of Ammonia Refrigeration: Irritation threshold evaluation study with ammonia. IBT No.663-03161.
- 66 INRS, (2002). Fiche toxicologique N°101, Diphényl.

- 67 INRS, (2002). Les fibres de carbone et de graphite, éléments pour une évaluation du risque.
- 68 INRS, (2003). Dossier médico-technique, Fibres d'aramides, élément pour l'évaluation des risques.
- 69 INRS, (2004). Fiche MetrePol N°37, Phénols et crésols.
- 70 INRS, (2004). Fiche toxicologique N°97, Crésols.
- 71 INRS, (2005). Fiche toxicologique N°268, Dioxyde de carbone.
- 72 INRS, (2006). Fiche toxicologique N°133, Monoxyde d'azote, peroxyde d'azote .
- 73 INRS, (2006). Fiche toxicologique N°4, Cyanure d'hydrogène.
- 74 INRS, (2006). Fiche toxicologique N°41, Dioxyde de soufre.
- 75 INRS, (2007). Fiche MetrePol N°10, Amiante par microscopie électronique à transmission.
- 76 INRS, (2007). Fiche MetrePol N°11, Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- 77 INRS, (2007). Fiche toxicologique N°16, Ammoniac et solutions aqueuses.
- 78 INRS, (2010). Fiche toxicologique N°19, Aniline.
- 79 Institut Scientifique de la Santé Publique, (1993). Fiches internationales de sécurité chimique, Diphenylether.
- 80 JOHN S. URBANETTI, M.D., FRCP(C), FACP, FCCP ,. Toxic inhalation injury.
- 81 Jorres, R., and Magnussen, H., (1990). Airways response of asthmatics after a 30 min exposure, at resting ventilation to 0.25 ppm NO₂ or 0.5 ppm SO₂. *European Respiratory Journal*, 3(2):132-137.
- 82 Journal 20 minutes, «après l'accident du rafale, l'inquiétude sanitaire ? ». [en ligne] : <http://www.20minutes.fr/article/200674/France-Apres-l-accident-du-Rafale-l-inquietude-sanitaire.php>.
- 83 Kapeghian, J.C., Mincer, H.H., and Jones, A.B., Verlangieri, A.J., and Waters, I.W., (1982). Acute inhalation toxicity of ammonia in mice. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 29(3):371-378.
- 84 Keller, D.A., G.L. Kennedy, Jr., P.E. Ross, D.P. Kelly, and G.S. Elliott., (2000). Toxicity of
- 85 Kerr, H.D., Kulle, T.J., McIlhany, M.L., and Swidersky, P., (1978). Effects of nitrogen dioxide on pulmonary function in human subjects. An environmental chamber study. Report: ISS EPA/600/1-78/025; Order no. PB-281 186, 20.
- 86 Kerr, H.D., Kulle, T.J., McIlhany, M.L., and Swidersky, P., (1979). Effects of nitrogen dioxide on pulmonary function in human subjects: An environmental chamber study. *Environmental Research*, 19:392-404.
- 87 Kim, Y.C., and Carlson G.P., (1986). The effect of an unusual workshift on chemical toxicity. II. Studies on the exposure of rats to aniline. *Fundamental and Applied Toxicology*, 7:144-152.
- 88 Kitahara, Y., Takahashi, S., Kuramoto, N., Šala, M., Tsugoshi, T., Sablier, M. and Fujii, T., (2009). Ion attachment mass spectrometry combined with infrared image furnace for thermal analysis: Evolved gas analysis studies. *Analytical Chemistry*, 81: 3155-3158.

- 89 Kleinfeld M., (1965). Acute pulmonary edema of chemical origin. *Archives of Environmental Health*, 10: 942-946.
- 90 Leeser, J.E., Tomenson, J.A., and Bryson, D.D., (1990). A cross-sectional study of the health of cyanide salt production workers. Report No. OHS/R/2, ICI Central Toxicology Laboratory, Alderley Park, Macclesfield, Cheshire, U.K.
- 91 Leikauf, G.D., and Prows, D.R., (2001). Inorganic compounds of carbon, nitrogen and oxygen. In: *Patty's Toxicology*, 5e edition, volume 3, Ed Eula Bingham, Cohrssen Barbara, and Powell Charles P. New York, John Wiley and Sons, 625-30.
- 92 Linn, W.S., Avol, E.L., Peng, R., Shamoo, D.A., and Hackney, J.D., (1987). Replicated dose-response study of sulfur dioxide effects in normal, atopic, and asthmatic volunteers. *American Review of Respiratory Disease*, 136:1127-1134.
- 93 Linn, W.S., Venet, T.G., Shamoo, D.A., Valencia, L.M., Anzar, U.T., Spier, C.E., and Hackney, J.D., (1983). Respiratory effects of sulfur dioxide in heavily exercising asthmatics: A dose-response study. *American Review of Respiratory Disease*, 127(3):278-283.
- 94 Lund, K., J. Ekstrand, J. Boe, P. Sostrand, and J. Kongerud., (1997). Exposure to hydrogen fluoride: An experimental study in humans of concentrations of fluoride in plasma, symptoms, and lung function. *Occupational and Environmental Medicine*, 54: 32-37.
- 95 Lund, K., M. Refsnes, P. Sostrand, P. Schwarze, J. Boe, and J. Kongerud., (1995). Inflammatory cells increase in bronchoalveolar lavage fluid following hydrogen fluoride exposure. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151: 259.
- 96 Lund, K., M. Refsnes, T. Sandstrom, P. Sostrand, P. Schwarze, J. Boe, and J. Kongerud., (1999). Increased CD3 positive cells in bronchoalveolar lavage fluid after hydrogen fluoride inhalation. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 25:326- 334.
- 97 MacEwen J., Theodore, J., Vernot, E.H., (1970). Human exposure to EEL concentration of monomethylhydrazine. AMRL-TR- 1970; 70-102, 23. Wright-Patterson Air Force Base, OH.
- 98 MacEwen, J.D., and Vernot, E.H., (1972). Toxic Hazards Research Unit Annual Technical Report. AMRL-TR-72-62. NTIS AD-755 358. Aerospace Medical Research Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OH.
- 99 Maehly, A.C., and Swensson, A., (1970). Cyanide and thiocyanate levels in blood and urine of workers with low-grade exposure to cyanide. *International Archives of Medicine*, 27:195-209.
- 100 Makulova, I.D., (1965). Clinical picture of acute poisoning with perfluoroisobutylene. *Gig. Tr. Prof. Zabol.* 9:20-23.
- 101 Martin, T.R., Meyer, S.W., Luchtel D.R., (1989). An evaluation of the toxicity of carbon fiber composites for lung cells *in vitro* and *in vivo*. *Environmental research*, 49(2), 246-261.
- 102 Michael C. P., (2007). *Molecular electronics: from principles to practice*. In: John Wiley & Sons. 310.
- 103 Muir, B., Cooper, D.B., Carrick, W.A., Timperley, C.M., Slater, B.J., Quick, S. (2005). Analysis of chemical warfare agents: III. Use of bis-nucleophiles in the trace level determination of phosgene and perfluoroisobutylene. *Journal of Chromatography A*, 1098, (1-2): 156-165.
- 104 Nelson, G., (2006). Effects of carbon monoxide in man: Exposure fatality studies. Pp. 3-62 in *Carbon Monoxide and Human Lethality: Fire and Non-fire Studies*, M.M. Hirschler, ed. New York: Taylor and Francis.

- 105 NIOSH, (1976).Criteria for a recommended standard occupational exposure to acetylene.Ppublication.76-195.
- 106 NIOSH, (1976).Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to carbon dioxide. [En ligne]: <http://www.cdc.gov/niosh/76-194.html>.
- 107 Oberst F.W., Hackley, E. and Comstock, C.,1(956). Chronic toxicity of aniline vapor (5 ppm) by inhalation. Archives of Industrial Health. 13: 379-384.
- 108 Odum, J. and T. Green., (1984). The metabolism and nephrotoxicity of tetrafluoroethylene in the rat. Toxicology and Applied Pharmacology, 76:306-318.
- 109 OECD, (2007). Report of an OECD workshop on perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and precursors.[En ligne]:
<http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono%282007%2911&doclangue=en> .
- 110 OEHHA, (2003). Chronic toxicity summary, Phénol. [En ligne]:
http://www.oehha.org/air/chronic_rels/pdf/108952.pdf.
- 111 OEHHA., (1999). Appendix D2. [En ligne] :
http://oehha.ca.gov/air/hot_spots/2008/AppendixD2_final.pdf.
- 112 OEHHA., (1999).REL- Hydrogen cyanide, Office of Environmental Health Hazard Assessment. [En ligne] : http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/pdf/.
- 113 OMS., (1979). Carbon monoxide. Genève : OMS. Environnemental Health Criteria, 13:125.
- 114 Owerviews of AFEAS research activities on TFA, (2006). [En ligne] :<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:fMF5sTPOafQJ:www.afeas.org/newtfa.html+trifluoroacetic+acid+toxicity+us+epa&cd=7&hl=fr&ct=clnk&gl=fr&client=firefox-a&source=www.google.fr>.
- 115 Perfluorooctanoic Acid Human Health Risk Assessment Review Panel (PFOA Review Panel). [En ligne]: http://www.epa.gov/sab/panels/pfoa_rev_panel.htm.
- 116 Plog, B.A., (1988). Fundamentals of industrial hygiene. 3rd ed. Chicago (IL): National Safety Council.366.
- 117 Purser, D.A., (1984). A bioassay model for testing the incapacitating effects of exposure to combustion product atmospheres using cynomolgus monkeys. Journal of Fire Sciences, 2:20-36.
- 118 Radziszewski, E., (1987).Effets physiologiques du confinement de longue durée en atmosphère enrichie en dioxyde de carbone. Application à la détermination des listes admissibles de CO2 dans la vie en espace clos. Thèse Faculté des Sciences, Lyon.n°87-11:329.
- 119 Radziszewski, E., Giacomoni, L., and Guillerm, R., (1988). Effets physiologiques chez l'Homme du confinement de longue durée en atmosphère enrichie en dioxyde de carbone. Proceedings of colloquium on « Space & Sea ».Marseille, France, 24-27 novembre 1987, ESA SP-280.
- 120 Ring, K.L., Kalin, T. and Kishi, A. (2002). Fluoropolymers. CEH marketing research report. SRI Consulting.
- 121 RIVM, (2001). Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels.
- 122 Roger, L.J., Kehrl, H.R., Hazucha, M., and Horstman, D.H., (1985). Bronchoconstriction in asthmatics exposed to sulfur dioxide during repeated exercise. Journal of Applied Physiology, 59(3):784-791.

- 123 Rosenholtz, M.J., T.R. Carson, M.H. Weeks, F. Wilinski, D.F. Ford, and F.W. Oberst., (1963). A toxicopathologic study in animals after brief single exposures to hydrogen fluoride. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 24:253-261.
- 124 RTECS-Inscription des effets toxiques des substances chimiques, base de données RTECS du Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail.
- 125 Sandra Huber, Morten.K Moe, Norbert Schmidbauer, George H. Hansen and Dorte Herzke , (2009). Emission from incinerations of fluoropolymer material, NILU.
- 126 Santé Canada, (1994). Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation. Aniline. [En ligne] : http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/contaminants/ps11-lsp1/aniline/aniline-fra.pdf.
- 127 Schachter, E.N., Witek, T.J., Beck, G.J., Hosein, H.B., Colice, G., Leaderer, B.P., and Cain, W., (1984). Airway effects of low concentrations of sulfur dioxide: Dose response characteristics. *Archives of Environmental Health*, 39(1):34-42.
- 128 Scheel, L.D., W.C. Lane, and W.E. Coleman., (1968). The toxicity of polytetrafluoroethylene pyrolysis products – including carbonyl fluoride and a reaction product, silicon tetrafluoride. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 29: 41-48.
- 129 Sellakumar, A.R., Snyder, C.A., Solomon, J.J. and Albert, R.E., (1985). Carcinogenicity for formaldehyde and hydrogen chloride in rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 81:401-406.
- 130 Sheppard, D., Saisho, A., Nadel, J.A., and Boushney, H.A., (1981). Exercise increases sulfur dioxide-induced bronchoconstriction in asthmatic subjects. *American Review of Respiratory Disease*, 123:486-491.
- 131 Silverman, L., Whittenberger, J.L., Muller, J., (1949). Physiological response of man to ammonia in low concentrations. *Journal of Industrial Hygiene and Toxicology*, 31:74-78.
- 132 Stavert, D.M., Archuleta, D.C., Behr, M.J., and Lehnert, B.E., (1991). Relative acute toxicities of hydrogen fluoride, hydrogen chloride, and hydrogen bromide in nose- and pseudo-mouth-breathing rats. *Fundamental and Applied Toxicology*, 16:636-655.
- 133 Stevens, B., Koenig, J.Q., Rebolledo, V., Hanley, Q.S., and Covert, D.S., (1992). Respiratory effects from the inhalation of hydrogen chloride in young adult asthmatics. *Journal of Othomolecular Medicine*, 34:923-929.
- 134 Sussholz, B., (1980). Evaluation of Micron Size Carbon Fibers Released From Burning Graphite Composites, NASA CR-159217.
- 135 Techno-science, définition des matériaux composites. [En ligne] : <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=4598>.
- 136 Téflon, [En ligne] : <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/ptfe/texptfe.htm> .
- 137 tetrafluoroethylene and S-(1,1,2,2-tetrafluoroethyl)-L-cysteine in rats and mice. *Toxicological science*, 56: 414-423.
- 138 Tétrafluorure de carbone, (2007). [En ligne]: http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=110528&CSST.
- 139 The guide to the safe handling of fluoropolymer resins-Fourth edition, (2005). [En ligne]: <http://www.daikin-america.com/Files/links/SPIs%20Guide%20to%20Safe%20Handling%2011-23-05%20FINAL.pdf>.

- 140 The Society of Plastic Industry, definition. [En ligne]: <http://www.medicalnewstoday.com/articles/4716.php> .
- 141 The Society of the Plastics Industry, (2005). The guide to the safe handling of fluoropolymer resins - fourth edition Bp- 101 Washington, SPI.
- 142 Tobiesen, A., (2006). Assessment of information assessible on Teflon and degradation products of Teflon (Cas 9002-84-0). Oslo, SFT-NIVA (In Norwegian). [En ligne]: http://www.sft.no/nyheter/dokumenter/teflon_miljorisiko_niva.pdf .
- 143 United States Air Force, Armstrong laboratory , (1997). Smoke production and thermal decomposition products from advanced composite materials.
- 144 United States Air Force, IERA, (2001). Assessment of composite hazards at crash sites. Industrial field guidance for bioenvironmental engineers.
- 145 Université de Strasbourg, cours sur les matériaux composites. [En ligne] : <http://www-ipst.u-strasbg.fr/cours/materiaux-composites/comp0.htm>.
- 146 US EPA, (1990). 2-méthylphénol. [En ligne]: <http://www.epa.gov/iris/subst/0300.htm#quainhal>.
- 147 US EPA, (1990). 4-méthylphénol. [En ligne]: <http://www.epa.gov/iris/subst/0302.htm#quainhal>.
- 148 US EPA, (1990). Fluoranthene. [En ligne]: <http://www.epa.gov/iris/subst/0444.htm#refinhal>.
- 149 US EPA, (1991). Anthracene. [En ligne]: <http://www.epa.gov/iris/subst/0434.htm#refinhal>.
- 150 US EPA, (1991). biphenyl. [En ligne]: <http://www.epa.gov/iris/subst/0013.htm#refinhal>.
- 151 US EPA, (2001). Quinoline. [En ligne]: <http://www.epa.gov/iris/subst/1004.htm#refinhal>.
- 152 US EPA, (2001). Aniline. [En ligne]: <http://www.epa.gov/iris/subst/0350.htm#refinhal>.
- 153 US EPA, (2002). AEGL Hydrogen cyanide. [En ligne]: <http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/tsd6.pdf>.
- 154 US EPA, (2002). Phenol. [En ligne]: <http://www.epa.gov/iris/subst/0088.htm#refinhal>.
- 155 US EPA, (2004). AEGL Hydrogen chloride. [En ligne]: <http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/tsd52.pdf>.
- 156 US EPA, (2006).AEGL Ammonia. [En ligne] : http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/ammonia_final_volume6_2007.pdf.
- 157 US EPA, (2007). AEGL. Hexafluoropropylene. [En ligne]: http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/hexafluoropropylene_interim_nov_2007_v1.pdf.
- 158 US EPA, (2008). AEGL Nitrogen dioxide. [En ligne] : http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/nitrogen_dioxide_interim_nitrogen_tetroxide_proposed_dec_2008_v1.pdf, page consultée le 04 mars 2010.
- 159 US EPA, (2008). AEGL. Carbonyl Fluoride. [En ligne]: http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/carbonyl_fluoride_interim.pdf.
- 160 US EPA, (2008). AEGL. Hydrogen Fluoride. [En ligne]: <http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/tsd53.pdf>.

- 161 US EPA, (2008). AEGL. Tetrafluoroethylene. [En ligne]:
http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/tetrafluoroethylene_interim_ornl_jun_2008c.pdf.
- 162 US EPA, (2009). AEGL Phenol. [En ligne]:
http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/phenol_final_volume7_2009.pdf.
- 163 US EPA, (2010). AEGL Aniline. [En ligne]: <http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/tsd5.pdf>.
- 164 US EPA, (2010). AEGL Biphényl. [En ligne]:
http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/biphenyl_interim_11_2007.v1.pdf.
- 165 US EPA, (2010). AEGL Carbon monoxide. [En ligne]:
http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/carbon_monoxide_final_volume8_2010.pdf.
- 166 US EPA, (2010). AEGL Sulfur dioxide. [En ligne]:
http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/sulfurdioxide_final_volume8_2010.pdf.
- 167 US EPA, (2010). AEGL. Perfluoroisobutylene. [En ligne]:
http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/perfluoroisobutylene_interim_sept_2010.pdf.
- 168 US EPA, (2010). Hydrogen Cyanide and Cyanide Salts. [En ligne] :
<http://www.epa.gov/iris/subst/0060.htm>.
- 169 US EPA, définition des AEGL. [En ligne] : <http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/define.htm>.
- 170 Verberk, M.M., (1977). Effects of ammonia on volunteers. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 39(2):73-81.
- 171 Vernot, E.H., MacEwen, J.D., Haun, C.C., and Kinkead; E.R., (1977). Acute toxicity and skin corrosion data for some organic and inorganic compounds and aqueous solutions. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 42:417-423.
- 172 Waldbott, G.L., and J.R. Lee., (1978). Toxicity from repeated low-grade exposure to hydrogen fluoride - case report. *Clinical Toxicology*, 13:391-402.
- 173 Waritz, R.S., Ballantyne, B, Clary, J.J., (1998). Subchronic inhalation toxicity of 3,5µm diameter fibers in rats. *Journal of applied toxicology*, 18(3), 215-233.
- 174 Will, R., Kaelin, T. and Kishi, A. (2005) Fluoropolymers. CEH marketing research report. SRI Consulting.
- 175 Wing J.S., Brender J.D., Sanderson L.M., Perrotta D.M. and Beauchamp R.A., (1991). Acute health effects in a community after a release of hydrofluoric acid. *Archives of Environmental Health*, 46(3), 155-160.
- 176 Wohlslagel, J., DiPasquale, L.C., and Vernot, E.H., (1976). Toxicity of solid rocket motor exhaust: Effects of HCl, HF, and alumina on rodents. *Journal of Combustion Toxicology*, 3:61-70.

ANNEXE 1: Tableau récapitulant la métrologie pour les polluants

Gaz Combustion	Méthodes d'échantillonnage	Méthode d'extraction	Méthodes de dosage	Référence bibliographique
Monoxyde de carbone CO	-Détecteur portatif à lecture directe -Appareils à réponse instantanée équipés de tubes réactifs colorimétriques Draeger et Gastec			Fiche toxicologique INRS « monoxyde de carbone »
Dioxyde d'azote NO ₂	-Prélèvement (à l'aide d'une pompe ou par diffusion) du monoxyde et/ou du dioxyde d'azote sur un ensemble constitué des trois tubes suivants en série ou sur le 1er tube seul (dans le cas où le dioxyde d'azote est seul présent dans l'air) ; le premier tube contenant du tamis moléculaire imprégné de triéthanolamine pour collecter NO ₂ ; le second contenant un réactif oxydant pour convertir NO en NO ₂ ; et le troisième contenant également du tamis moléculaire imprégné de triéthanolamine pour collecter NO ₂ résultant de cette oxydation. -Appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques Draeger (NO + NO ₂) ou MSA (Gaz nitreux) Nitr-10, -2 et -0,5. -Tubes colorimétriques longue durée Draeger (Vapeurs nitreuses) 5/a-L ou à diffusion passive Draeger (Bioxydes d'azote) 10/a-D.	-Désorption du 1er et du 3ème tube par triéthanolamine, -OU désorption par mélange réactionnel conduisant à la formation d'un composé coloré	- Chromatographie ionique et détection conductimétrique ; dosage des ions NO ₂ ⁻ (cas de désorption par triéthanolamine) - Spectrophotométrie d'absorption dans le visible (cas de la désorption par mélange réactionnel)	Fiche toxicologique INRS « monoxyde d'azote, peroxyde d'azote » [72]
Fluoranthène, anthracène (groupe des HAP)	Echantillonneur : cassette porte-filtre de diamètre 37 mm contenant un filtre en fibre de verre ou de quartz Conditions usuelles d'utilisation : 1 L/min pour déterminer fraction inhalable (cassette fermée) Conservation (après prélèvement : mise en solution moins d'1 semaine après le prélèvement ; solutions conservées à l'abri de la lumière, à une température entre 0 et 5°C, pendant 15 jours au maximum avant l'analyse	-HAP piégés sur filtre désorbés au dichlorométhane, à l'appareil de soxhlet, ou aux ultrasons HAP retenus sur parois internes de cassette récupérés par rinçage au méthanol	- Chromatographie liquide haute performance ; détection par UV et/ou fluorescence	Fiche INRS MétroPol « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques » [76]

Gaz Combustion	Méthodes d'échantillonnage	Méthode d'extraction	Méthodes de dosage	Référence bibliographique
Acide cyanhydrique HCN	Tubes échantillonneurs contenant 2 plages d'adsorbant constitué de chaux en milieu basique. (conservation au moins 2 semaines à 25°C).	Extraction dans de l'eau ultrapure pour chaque plage d'adsorbant	Spectrophotométrie d'absorption 580 nm	Fiche toxicologique INRS « cyanure d'hydrogène et solutions aqueuses » [73]
Perfluoroisobutylène PFIB			Pas de méthode normalisée (cf. V.2/Méthodologie du PFIB)	
Fluorure d'hydrogène HF	Cassette porte-filtre de diamètre 37 mm (filtre PVC ou PVC-acrylonitrile en guise de préfiltre pour mesurer HF; 1 filtre PTFE pour la pollution particulaire ; 2 filtres en fibres de quartz imprégnés pour les composés gazeux)	Désorption des filtres par rinçage avec une solution adaptée (en général, de l'eau deionisée)	Plusieurs méthodes d'analyse : -Chromatographie ionique (éventuellement avec membrane de suppression et détecteur conductimétrique) -Electrophorèse capillaire	Fiche INRS MétroPol « anions minéraux. »
Aniline, (amines aromatiques)	Echantillonneur : ensemble constitué de 2 filtres en microfibres de quartz imprégnés d'acide sulfurique	Désorption par un mélange d'eau et d'acétonitrile tamponné à pH 2.5	Dosage par chromatographie HPLC, détection UV	Fiche INRS MétroPol « amines aromatiques par chromatographie en phase liquide »

Gaz Combustion	Méthodes d'échantillonnage	Méthode d'extraction	Méthodes de dosage	Référence bibliographique
Phénol et crésols	Echantillonneur : Tube en verre (longueur 150 mm ; diamètre intérieur 8 mm) contenant deux plages de gel de silice de 800 et 100 mg Conditions usuelles : débit entre 0.5 et 1 L/min ; volume : 60 L		-Chromatographie en phase gazeuse ; détection par ionisation de flamme (FID) -OU chromatographie HPLC, détection UV à 218 nm (ou électrochimique 1 V)	Fiche INRS MétroPol « phénol et crésols » [69]
Fibres de carbone	Prélèvement sur membrane en ester de cellulose quadrillé de diamètre 25 mm Débit de 1 à 6 L/min Durée de prélèvement fonction de la concentration attendue en fibres (même méthode que pour la mesure des fibres d'amiante)		-La membrane est transparisée après prélèvement, puis observée au microscope optique à contraste de phase (MOCP). Le grossissement utilisé est de 400 à 500 - Les fibres dénombrées sont de dimension $L > 5$ mm, $D < 3$ mm et $L/D > 3$ où L est la longueur et D le diamètre de la fibre. La sensibilité de la méthode ne permet de prendre en compte que les fibres de diamètre supérieur à 0,25 mm.	Fiche INRS MétroPol n°10 « amiante par microscopie électronique à transmission » [75] AFSSET, 2010, [1]

Intervention de secours à personnes dans une situation d'incendie de matériels composites militaires (véhicules, aéronefs...)

Projet d'évaluation des risques sanitaires
Mars 2011

Résumé

Les matériaux composites sont de plus en plus utilisés dans la composition des véhicules militaires, de part leurs ombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté des formes, excellente tenue au choc. Trois matériaux ont été retenus pour cette étude : le Kevlar®, les fibres de carbone et le Téflon®.

Une revue bibliographique a été réalisée afin de déterminer les produits émis suite à la combustion de ces matériaux composites lors de situations d'incendie de véhicules militaires. Ces produits émis peuvent induire des effets sur la santé des primo-intervenants. Ainsi une revue des effets sanitaires et des valeurs toxicologiques et guides de référence a été effectuée en vue de hiérarchiser ces polluants.

Des substances classiques de combustion telles que des hydrocarbures, du monoxyde de carbone, et des oxydes nitriques peuvent être émises. Sont retrouvées également des fibres et des molécules toxiques plus spécifiques comme du cyanure d'hydrogène, de l'aniline, du phénol, des crésols, du polyfluoroisobutylène ou du fluorure d'hydrogène. Tous ces produits peuvent induire des effets à plus ou moins long terme sur les primo-intervenants. Cependant une évaluation quantitative des risques afin d'identifier les dangers potentiels liés à l'inhalation ainsi qu'à leur niveau de risque n'a pu être menée faute de données suffisantes. Des pistes d'approfondissements tels que des suggestions de mesures ont été proposées afin de pallier ce manque d'information.

Mots clés : Kevlar®, Fibres de carbone, Téflon®, Produits de combustion, Inhalation

Summary

Composite materials are increasingly used in the composition of military vehicles, share their shadowy functional benefits: lightness, mechanical and chemical resistance reduced maintenance, freedom of shapes, excellent shock maintenance. Three materials were selected for this study: the Kevlar®, carbon fibers and Teflon®.

A literature review was conducted to determine products emitted from the combustion of these composite materials in situations of fire of military vehicles. These emitted products may induce effects on the health of the primo stakeholders. Thus a review of health effects and reference guides and toxicological values was undertaken to prioritize these pollutants.

Classic substances of combustion such as hydrocarbons, the carbon monoxide, and nitric oxides can be issued. Are found also fibers and more specific toxic molecules like hydrogen cyanide, aniline, phenol, cresols, polyfluoroisobutylène and hydrogen fluoride. All of these products may induce effects more or less long term on primo-stakeholders. However a quantitative risk assessment to identify the potential hazards associated with inhalation as well as their level of risk could be conducted without sufficient data. Tracks of deepening as suggestions of measures have been proposed to address this lack of information.

Keywords: Kevlar®Carbon fibres, Teflon®,Combustion products, Inhalation