

# EVALUATION DE L'EXPOSITION DES SALARIÉS LORS DE LA MISE EN ŒUVRE DE RÉSINES ÉPOXYDIQUES

Cet article présente les résultats d'une étude menée par l'INRS, entre 2005 et 2007, à la suite des demandes de plusieurs entreprises désirant évaluer et caractériser les expositions professionnelles aux résines époxydiques.

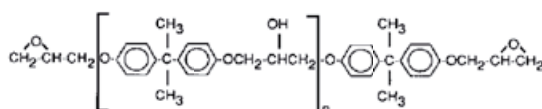
Des prélèvements atmosphériques et surfaciques des monomères de la résine (DGEBA et/ou DGEBF), d'amines, d'anhydrides d'acides, d'éthers glycidyliques ont été effectués en entreprises. L'exposition par voie inhalatoire au monomère de la résine est toujours très faible, voire non détectable, même lors d'une mise en œuvre à chaud. L'exposition, quand elle existe, est due à la présence dans l'air des agents durcisseurs ou au contact cutané avec le monomère de la résine.

L'étude effectuée constitue une approche vers une meilleure connaissance des expositions aux époxydes et propose des mesures préventives à mettre en œuvre. Le suivi des salariés peut se faire dans le cadre du tableau n°51 des Maladies professionnelles dont la révision permet désormais de prendre en compte les durcisseurs et de reconnaître les maladies respiratoires allergiques lors de la préparation et l'emploi des résines époxydiques.

Les époxydes, apparus sur le marché dans les années 1950-60, constituent aujourd'hui l'une des familles de résines les plus performantes. La liste de leurs propriétés mécaniques et chimiques, jamais égalées, est longue. Le faible poids, la résistance à la corrosion et le pouvoir d'adhésion qui les caractérisent répondent parfaitement aux exigences des matériaux haut de gamme destinés à l'aérospatiale, l'automobile, le sport de compétition... (cf. Figure 1). Des progrès décisifs ont été enregistrés avec les

matériaux composites où la résine est combinée avec des fibres de verre, de carbone, d'aramide [1 - 4].

Une résine époxydique est constituée de la résine de base et de solvants, plastifiants, charges et pigments. Synthétisée dans plus de 90 % des cas à partir de Bisphénol A (ou diphenylolpropane) ou de Bisphénol F (diphényl-méthane), la résine est elle-même un mélange de plusieurs oligomères dont la formule générale (pour les résines de type Bisphénol A) est la suivante [5, 6] :



- Résine époxydique
- Exposition professionnelle
- Mesure

► Danièle JARGOT, Clotilde HECHT, INRS, département Métrologie des polluants

## ASSESSMENT OF EMPLOYEE EXPOSURE WHEN USING EPOXY RESINS

This paper presents the results of a study conducted by INRS between 2005 and 2007, at the request of several companies needing to assess and characterise occupational exposure to epoxy resins.

Atmospheric and surface samples of resin monomers (DGEBA and/or DGEBF), amines, acid anhydrides and glycidylic ethers were taken at companies. The airborne resin monomer concentrations were generally very low or undetectable, even when hot resin was used.

In cases of exposure, this was due to hardening agents in the air or skin contact with the resin monomer.

The conducted study is representative of an approach towards greater knowledge of epoxy exposures and it includes suggested preventive measures to be implemented. Employee surveillance can be undertaken within the framework of Table 5 of Occupational Diseases, whose revision now allows consideration of hardeners and recognition of allergic respiratory diseases contracted when preparing and using epoxy resins.

- Epoxy resin
- Occupational exposure
- Measurement

Parmi les résines de ce type, celles qui ont un poids moyen égal à 340 ou 624 (n = 0 ou 1) sont liquides ou visqueuses.

Un agent de réticulation ou de polymérisation, dit agent durcisseur, est ajouté juste avant l'application. Certaines formulations et les produits pré-imprégnés associent dans un même produit résine et durcisseur. Ce dernier, inactif à très basse température de stockage, agit dès la température ambiante, plus rapidement par chauffage. Les durcisseurs sont essentiellement des polyamines, des polyacides ou des anhydrides d'acides, composés possédant un hydrogène labile susceptible de participer à une réaction de polyaddition. Des diluants réactifs du type éthers glycidyliques peuvent également être ajoutés aux mélanges ; ils participent à la réaction de polymérisation tout en abaissant la viscosité du produit.

Les résines époxydiques non polymérisées (ou en cours de polymérisation) peuvent être à l'origine de sensibilisations et de dermatoses allergiques. Le symptôme le plus fréquent est un eczéma des mains et des avant-bras avec souvent une atteinte du visage [1, 3, 4, 7]. De nombreuses études expérimentales ont identifié les monomères DGEBA (diglycidyléther de bisphénol A) et DGEBF (diglycidyléther de bisphénol F) comme les allergènes essentiels. Sur l'ensemble des pays européens, de 3 à 13 % des personnes ayant rapporté une dermatose d'origine professionnelle sont allergiques aux résines époxydiques, toutes industries confondues [8 - 11]. Les statistiques des maladies professionnelles reconnues en France au titre du tableau n°51 traitant des maladies provoquées par les résines époxydiques ne reflètent apparemment pas l'ampleur du problème. Les dermatoses étaient jusqu'ici les seules pathologies reconnues par ce tableau. Or, les polyamines aliphatiques, les anhydrides d'acides et les éthers glycidyliques sont également des substances sensibilisantes, parfois plus que la résine elle-même, d'autant plus que leur poids moléculaire est faible. Ces substances peuvent induire également rhinite et asthme allergiques.

Le tableau n° 51 a été modifié par décret n°2006-985 du 1<sup>er</sup> août 2006 pour prendre en compte d'autres constituants que la résine de base elle-même et d'autres pathologies que les dermato-

FIGURE 1

Stratification manuelle d'une préforme d'un bateau de croisière à l'aide de tissus de verre pré-imprégnés et de résines époxydiques liquides



ses allergiques. Dans un même temps, la Commission des maladies professionnelles du Ministère du travail a souhaité que l'INRS apporte des précisions sur les expositions à ces substances, la nature des professions exposées et, le cas échéant, les statistiques s'y rapportant.

L'évaluation des expositions liées à l'utilisation professionnelle des résines époxydiques constituait donc l'objectif principal de l'étude présentée dans cet article. Priorité devait être donnée à la collecte des données en entreprises pour enrichir la base COLCHIC (Base de données sur les mesures d'évaluation d'exposition chimique des Caisses régionales d'assurance maladie et de l'INRS), où aucun résultat de métrologie pour ce type de substances n'avait jusque là été enregistré. Il était prévu que les méthodes de prélèvement associées soient décrites et diffusées auprès des hygiénistes du travail, relativement démunis devant la diversité des situations de travail et des substances mises en jeu. L'étude devait également amener à une meilleure connaissance des postes de travail et des produits utilisés.

## DÉMARCHE DE L'ÉTUDE

L'étude a d'abord permis de répondre favorablement, par des actions d'assistance, aux demandes de plusieurs entreprises : industrie du sport, aérospatiale et équipementiers pour l'automobile. Celles-ci étaient soit confrontées à des problèmes de dermatoses allergiques récurrentes ou plus simplement à l'inquiétude de leurs salariés, soit désireuses d'adapter les procédures de travail et d'évaluer les risques présentés par l'utilisation de nouvelles résines.

D'autres secteurs ont été recensés avec l'appui des services Prévention des Caisses régionales d'assurance maladie et des campagnes en entreprises ont été organisées afin de :

- compléter la collecte des données par des prélèvements atmosphériques de DGEBA et/ou DGEBF, des composants des durcisseurs associés (amines, anhydrides d'acide) et des diluants réactifs,

- préciser les sources de contamination et les activités responsables d'une exposition, au travers de l'observation des différentes façons de travailler,

- confirmer, à terme, l'existence ou non d'une exposition par voie inhalatoire et/ou celle d'une exposition cutanée.

Compte tenu de la faible tension de vapeur des substances mises en jeu, le contact cutané constitue en effet une voie probable d'exposition. Un suivi de la pollution surfacique a été choisi comme traceur car aucune surveillance biologique n'est envisageable à ce jour pour le monomère de la résine. Ce contrôle est réalisé par essuyage des mains et des avant-bras à l'aide de lingettes imprégnées d'une solution aqueuse et par prélèvements sur gants en coton portés par les salariés sous leurs gants habituels.

## COLLECTE DES DONNÉES EN ENTREPRISES

Sept campagnes de mesures ont été effectuées dans les entreprises décrites dans le *Tableau 1*. Les résines mises en œuvre et les substances mesurées sont détaillées dans les tableaux de l'*Annexe 2*.

Des interventions dans le BTP avaient également été envisagées. Des sols de parkings et les revêtements intérieurs de cuves vinicoles ou de réservoirs d'eau sont réalisés avec des résines époxydiques dont le marché représentait, par exemple, 7 600 tonnes en 2000. Ces interventions n'ont pas pu être réalisées mais nous avons connaissance des pratiques et de la situation dans ce secteur au travers des observations faites par la Caisse d'assurance retraite et de la santé au travail (Carsat - ex-CRAM) Nord-Est. Les résines sont appliquées par pulvérisations. Un aérosol est donc certainement créé. Les opérateurs sont protégés par des masques complets à adduction d'air, une combinaison et cagoule étanches, des gants en latex.

Au cours de nos interventions ont été réalisés :

- plus d'une centaine de prélèvements atmosphériques d'éventuels aérosols de DGEBA et/ou DGEBF et plus de 120 prélèvements d'amines (isophoronediamine, diéthylène triamine et diaminodiphénylméthane ou DDM), d'anhydrides d'acides (méthylnadique, pyromellitique, MHPA méthylhexahydrophthalique, HHPA hexahydrophthalique, MTHPA méthyltétrahydrophthalique) et d'un éther glycidique. L'étude de la littérature confirme que ces composés constituent l'essentiel des produits sus-

TABLEAU I

### Activités, postes concernés, problèmes et pathologies pour les entreprises A à G

Entreprise A	<b>Fabrication de skis</b>	Imprégnation de la résine sur trames solides Assemblage des semelles Encollage des couches constituant un ski, moulage à la presse Ebarbage (30 salariés concernés)	<b>Dermatoses, allergies et inconfort :</b> • plus ou moins réglés pour les salariés permanents grâce à l'aménagement de la ventilation générale et des aspirations à la source, au port de protections individuelles et à la révision des procédures de travail • récurrents pour les travailleurs temporaires
Entreprise B	<b>Fabrication de skis</b>	Activités identiques à celles de l'entreprise A (20 salariés concernés)	<b>Dermatoses et allergies globalement réglées mais l'utilisation récente d'une nouvelle résine a ravivé les plaintes</b>
Entreprise C	<b>Equipementier automobile</b>	Mélange de résines, transformation en pastilles ou en plaques et moulage à la presse dans deux ateliers	<b>Emission de fumées qui se produit lors du démoulage, quand les pièces sont ébarbées et vérifiées à chaud par les opérateurs, en l'absence de toute aspiration</b>
Entreprise D	<b>Equipementier automobile</b>	Mélange de trois résines du type Bisphénol A à trois durcisseurs à base d'anhydrides d'acides, coulées, moulage à la presse, surmoulage, assemblage et bobinage	<b>Des cas de rhinites allergiques</b>
Entreprise E	<b>Entreprise de l'aérospatiale</b>	Drapage des intérieurs de nacelles d'avions : découpage des résines pré-imprégnées sur fibres (conservées au congélateur jusqu'à l'utilisation), application manuelle et collage au pistolet à air chaud. Densification de panneaux acoustiques : dépose de pains de résine sur des alvéoles en nids d'abeilles puis application sur les parois internes de ces alvéoles par mise sous vide	
Entreprise F	<b>Chantier naval</b>	Fabrication de coques de catamarans de croisière : - Stratification d'une préforme en bois par imprégnation, collage et application manuelle de couches de tissu de verre. Une dizaine de personnes travaillent en permanence sur les trois niveaux d'un échafaudage monté le long d'un des flancs de la structure. Au final, plus d'une tonne de résine est mise en œuvre sans aspiration. - Stratification manuelle d'une coque dans son moule en carbone par une dizaine de personnes : imprégnation au rouleau et application des tissus	<b>Risque chimique dû aux solvants, aux résines époxydiques et à leurs durcisseurs aminés relevé par le médecin du travail pour 39 salariés</b>
Entreprise G	<b>Fabrication de filtres pour l'aviation</b>	Poste d'assemblage manuel et collage de filtres	<b>L'entreprise est confrontée à un problème d'allergie dans lequel le rôle de l'anhydride pyromellitique, composant d'une des résines utilisées, a été évoqué</b>

ceptibles d'être utilisés dans ce domaine d'activité [5],

- l'estimation d'une exposition par voie cutanée au DGEBA et/ou DGEBF avec environ 150 essuyages à l'aide de lingettes imprégnées d'une solution aqueuse ou de prélèvements sur gants en coton,

- l'étude systématique des produits utilisés selon la procédure développée au laboratoire [12], pour préciser et compléter les informations des fiches de données de sécurité sur la nature exacte des constituants et leurs teneurs respectives.

## MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENTS ATMOSPHÉRIQUES ET SURFACIQUES

Les évaluations d'exposition réalisées en entreprise ont nécessité un travail préalable de développement de méthodes de prélèvement atmosphérique ou surfacique en laboratoire.

### LES MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSE

Les méthodes développées au cours de l'étude pour les différentes substances impliquées dans la mise en œuvre des résines époxydiques seront fournies dans le recueil MétroPol disponible sur le site [www.inrs.fr/metropol/](http://www.inrs.fr/metropol/) :

- prélèvements atmosphériques des monomères DGEBA et de DGEBF,

- prélèvements atmosphériques d'amines aliphatiques (isophoronediamine, diéthylène triamine),

- prélèvements atmosphériques d'amines aromatiques (diaminophénylméthane ou DDM),

- prélèvements atmosphériques d'anhydrides d'acides (MHHPA, HHPA, MTHPA, pyromellitique, méthylnadique),

- prélèvements atmosphériques d'éthers glycidiques (diglycidyléther de résorcinol).

Des prélèvements individuels de diméthylacétamide ont également été réalisés selon la méthode MétroPol 093 décrite pour les amides.

### LES PRÉLÈVEMENTS SUR GANTS ET FROTTIS

Pour évaluer l'exposition cutanée des salariés aux monomères DGEBA et/ou DGEBF de la résine époxydique, des prélèvements ont été réalisés à l'aide de sous-gants en coton (portés par les opérateurs sous leurs gants habituels) et par essuyage des avant-bras et des mains (paumes, dessus des mains, espaces interdigitaux) à l'aide de lingettes commercialisées, imprégnées d'une solution aqueuse.

L'analyse en laboratoire des gants et lingettes consiste à les baigner dans

100 ml d'acétonitrile puis de les soumettre aux ultra-sons pendant 30 minutes pour en extraire le DGEBA et/ou le DGEBF. Après homogénéisation de la solution, une aliquote est prélevée et analysée par chromatographie en phase liquide (HPLC) dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'analyse des prélèvements atmosphériques de DGEBA et DGEBF.

### VALIDATION EN LABORATOIRE DES PRÉLÈVEMENTS SURFACIQUES DE DGEBA ET DGEBF

La technique de récupération des monomères époxydiques sur la peau des opérateurs (rendement supérieur à 92 %), la conservation des échantillons (> 87 % après un mois de conservation à 22°C ou à 4°C) ainsi que la sensibilité de la méthode (moins de 2 µg de DGEBA ou 5 µg de DGEBF sur un gant ou une serviette d'essuyage) ont été validés en laboratoire.

Des lingettes du type Pampers® peuvent être utilisées en toute sécurité pour les prélèvements par essuyage (puisque exemptes d'alcool ou autre produit nocif), elles sont très appréciées par les salariés et n'interfèrent pas avec l'analyse.

Les gants en coton constituent également un moyen de prélèvement intéressant. Leur efficacité de rétention des monomères époxydiques est cependant supérieure à celle de la peau nue [13]. Les quantités retrouvées sur les gants en coton sont toujours supérieures à celles mesurées par essuyage des mains et ne doivent pas être transposées telles quelles à des quantités qui pourraient pénétrer dans la peau. Cette technique de prélèvement reste essentiellement qualitative. Les recommandations décrites dans la littérature (méthodes OSHA [14,15] et norme CEN pr EN 1499) en matière de prélèvements cutanés par essuyage de la peau ou lavage des mains ont été suivies. Mais en l'absence de valeurs de référence publiées et compte tenu de l'imprécision de la méthode avec toutes les imperfections possibles de l'essuyage [16], il est prévu de ne pas exploiter les chiffres bruts mais de procéder par comparaisons :

- entre les différents postes et activités,

- entre les salariés protégés ou non,

- entre plusieurs types de protection.

## PRINCIPAUX RESULTATS

Les Tableaux de l'Annexe 1 fournissent un résumé des résultats obtenus pour chaque entreprise.

Les techniques mises en œuvre, les substances intervenant dans les processus de fabrication ou de durcissement et les conditions de travail sont très diverses. Les teneurs en monomère(s) des différentes résines sont comprises entre quelques % à plus de 90 %. Les quantités utilisées peuvent correspondre au contenu d'une seringue ou à plusieurs centaines de kg/jour. Les activités se répartissent globalement de la façon suivante : préparation du mélange résine et durcisseur, imprégnation des non-tissés à l'aide de résine liquide, préparation de tissus imprégnés (découpe), application des tissus imprégnés (stratification), polymérisation à chaud. Dans les métiers de type artisanal, qui allient technologie de pointe et savoir-faire traditionnel (construction de bateaux de course, par exemple), les opérateurs participent à la fabrication tout au long du processus et la nature des activités évolue au cours d'un poste de travail, dans la journée ou la semaine.

Du fait de cette grande diversité des situations, une exploitation globale des données semble difficile à fournir. Une synthèse de ces données est faite ci-dessous. Une illustration de ces résultats est également proposée : une image globale sur l'ensemble des substances chimiques (cf. Figure 2) et une comparaison entre les expositions cutanées aux postes de collage et/ou d'imprégnation et au moulage à la presse (cf. Figure 3).

Les monomères DGEBA ou DGEBF n'ont été détectés sur aucun des prélèvements atmosphériques, aussi bien individuels que d'ambiance pour les postes d'imprégnation des fibres et des non-tissés, d'application des tissus imprégnés et de moulage à la presse.

Le monomère DGEBA a été détecté à proximité de pastilleuses où la résine est fondue et de presses à injection quand les pièces sont ébarbées puis vérifiées à chaud par les opérateurs. Compte tenu de la faible volatilité de la substance et du chauffage qui reste malgré tout modéré, les quantités dosées restent très faibles, de l'ordre du µg/m<sup>3</sup>. Aucune comparaison n'est à ce jour possible, en l'absence de valeur limite d'exposi-

tion professionnelle proposée pour cette substance.

**L'éther glycidique de résorcinol** n'a été détecté pour aucun des prélèvements d'ambiance ou individuels dans le secteur Matériaux composites de l'entreprise E.

**Une exposition par voie cutanée au DGEBA et/ou DGEBF** a été mise en évidence à tous les postes. Jusqu'à 80 mg de DGEBA ont été dosés sur les gants en coton portés par les salariés à l'intérieur de leurs gants habituels. Les essayages des mains et des avant-bras d'opérateurs ne portant que des gants en latex ou en néoprène ont permis de recueillir de 0,1 à 6 mg de DGEBA. Ce qui témoigne d'un passage par perméation au travers du matériau du gant ou par contact accidentel avec les gants salis au cours de leur retrait. Les quantités mesurées par essuyage des mains et des avant-bras des salariés aux presses atteignent 5,86 mg. Les quantités de résine retrouvées sur les manchettes en papier protégeant les avant-bras de certains salariés sont toujours très importantes (jusqu'à 150 mg).

Des interventions de plusieurs jours dans l'entreprise F ont permis d'effectuer des comparaisons entre les différents types de gants mis à disposition des salariés. La présence de résine sur les gants en coton, portés par les salariés sous des gants en latex ou en néoprène, par exemple, est systématique. Elle l'est également pour les salariés ne portant que des gants en latex ou en néoprène seuls, avec des quantités moyennes de DGEBA ou DGEF multipliées par deux.

**L'isophoronediamine**, composé corrosif, sensibilisant cutané sévère et respiratoire possible, a été mesurée dans l'air des entreprises F (salariés exposés à hauteur d'une vingtaine de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  au cours d'étapes de stratification) et B (opérateurs affectés à l'imprégnation des fibres et conducteurs de presse, avec des quantités qui restent inférieures à la limite de détection analytique, de l'ordre du 10 000<sup>ème</sup> des VLEP habituellement établies pour les amines).

Le 4,4'-diaminodiphénylméthane a été également mis en évidence dans l'air de l'atelier C (teneurs comprises entre 0,1 et 0,78  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Les opérateurs sont exposés individuellement à hauteur de 0,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

FIGURE 2

### Illustration de l'ensemble des résultats

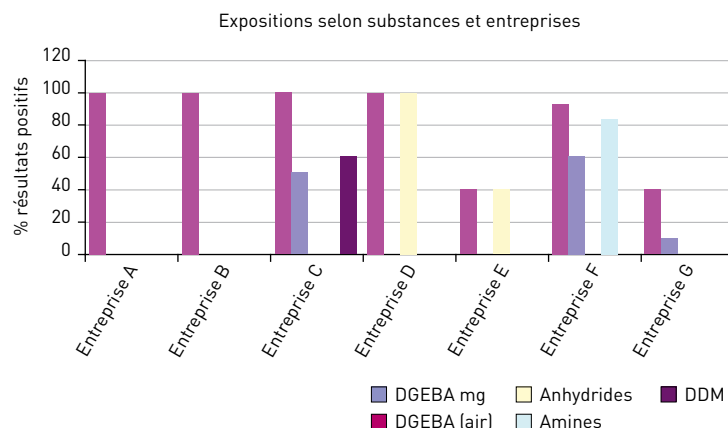
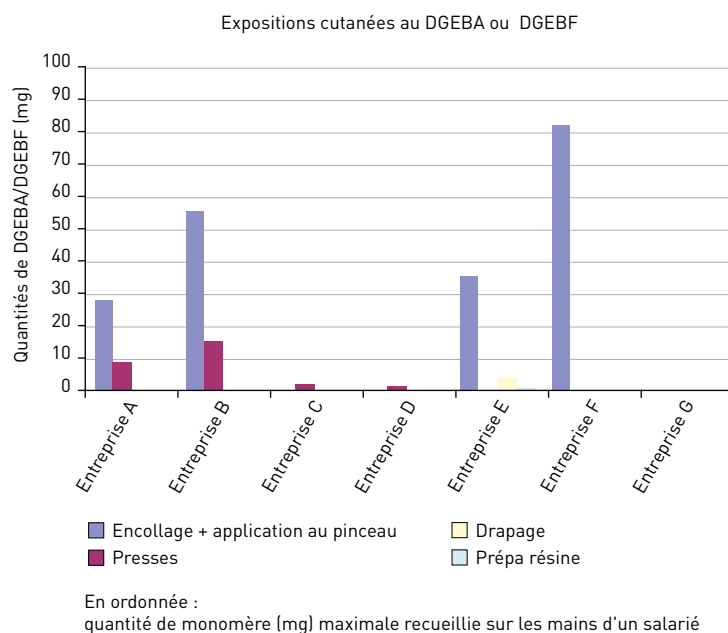


FIGURE 3

### Illustration des résultats comparés entre activités



**Les anhydrides d'acides** MHPA, HHPA et MTHPA ont été dosés dans l'air des ateliers de l'entreprise D. Les teneurs sont comprises entre 9 et 632  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et, lorsqu'elles sont comparées aux mesures antérieures du laboratoire de chimie de la Carsat Nord-Est, peuvent témoigner d'une amélioration spectaculaire pour certains postes, probablement apportée par les capotages et l'aspiration mis en place. Les expositions individuelles des salariés vont de 8 à 651  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (de l'ordre de la valeur limite court terme qui existe pour l'anhydride maléique, composé de la même famille). Les salariés de l'entreprise E sont exposés à l'anhydride méthylnadique (51 et 73  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dans le

local de densification où les opérateurs, positionnés face au mur aspirant peuvent faire barrière à la circulation d'air. Ces quantités sont très faibles, du niveau de traces, mais des cas de sensibilisation sont évoqués dans la littérature, pour d'autres anhydrides, à des concentrations inférieures à 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . L'anhydride pyromellitique, composant de la partie durcisseur de la résine, n'a pas été dosé dans l'air de l'atelier G où des quantités minimales ont été mises en œuvre le jour de notre intervention, ne correspondant à l'utilisation que d'une seule seringue du mélange de la résine et de son durcisseur.

**Des problèmes de ventilation :** Nos mesures ont également permis de souligner pour l'entreprise D l'importance de la qualité de la ventilation, en particulier l'agencement du recyclage d'air à partir des toits. Des cas de rhinites allergiques avaient été signalés au poste situé au plus près de cette arrivée d'air. Or, une concentration de  $172 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en anhydrides a été mesurée sur le toit des ateliers à l'endroit de la prise d'air (peu éloignée de l'arrivée d'une bouche d'aspiration localisée de l'atelier).

A noter également, des quantités systématiquement plus fortes, aussi bien en amine qu'en DGEBA, mesurées à la presse située à l'extrémité de l'atelier (entreprise C). Un mauvais dimensionnement ou positionnement de la ventilation (assurée par une ventilation générale de l'atelier et par entrée d'air frais lorsque les portes donnant sur l'extérieur sont ouvertes) peuvent suffire à expliquer cette situation.

## CONCLUSION

Les observations faites pour l'ensemble des secteurs étudiés conduisent essentiellement aux conclusions suivantes :

■ Il n'existe pas d'exposition par voie inhalatoire aux monomères DGEBA et DGEBF pour les salariés affectés au découpage de tissus pré-imprégnés, à l'imprégnation des fibres et des non-tissés ou au moulage à la presse de tissus imprégnés. Une très faible exposition à un aérosol du monomère a été mesurée quand la résine est chauffée, aux postes de presse à injection et d'ébarbage à chaud et en ambiance autour de pastilleuses.

■ L'exposition par voie inhalatoire quand elle existe, est due à la présence dans l'air des agents durcisseurs. Les amines ou anhydrides d'acides, plus volatils, sont mesurés lors des activités d'assemblage à la presse à des teneurs auxquelles des cas de sensibilisation allergiques respiratoires peuvent être rapportés. Les valeurs mesurées pour le diaminodiphénylméthane restent 1 000 fois inférieures à celle proposée comme limite d'exposition professionnelle (TWA de l'ACGIH =  $0,8 \text{ mg}/\text{m}^3$ ), mais cette substance est un produit

toxique, sensibilisant, cancérigène de catégorie 2. Du fait de sa faible volatilité et d'une forte pénétration cutanée démontrée par ailleurs, la surveillance biologique par dosage urinaire semble plus pertinente pour apprécier le niveau d'exposition des salariés. Le recueil Biotox (disponible sur le site [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)) peut fournir toute information utile à ce sujet. Le dosage de la substance sur lingette par frottis des mains et des avant-bras pourrait également être envisagé selon une méthode dérivée de celle utilisée pour le DGEBA. La technique a été mise en œuvre et validée par D.H. Brouwer et coll [17].

■ Le contact cutané constitue la voie principale d'exposition au monomère DGEBA ou DGEBF de la résine. Il est quasi systématique, même au travers des gants (ou par mauvaise utilisation de ceux-ci) lorsque de la résine visqueuse est appliquée au pinceau (postes d'encollage et d'imprégnation de fibres), à des niveaux plus ou moins importants selon le salarié (avec parfois des rapports de 1 à 100). Le choix des gants reste d'ailleurs l'une des préoccupations essentielles de l'encadrement, de l'hygiéniste et du médecin du travail dans ce type d'activités. Les gants en latex, n'offrent apparemment pas une barrière physique suffisante entre le produit chimique et la peau. Certains auteurs les déconseillent d'ailleurs fortement pour la manipulation des résines époxydiques du fait d'une trop grande perméabilité à la substance. Des gants 4H® (pour une résistance chimique supérieure à 4 heures) de la société Silver Shield ont été recommandés mais n'ont pas toujours donné satisfaction aux entreprises (A et B) qui les ont testés : ils ne résistent pas aux manipulations (coupures, déchirures et abrasion) et diminuent la dextérité des utilisateurs. Des gants en laminés d'alcool éthylvinyle (EVAL) sont proposés [6] pour leur résistance chimique supérieure à 8 heures ainsi que les gants constitués de trois couches du type TRIONIC®, commercialisés par MAPA Advantec, dont la résistance mécanique resterait à vérifier.

■ L'entreprise doit s'efforcer de supprimer l'exposition cutanée des salariés. Des conseils de prévention et des propositions concrètes ont été formulés en ce sens dans nos comptes-rendus d'intervention [18 - 24]. Ils ont essentiellement porté sur le choix et l'utilisation des gants : choix du matériau, ports de sous-gants en coton, voire utilisation

d'une crème barrière comme protection supplémentaire lors de l'enlèvement des gants, déjà proposée par certains auteurs [25], protection des avant-bras par des manchettes. Le lavage des mains gantées à l'eau chaude et au savon peut enfin remplacer avantageusement le nettoyage par un solvant, souvent pratiqué. L'utilisation d'acétone ou de méthyléthylcétone peut en effet favoriser la perméation de la résine époxydique au travers du latex.

■ L'information des salariés et une prise de conscience à l'existence du risque, plus particulièrement à celui de pénétration percutanée, sont également des points importants pour modifier les habitudes de travail, s'il y a lieu. Les expositions ne peuvent pas être rapportées à une phase de travail, elles sont visiblement tributaires des gestes et des modes opératoires "personnels" des opérateurs comme, tout simplement, la façon de retirer ses gants. Il a été maintes fois constaté que le choix de la protection individuelle (port d'un masque, choix de la cartouche, port et choix du gant, gant coton ou non en sous-couche...) était laissé à l'appréciation des salariés. Certains se protègent beaucoup moins, d'autres enlèvent gants et/ou masques quand ils jugent ne plus être exposés (Cf. Encadré 1).

■ L'utilisation, quand elle est possible, des matériaux pré-imprégnés est un facteur essentiel de progrès pour réduire l'exposition des salariés à une exposition cutanée (mais avec la contrainte d'un stockage à  $-20^\circ\text{C}$  pour retarder la polymérisation).

Des éléments sont ainsi apportés au Ministère du travail dans le cadre de la révision du tableau n°51 des Maladies professionnelles, qui permettent de conforter la décision prise par décret n°2006-985 du 1<sup>er</sup> août 2006 et de prendre désormais en charge les amines et les anhydrides d'acide (durcisseurs ou adjuvants de la résine). Le tableau 51 est complété par une annotation qui renvoie à d'autres tableaux (tableaux 15 bis, 49 bis, 66 et 66 bis) permettant de reconnaître et d'indemniser les maladies respiratoires allergiques, rhinite et asthme, lors de la préparation et de l'emploi de ces résines.

L'étude constitue également une aide à l'orientation des actions à engager (protection à renforcer, procédures de travail à revoir). Elle donnera et donne

déjà aux hygiénistes les moyens de définir une métrologie adaptée et d'assurer le suivi des salariés avec la création des fiches MétroPol [26, 27] :

■ n° 026 : Amines aliphatiques par chromatographie liquide haute performance,

■ n° 083, juin 2010 : Amines aromatiques par chromatographie en phase liquide,

■ n° 015 : Anhydrides d'acides organiques.

Des exemples sous forme de fiches condensées sont donnés en Annexe 2 pour les fiches en cours de création :

■ prélèvements atmosphériques des monomères DGEBA et de DGEBF : fiche 102,

■ prélèvements atmosphériques d'éthers glycidyliques (diglycidyléther de résorcinol) : fiche 103.

#### Remerciements :

A tout le personnel des entreprises visitées pour leur collaboration.

Reçu le : 19/03/2010

Accepté le : 19/07/2010

### ENCADRÉ 1

L'exposition cutanée des salariés doit être supprimée : un exemple de protection individuelle efficace



Masque à cartouche + parfois cagoule, pour une phase de travail particulière

Combinaison à manches longues

Deux paires de gants superposées (dont des sous-gants en coton)

### POINTS À RETENIR

- Devant le nombre et la diversité des substances mises en jeu pour la préparation et l'emploi d'une résine époxydique, les expositions, en relation avec les maladies respiratoires allergiques et les dermatoses, restent souvent mal connues.
- Des éléments de l'étude sont portés à la connaissance du Ministère du travail dans le cadre de la révision du tableau n°51 des maladies professionnelles permettant de reconnaître et d'indemniser les maladies respiratoires et allergiques lors de la préparation et de l'emploi des amines et anhydrides d'acide.
- L'étude menée par l'INRS dans les entreprises a permis de développer et décrire des méthodes de prélèvements atmosphériques et surfaciques pour le suivi des expositions.
- La présence dans l'air des composés des durcisseurs de la résine (amines ou anhydrides d'acides) et l'existence d'une exposition cutanée aux monomères (DGEBA ou DGEBF) de la résine ont été mis en évidence.
- Des mesures concrètes de prévention sont évoquées et reposent sur la substitution ou la modification des résines, la révision des procédures de travail, la modification des comportements individuels et, en dernier lieu, sur l'utilisation d'équipements de protection mieux adaptés et mieux utilisés.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] CREPY M.N. - *Dermatoses professionnelles aux résines époxy*. 91 TA 66. Documents pour le médecin du travail, N° 91 - 3<sup>e</sup> trimestre 2002.
- [2] Epoxy resins in KIRK-OTHEMER - Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>e</sup> éd., Vol. 9, New-York, John Wiley and sons, 1994, pp. 730-755.
- [3] TAVAKOLI S.M. - *An assessment of skin sensitisation by the use of epoxy resin in the construction industry*. Research Report 079 - Prepared by the TWI Ltd for the Health and Safety Executive - 2003. 35 pages.
- [4] GARDINER T.H., WAECHTER J.M. and STEVENSON D.E. - *Epoxy Compounds*. In: Clayton G.D., Clayton F.E. - *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, 4<sup>e</sup> éd., vol. II, part A, New-York, John Wiley and sons, 1993, pp. 329-444.
- [5] BARDONNET P. Résines époxydiques (EP) - *Composants et propriétés* - Techniques de l'ingénieur. Disponible à l'adresse Internet <http://www.techniques-ingenieur.fr>, A 3465 - 2006.
- [6] *An assessment of skin sensitisation by the use of epoxy resin in the construction industry* Prepared by TWI Ltd for the Health and Safety Executive 2003 - Research report 079. Disponible à l'adresse Internet [www.hse.gov.uk/research/](http://www.hse.gov.uk/research/)
- [7] JOLANKI R., KANERVA L., ESTLANDER T. - Epoxy resins. In: KANERVA L., ELSNER P., WAHLBERG J.E., MAIBACH H.I. (eds) *Handbook of Occupational Dermatology*. Springer Berlin Heidelberg New York Barcelona Hong Kong London Milan Paris Singapore Tokyo, 2000, pp 570-590.
- [8] DICKEL H., KUSS O., SCHMIDT A., DIEPGEN T.L. - *Occupational relevance of positive standard patch-test results in employed persons with an initial report of an occupational skin disease* - Int. Arch. Occup. Environ. Health, 2002; 75: 423-434.
- [9] CRIPPA M., BARUFFINI A. BELLERI L., CIRLA A., LEGHISSA P., PISATI R., POMESANO A., VALSECCHIR. - *Occupational dermatitis in a highly industrialized Italian region: the experience of four occupational health departments* - Sci. Total Environ. 2001; 270: 89-96.
- [10] KANERVA L., ESTLANDER T., JOLANKI R. - *Occupational skin disease in Finland. An analysis of 10 years of statistics from an occupational dermatology clinic* - Int Arch Occup Environ Health 1988; 60: 89-94.
- [11] JOLANKI R., KANERVA L., ESTLANDER T., TARVAINEN K., KESKINEN H., HENRIKS-ECKERMAN M.L. - *Occupational dermatoses from epoxy resin compounds*. Contact Dermatitis 1990; 23 :172-183.
- [12] JARGOT D., BLACHERE V., CASSEBRAS M., DIEUDONNE M., HECHT C., MATTLET M.F. - *Mise en évidence de dérivés glycidiques de bas poids moléculaire dans les résines époxydiques* - Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité au Travail, INRS, 1994, 157, pp 443-450.
- [13] *Percutaneous absorption Monograph Report*. Monograph n°20. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, ECETOC, Bruxelles; August 1993, 80 p.
- [14] *Evaluation guidelines for surface sampling methods T-006-01-0104*; OSHA, Salt Lake Technical Center, 20 pages.
- [15] *Sampling for Surface Contamination*. OSHA Technical Manual, section II, chapter 2, 1999, 20 pages.
- [16] BROUWER D.H., BOENIGER M.F. and Van HEMMEN J. - *Handwash and manual skin wipes* - Ann. Occup. Hyg., 2000, vol. 44, pp 501-510.
- [17] BROUWER D.H., BOS P M.J., HOOGENDOORN L., BOOGAARD P.J., Van HEMMEN J.J. - *Proposal for the assessment of quantitative dermal exposure limits in occupational environments : part 2. Feasibility study for application in an exposure scenario for MDA by two different dermal exposure sampling methods* - Occup Environ Med, 1998, 55 : 805-811.
- [18] Compte-rendu d'intervention n° 505/MP - JARGOT D. - 08 janvier 2004.
- [19] Compte-rendu d'intervention n° 529/MP - JARGOT D., HECHT C. - 09 juillet 2004.
- [20] Compte-rendu d'intervention n° 534/MP - JARGOT D., HECHT C. - 30 novembre 2004.
- [21] Compte-rendu d'intervention n° 535/MP - JARGOT D., HECHT C. - 1<sup>er</sup> décembre 2004.
- [22] Compte-rendu d'intervention n° L/MP/540 - HECHT C., JARGOT D. - 30 et 31 août 2005.
- [23] Compte-rendu d'intervention n° L/MP/561 - HECHT C., JARGOT D. - 04 et 05 décembre 2006.
- [24] Compte-rendu d'intervention n° L/MP/562 - HECHT C., JARGOT D. - 19 décembre 2006.
- [25] YOKOTA K. ; JOHYAMA Y ; YAMAGUCHI K. *Occupational dermatoses from one-component epoxy coatings containing a modified polyamine hardener* - Industrial Health, 2000, vol. 38, pp 269-272.
- [26] IM-SAROEUN C. - *Exposition percutanée aux agents chimiques. Résultats d'une étude sur la méthodologie d'évaluation et les pratiques de terrain* TF 162 - Documents pour le médecin du travail, N° 111 - 3<sup>e</sup> trimestre 2007.
- [27] Base de données MétroPol. *Métrieologie des polluants*. INRS ([www.inrs.fr/metropol/](http://www.inrs.fr/metropol/)).



## @annexe 1

Entreprise A		Nombre d'analyses	Étendue des résultats	Moyenne	% de résultats positifs > limite de détection ldd
	Le produit utilisé est un mélange d'une résine époxydique contenant 90 % de DGEBA et d'un durcisseur aminé				
	DGEBA sur frottis (mg par salarié)	6	0,09 - 27,96	9,2	100
	DGEBA dans l'air ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	22	< 6 (ldd)	< 6 (ldd)	0

Entreprise B		Nombre d'analyses	Étendue des résultats	Moyenne	% de résultats positifs > limite de détection ldd
	Deux mélanges sont utilisés. Le premier est constitué d'une résine époxydique à base de Bisphénol A et d'un durcisseur aminé. Le second est une résine contenant 24 % de DGEBA et 60 % de DGEBF associée à un durcisseur à base d'isophoronediamine				
	DGEBA ou DGEBF sur frottis (mg par salarié)	20	0,14 - 54,57	6,7	100
	DGEBA ou DGEBF dans l'air ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	25	< 5	< 5	0
	Isophoronediamine ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	7	< ldd	< ldd	0

Entreprise C		Nombre d'analyses	Étendue des résultats	Moyenne	% de résultats positifs > limite de détection ldd
	Une résine du type Bisphénol A contenant environ 1 % de 4,4'-diaminodiphénylméthane est mise en œuvre				
	DGEBA sur frottis (mg par salarié)	8	0,039 - 1,93	0,066	100
	DGEBA dans l'air ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	6	< 0,7 - 0,8	0,62	50
	Diaminodiphénylméthane ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	10	< 0,10 - 0,78	0,25	60
	Styrène (mg/m <sup>3</sup> )	4	1,68 - 3,68	2,52	100

Entreprise D		Nombre d'analyses	Étendue des résultats	Moyenne	% de résultats positifs > limite de détection ldd
	Trois résines du type Bisphénol A sont mélangées à trois durcisseurs à base d'anhydrides d'acides				
	DGEBA sur frottis (mg par salarié)	6	0,066-1,26	0,32	100
	DGEBA dans l'air ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	7	< 0,7	< 0,7	0
	Anhydrides ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	20	8 - 651	121	100

Entreprise E		Nombre d'analyses	Étendue des résultats	Moyenne	% de résultats positifs > limite de détection ldd
	Travail sur des tissus pré-imprégnés de 3 résines époxydiques de type Bisphénol F ou Bisphénol A/ Bisphénol F et d'un durcisseur à base d'anhydride méthyladique. Une colle époxydique qui contient 3,5 % d'éther diglycidyle de résorcinol est également utilisée pour le drapage des nacelles. La résine qui sert à la densification contient 2 % de monomère DGEBF, l'éther triglycidyle de p-aminophénol et 25 % d'anhydride méthyladique				
	DGEBA ou DGEBF sur frottis (mg par salarié)	32	< 0,002-35	0,62	40
	DGEBA ou DGEBF dans l'air ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	21	< 0,55 ou < 1,1	< 0,55 ou < 1,1	0
	Diglycidyléther de résorcinol ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	12	< 1,3	< 1,3	0
	Anhydride méthyladique ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	5	< 3,3-73	65,6	40

		Nombre d'analyses	Étendue des résultats	Moyenne	% de résultats positifs
Entreprise F	La résine la plus fréquemment utilisée contient 80 % de monomère DGEBA. Elle est associée à un durcisseur composé entre autres d'isophorone diamine (< 40 %) de diéthylènetriamine (< 20 %) et de diaminodiphénylméthane (< 10 %)				
	DGEBA sur frottis (mg par salarié)	69	0,05-81,25	9,2	100
	DGEBA ou DGEBF dans l'air ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	13	< 6 - < 24	< 24	61*
	Isophoronediamine ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	25	< 0,04 - 2 6,3	5,7	84
	DETA ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	25	< 1	< 1	0
	Diaminodiphénylméthane ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	24	< 35	< 35	0

\* résultats tous inférieurs à limite de quantification

		Nombre d'analyses	Étendue des résultats	Moyenne	% de résultats positifs
Entreprise G	Des résines du type DGEBA et des accélérateurs de polymérisation à base d'anhydride pyromellitique et de diméthylacétamide (reprotoxique de catégorie 2 avec une valeur limite d'exposition VME réglementairement contraignante) sont utilisés				
	DGEBA sur frottis (mg par salarié)	5	< 0,02 à < 0,027	< 0,027	40*
	DGEBA ou DGEBF dans l'air ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	10	< 20 à < 27	< 20	10*
	Anhydride pyromellitique ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	11	< 80	< 80	0
	Diméthylacétamide ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	6	< 2-7	1,2	17

\* résultats tous inférieurs à limite de quantification

## @annexe 2

### FICHES MÉTROPOL CONDENSÉES

Exemples de méthodes de prélèvement atmosphérique mises au point au cours de l'étude

103 Pr

## Prélèvements atmosphériques des éthers glycidyliques

#### Substances mesurables

Nom	Formule brute	Masse molaire	N° CAS	VME <sup>8h</sup> (mg/m <sup>3</sup> )	VLCT (mg/m <sup>3</sup> )
Diglycidyléther de résorcinol	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222,2	101-90-6		

### PRELEVEMENT

#### Échantillonneur

Tube rempli de gel de silice

#### Conditions usuelles d'utilisation

Débit : 1 L/min

#### Conservation (après prélèvement)

Les tubes peuvent être conservés 8 jours à température ambiante

### ANALYSE

#### Méthode

Chromatographie en phase liquide (HPLC) avec détection UV à 280 nm

#### Désorption

A l'aide d'acétonitrile, par agitation aux ultra-sons et centrifugation de la solution obtenue

#### Colonne

Colonne : Kromasil Alltech en phase inverse, greffée C18, 5 µm, 25 cm

#### Eluant

Acétonitrile/Eau (70/30)

Débit 1 mL/min

#### Étalonnage

Étalonnage externe, par comparaison de l'aire du pic de l'éther glycidylique (à Tr = 4 minutes) à celle obtenue avec une solution dans l'acétonitrile de la substance pure.

### SENSIBILITE DE LA METHODE

La méthode permet d'estimer des quantités de l'ordre de 0,5 µg d'éther diglycidylique de résorcinol, soit 1,3 µg/m<sup>3</sup> pour un prélèvement de 6 heures à 1 L/min.

## Prélèvements atmosphériques des éthers glycidyliques de bisphénol A ou bisphénol F (DGEBA, DGEBF)

### Substances mesurables

Nom	Formule brute	Masse molaire	N° CAS	VME <sup>a h</sup> (mg/m <sup>3</sup> )	VLCT (mg/m <sup>3</sup> )
Diglycidyléther de bisphénol F (DGEBF)	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	312	39817-09-9		
Diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA)	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	340	1675-54-3		

### PRELEVEMENT

#### Échantillonneur

Cassette porte-filtre contenant un filtre en fibre de quartz de diamètre 37 mm (filtre Q37) sur un tampon de cellulose

#### Conditions usuelles d'utilisation

Débit : 1 L/min (correspondant à la fraction inhalable d'un l'aérosol formé par le DGEBA ou le DGEBF, fixés ou non sur des fibres en cours d'imprégnation)

#### Conservation (après prélèvement)

Les filtres peuvent être conservés 8 jours à température ambiante

### ANALYSE

#### Méthode

Chromatographie en phase liquide (HPLC) avec détection UV à 280 nm

#### Désorption

A l'aide d'acétonitrile, par agitation aux ultra-sons et centrifugation de la solution obtenue

#### Colonne

Colonne : Kromasil Alltech en phase inverse, greffée C18, 5 µm, 25 cm

#### Eluant

Acétonitrile/Eau (70/30)

Débit 1 mL/min

#### Étalonnage

Étalonnage externe, par comparaison de l'aire du pic de DGEBA (à Tr = 7,7 minutes) ou de DGEBF (3 pics à Tr = 5, 5,4 et 6 minutes) à celles obtenues avec des solutions étalons de DGEBA ou de DGEBF (produits purs fournis par CIBA-GEIGY, Monthey/Suisse)

### SENSIBILITE DE LA METHODE

La méthode permet d'estimer des quantités de l'ordre de 2 µg de DGEBA et de 10 µg de DGEBF sur le filtre, soit des concentrations d'environ 10 µg/m<sup>3</sup> de DGEBA et 50 µg/m<sup>3</sup> de DGEBF pour un prélèvement de 4 heures à 1 L/min.