

# Exposition professionnelle

En raison de leurs propriétés, les éthers dérivés de l'éthylène glycol et du propylène glycol constituent une famille d'agents chimiques très utilisés dans la formulation de nombreux produits à usage industriel ou domestique : peintures, encres, vernis, produits d'entretien, cosmétiques... Au niveau professionnel, l'utilisation des éthers de glycol correspond à un grand nombre d'activités et de professions.

## Généralités

L'utilisation des éthers dérivés de l'éthylène glycol remonte aux années trente (Cicolella, 1992), mais c'est surtout au début des années soixante, avec l'apparition des peintures polyuréthannes, époxydiques, vinyliques et acryliques que leur emploi s'est accru (figure 1). Vers le milieu des années quatre-vingt, en raison des propriétés toxicologiques des dérivés éthyléniques, des dérivés propyléniques réputés moins toxiques sont apparus.

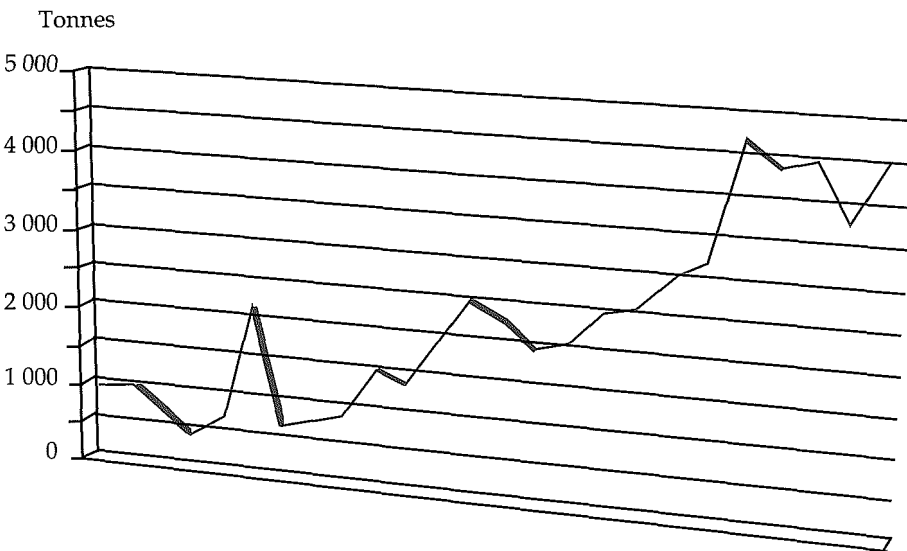


Figure 1 : Evolution des importations (tonnes) d'EGEEA, de 1967 à 1991 (Direction générale des Douanes)

## Produits et secteurs d'activité concernés

Une exploitation de la base de données SEPIA (Substances et préparations industrielles automatisées) de l'INRS (Institut national de recherche et de sécurité), réalisée en 1991, a montré que sur 20 200 produits répertoriés, 9,7 % contenaient des éthers dérivés de l'éthylène glycol et 1,4 % des dérivés du propylène glycol (Cicolella, 1992).

Les principales utilisations des dérivés éthyléniques (87 %) correspondaient à cette époque à quatre grandes catégories de produits :

- peintures, encres et vernis (68 %) ;
- cosmétiques (7 %) ;
- produits d'entretien (7 %) ;
- fluides de coupe (5 %).

Les trois éthers dérivés de l'éthylène glycol les plus fréquemment employés dans ces formulations étaient :

- l'éthylène glycol butyléther (EGBE) ;
- l'éthylène glycol éthyléther acétate (EGEEA) ;
- l'éthylène glycol éthyléther (EGEE).

Pour les dérivés du propylène glycol, le propylène glycol méthyléther (PGME, deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  et propylène glycol méthyléther acétate (PGMEA, deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  étaient à cette époque les plus utilisés.

Généralement, les éthers de glycol ne sont pas les composants uniques des catégories de produits industriels énumérés ci-dessus. Dans le cas des peintures, notamment, ils sont mélangés à d'autres agents chimiques tels que les hydrocarbures aromatiques, les esters, les cétones, les alcools et l'eau. L'usage d'éther de glycol pur est limité à quelques cas particuliers, telle l'utilisation de l'EGEEA comme solvant de nettoyage en sérigraphie.

En raison de la présence d'éthers de glycol dans des catégories de produits industriels ou domestiques très largement utilisés, l'exposition professionnelle concerne pratiquement tous les secteurs d'activité (Vincent, 1996) :

- protection de surfaces par cataphorèse ;
- mise en peinture de véhicules neufs ;
- réparation automobile (carrossiers et peintres) ;
- peinture d'avions ;
- sérigraphie (papier, carton, plastiques) ;
- tampographie (horlogerie, accessoires pour automobiles) ;
- impression offset ;
- impression et vernissage de feuilles de fer blanc (*coil-coating*) ;
- vernissage de boîtes métalliques à usage alimentaire ou autre ;
- fabrication de peintures et vernis ;
- peinture de charpentes métalliques lors de leur fabrication ;
- peinture en bâtiment ;
- fabrication de circuits imprimés ;
- teinture et vernissage de meubles ;

- peinture sur matières plastiques (enjoleurs de roues) ;
- salons de coiffure ;
- ménage et entretien ;
- lavage de voitures ;
- usinage mécanique...

Dans ces secteurs, l'exposition professionnelle est liée à l'inhalation de vapeurs d'éthers de glycol présentes dans l'air des lieux de travail, mais également à l'absorption cutanée résultant d'un contact direct avec l'éther de glycol ou le produit en contenant. Compte tenu des caractéristiques physico-chimiques de certains éthers de glycol (Dugard et coll., 1984), la voie d'absorption cutanée peut être la voie d'exposition prépondérante.

### Valeurs limites d'exposition professionnelle

Il n'existe pas actuellement en France de valeurs réglementaires concernant l'exposition professionnelle aux éthers de glycol. Des valeurs limites d'exposition, exprimées en termes de concentrations dans l'air des lieux de travail et recommandées par le ministère du Travail (INRS, 1996), figurent dans le tableau I.

**Tableau I : Valeurs limites d'exposition (VME) recommandées en France pour les principaux éthers de glycol**

Ether de glycol	Valeur limite de moyenne d'exposition	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Ethylène glycol méthyl éther (EGME)	5	16
Ethylène glycol méthyl éther acétate (EGMEA)	5	24
Ethylène glycol éthyl éther (EGEE)	5	19
Ethylène glycol éthyl éther acétate (EGEEA)	5	27
Ethylène glycol butyl éther (EGBE)	25	120
2 propylène glycol 1 méthyl éther (2PG1ME)	100	360

Pour l'EGEE et son acétate (EGEEA), il existe également une valeur guide d'Indicateur biologique d'exposition (IBE), utilisable en France, qui a été fixée à 100 mg d'acide éthoxyacétique (métabolite de l'EGEE et de l'EGEEA) par gramme de créatinine. La valeur de cet IBE est obtenue par détermination de la concentration en acide éthoxyacétique dans un échantillon d'urine prélevé en fin de poste de travail et en fin de semaine de travail (Brondeau et Schneider, 1997). Cette méthode d'évaluation de l'exposition professionnelle à l'EGEE et à son acétate présente l'avantage de prendre en compte l'ensemble des voies de pénétration du toxique dans l'organisme, et notamment la voie cutanée qui peut jouer un rôle prépondérant lors de l'utilisation d'éthers

de glycol. Pour que la situation d'exposition soit jugée acceptable, il ne faut pas que la concentration mesurée en acide éthoxyacétique soit supérieure à la valeur guide de l'IBE.

### **Mesure de l'exposition professionnelle**

La mesure de l'exposition professionnelle peut être réalisée en utilisant deux types de méthodologies :

- prélèvement et analyse de l'air des lieux de travail ;
- surveillance biologique.

### ***Mesure de l'exposition par prélèvement et analyse de l'air des lieux de travail***

Les vapeurs de composés organiques (éthers de glycol, solvants...) présents dans l'air des lieux de travail sont piégées par aspiration au travers d'un tube de charbon actif relié à une pompe individuelle de prélèvement assurant un débit de 100 cm<sup>3</sup>/minute et réglé à  $\pm 5$  %. Le tube de charbon actif est fixé à proximité immédiate des voies respiratoires du salarié et le prélèvement est généralement effectué sur la durée totale du poste de travail (8 heures) ou pendant une période de temps plus courte, sous réserve que celle-ci soit représentative de l'exposition pendant la totalité du poste de travail.

Après prélèvement, les vapeurs piégées sur le tube de charbon actif sont désorbées à l'aide de 1 millilitre de dichlorométhane. La solution de désorption est analysée par chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire et détection par ionisation de flamme. Les polluants présents dans la solution de désorption sont quantifiés par étalonnage interne ou externe. L'exposition est calculée à partir des concentrations déterminées dans la solution de désorption et du volume d'air prélevé.

Cette méthode développée par l'INRS (Vincent et coll., 1990) présente l'avantage de pouvoir mesurer simultanément l'exposition aux éthers de glycol et aux autres solvants (aromatiques, cétones, esters, alcools...) généralement associés aux éthers de glycol dans les préparations ou les utilisations industrielles.

### ***Mesure de l'exposition par analyse des métabolites urinaires***

Les éthers dérivés de l'éthylène glycol sont métabolisés par action de l'alcool déshydrogénase et de l'aldéhyde déshydrogénase (Moss et coll., 1986 ; Foster et coll., 1986). Cette biotransformation aboutit à la formation de métabolites ultimes : les acides alkoxyacétiques (AAA) présents dans l'urine.

Pour les principaux éthers dérivés de l'éthylène glycol, on aboutit à la formation des acides suivants :

EGME et EGMEA	→	acide méthoxyacétique (MAA)
EGEE et EGGEA	→	acide éthoxyacétique (EAA)

EGBE et EGBEA → acide butoxyacétique (BAA)

Le métabolisme des éthers dérivés du propylène glycol n'aboutit pas à la formation d'acides alkoxyacétiques, sauf dans le cas de quelques isomères propyléniques (1PG2XE) généralement présents en faible quantité dans les produits industriels, qui sont métabolisés sous forme d'acides alkoxypropioniques.

Le dosage des acides alkoxyacétiques dans les urines de salariés exposés est réalisé après estérification par le bromométhylpentafluorobenzène. Les esters résultants sont quantifiés par chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire et détection par ionisation de flamme (Groeseneken et coll., 1989). Les concentrations en AAA, ainsi mesurées par étalonnage interne (étalon interne : acide 3-chloropropionique) sont corrigées en fonction de la concentration urinaire en créatinine, déterminée par la méthode colorimétrique de Jaffé.

L'INRS dispose de deux séries de données distinctes concernant l'exposition professionnelle aux éthers de glycol :

- mesures d'exposition réalisées lors d'une étude de cartographie menée de 1988 à 1993 par l'INRS, dans le cadre du projet « Ethers de glycol » ;
- mesures d'exposition réalisées par les huit laboratoires interrégionaux de chimie des Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM) et archivées dans la base de données COLCHIC (Collecte des données des Laboratoires de Chimie de l'INRS et des CRAM) depuis 1987.

## **Etude de cartographie de l'exposition aux éthers de glycol réalisée par l'INRS de 1988 à 1993**

Des mesures d'exposition par analyse de l'air des lieux de travail et par surveillance biologique ont été réalisées dans 63 établissements utilisant des produits contenant des éthers de glycol :

- peintures, encres et vernis ;
- cosmétiques ;
- produits d'entretien ;
- fluides de coupe.

Au total, l'exposition de 944 salariés a été mesurée par prélèvement atmosphérique individuel d'une durée d'environ 8 heures (durée totale du poste de travail). La répartition des secteurs d'activité examinés et des mesures d'exposition réalisées figure dans le tableau II.

Pour chaque salarié concerné par une mesure d'exposition atmosphérique individuelle, un recueil d'un échantillon d'urine a été effectué en début et en fin de poste de la journée au cours de laquelle était réalisée la mesure d'exposition atmosphérique (Vincent et coll., 1996). Au cours de cette étude,

**Tableau II : Répartition des secteurs d'activité et des mesures d'exposition dans l'étude de cartographie de l'INRS**

Activité	Répartition (N)			
	Etablissements	Salariés	Prélèvements atmosphériques	Prélèvements urinaires
<b>Peintures, encres et vernis</b>				
Ind. peintures	5	248	328	412
Sérigraphie	6	110	295	270
Coil coating	3	143	261	298
Emballages métalliques	3	79	168	158
Tampographie	3	29	84	96
Ind. matières plastiques	2	19	79	38
Cataphorèse	2	12	66	102
Peinture en bâtiment	11	63	63	126
Fab. de circuits imprimés	2	13	57	112
Charpentes métalliques	2	23	50	93
Ind. du meuble	2	50	48	100
Peinture automobile	1	20	39	80
Offset	1	11	39	20
Réparation automobile	2	8	38	16
Peinture aéronautique	2	20	28	56
<b>Cosmétiques</b>				
Salons de coiffure	10	53	26	159
<b>Produits d'entretien</b>				
Femmes de ménage	1	17	60	123
Laveurs de voitures	4	13	17	30
<b>Fluides de coupe</b>				
Usinage mécanique	1	13	0	26
<b>Total</b>	<b>63</b>	<b>944</b>	<b>1 746</b>	<b>2 315</b>

chaque salarié a également rempli un questionnaire concernant son activité et la nature des produits utilisés durant la journée au cours de laquelle était réalisée la mesure d'exposition. La composition des produits utilisés a été étudiée par analyse d'échantillons ou sur la base de renseignements fournis par les fabricants. Ces informations ont été notamment exploitées pour établir une matrice emplois-expositions (Vincent, 1996).

### Utilisation de peintures, encres et vernis

Les résultats de cette étude, durant laquelle l'exposition de 848 salariés a été mesurée, ont été publiés de manière très détaillée (Vincent, 1996 ; Vincent et coll., 1996). La formulation de 516 produits industriels utilisés par ces salariés a été examinée. Plus de la moitié (51,5 %) des peintures, encres, vernis et diluants contenaient des éthers de glycol. Par ordre décroissant, les plus fréquemment détectés étaient : l'EGEEA, l'EGBE, l'EGEE, le PGMEA, le

PGME et l'EGBEA. Dans ces produits industriels, la concentration en éthers de glycol était très variable, de moins de 1 % à 100 %.

L'EGME et son acétate sont les éthers de glycol qui ont été le moins souvent détectés dans l'air des lieux de travail. Les salariés les plus exposés à l'EGME travaillaient dans le secteur de la fabrication des circuits imprimés, activité nécessitant l'utilisation de vernis photosensibles pouvant contenir de l'EGME. Dans ce secteur, le niveau d'exposition atmosphérique à l'EGME était en moyenne de 2,3 ppm (étendue des mesures : 0,1-18,1 ppm), alors que la concentration moyenne en acide méthoxyacétique (MAA) dans des échantillons d'urine prélevés en fin de poste était de 39,2 mg/g de créatinine (étendue : 2-121,4 mg de MAA/g créatinine). Dans ce secteur, on a également relevé une coexposition, généralement plus faible, à d'autres éthers éthyléniques ou propyléniques. Dans les autres secteurs d'activité étudiés, l'utilisation de produits industriels contenant de l'EGME et son acétate se traduisait par des niveaux d'exposition beaucoup plus faibles.

L'EGEE et son acétate correspondaient aux éthers de glycol les plus fréquemment détectés dans l'air des lieux de travail. Les salariés les plus exposés appartenaient aux secteurs de l'aéronautique et de la sérigraphie. Dans l'aéronautique, la mise en peinture d'avions se traduisait par une exposition atmosphérique moyenne de 14,8 ppm d'EGEEA (étendue : 5,4-27,6 ppm) alors que la concentration moyenne en acide éthoxyacétique (EAA), mesurée dans des échantillons d'urine prélevés en fin de poste de travail, atteignait 109,1 mg d'EAA/g de créatinine (étendue : 2-237,4) (Vincent et coll., 1994, 1995). Les phases de peinture peuvent durer quelques heures et génèrent une pollution atmosphérique importante. Compte tenu du pouvoir de pénétration cutanée des vapeurs d'éthers de glycol, l'utilisation d'une protection respiratoire individuelle ne suffit pas à protéger efficacement les salariés. Les concentrations urinaires élevées d'EAA mesurées chez les peintres confirment cette hypothèse basée sur des études expérimentales menées chez l'homme (Johanson et Boman, 1990). Dans ce secteur il existait également une coexposition au PGMEA (moyenne 19,1 ppm, étendue 14,2-29,1 ppm).

En sérigraphie, la voie d'exposition cutanée joue un rôle majeur, en raison notamment des fréquentes opérations de nettoyage souvent réalisées, sans gants et à l'aide d'un chiffon trempé dans l'EGEE. La taille des feuilles imprimées peut également avoir une influence sur l'exposition : la fréquence des opérations de nettoyage et la quantité de vapeurs de solvants émise dans l'air des lieux de travail augmentent proportionnellement avec la taille de l'écran. La concentration moyenne atmosphérique en EGEE mesurée dans ce secteur était de 2,6 ppm (étendue 0,1-20,6 ppm) alors que la concentration en EAA, traduisant une exposition à l'EGEE et à son acétate, mesurée dans des échantillons d'urine prélevés en fin de poste était en moyenne de 20,2 mg d'EAA/g de créatinine (étendue : 2-126,8). Pour les autres secteurs d'activité, l'exposition atmosphérique moyenne était généralement inférieure

à 0,5 ppm d'éthylglycol ou d'acétate, alors que les concentrations urinaires moyennes en EAA étaient inférieures à 15 mg/g de créatinine.

Les salariés les plus exposés à l'EGBE étaient employés dans des unités de traitement de surface par cataphorèse. Alors que la moyenne des concentrations atmosphériques en EGBE était de 0,8 ppm (étendue 0,1-6,2), les concentrations urinaires en acide butoxyacétique (BAA) pouvaient atteindre 210 mg/g de créatinine dans des échantillons prélevés en fin de poste de travail. Là aussi, la voie d'exposition cutanée jouait un rôle prépondérant, notamment chez les salariés affectés à la pose d'électrodes sur la pièce à traiter et qui, au préalable, nettoyaient la surface avec un chiffon imprégné d'EGBE.

Une évaluation de l'exposition a également été menée chez 54 peintres en bâtiment utilisant des peintures en phase aqueuse ou solvant et contenant des éthers de glycol (Delest et Desjeux, 1995). En raison de la faible concentration en éthers de glycol dans les peintures utilisées (moins de 5 %) et du procédé d'application (brosse ou rouleau), l'exposition était relativement faible. Seuls trois peintres avaient des concentrations urinaires en acide butoxyacétique (BAA) supérieures à la limite de détection (2 mg/g de créatinine) et la valeur maximale atteignait 13,2 mg de BAA/g de créatinine.

Pour l'ensemble des secteurs d'activité explorés lors de cette étude, le PGME et son acétate ont également été détectés dans l'air des lieux de travail, mais de façon moins fréquente que l'EGEE et son acétate. Les concentrations atmosphériques en éthers propyléniques variaient entre 0,1 et 30 ppm. Pour ces polluants, l'exposition n'a pas été évaluée par *monitoring* biologique. D'autre part il faut signaler l'exposition simultanée, pratiquement systématique, à d'autres solvants : toluène, xylènes, cétones, esters, alcools...

### Utilisation de produits d'entretien

L'exposition de 16 femmes de ménage, appartenant au service de nettoyage d'une mairie, et de 13 nettoyeurs de voitures, travaillant dans 4 garages, a été mesurée (Vincent et coll., 1993). La présence d'éthers de glycol a été détectée dans 22 produits d'entretien sur les 75 utilisés pendant ces mesures. L'EGBE entrait le plus fréquemment dans la formulation de ces produits d'entretien, et particulièrement celle des produits lave-vitre où les concentrations en EGBE variaient entre moins de 1 % et 20 %. L'exposition des femmes de ménage était faible : la concentration atmosphérique en EGBE était comprise entre < 0,1 et 0,4 ppm et la concentration en acide butoxyacétique dans les urines prélevées en fin de poste de travail était au maximum de 3,3 mg de BAA/g de créatinine. Cette exposition modérée pour les femmes de ménage peut s'expliquer par la faible durée d'utilisation des produits d'entretien, au maximum d'une demi-heure par poste de travail.

Les salariés affectés au nettoyage de voitures neuves ou d'occasion dans les garages avaient une exposition plus importante en raison notamment de la



durée d'utilisation (plusieurs heures par jour) et du contact cutané pratiquement permanent avec ces produits. D'autre part, la possibilité d'ingérer une partie de l'aérosol, notamment en espace confiné (habitacle de la voiture), est probablement une voie d'exposition à ne pas négliger. L'exposition atmosphérique à l'EGBE se situait entre 0,1 et 7,2 ppm, tandis qu'en moyenne la concentration urinaire en acide butoxyacétique, dans des échantillons prélevés en fin de poste de travail, atteignait 96,5 mg/g de créatinine (étendue : 7,4-371).

### Utilisation de cosmétiques

L'exposition de 53 salariés travaillant dans 10 salons de coiffure a été évaluée. En raison de la nature de l'activité, il n'a pas été possible de réaliser des prélèvements individuels de l'air des lieux de travail ; en remplacement, des mesures d'ambiance à poste fixe ont été menées.

La composition de 43 produits capillaires a été étudiée. La présence d'EGBE (concentrations de 0,5 % à 5 %) a été détectée dans 7 produits de coloration sur 19 et dans 1 produit de « mise en plis » sur 13. Dans les autres formulations, la présence d'hexylène glycol, de 2PG1ME et de propylène glycol a été détectée.

Aucun solvant ou éther de glycol n'a été détecté dans l'air des lieux de travail, et aucune concentration en acides alkoxyacétiques supérieure à 2 mg/g de créatinine (limite de détection) n'a été détectée dans les urines des salariés récoltées en fin de poste de travail. Cette situation est très probablement liée aux conditions d'utilisation des produits capillaires : quelques dizaines de millilitres au maximum pour une teinture, et port de gants de protection pour appliquer la teinture sur les cheveux.

### Utilisation de fluides de coupe

L'exposition de 13 salariés utilisant des fluides de coupe contenant de l'EGBE (concentrations de 1 % à 5 %) dans un atelier d'usinage mécanique a été mesurée par *monitoring* biologique. Dans ce cas, aucun prélèvement d'air des lieux de travail n'a été effectué. Les concentrations en acide butoxyacétique mesurées dans des échantillons d'urine prélevés en fin de poste de travail variaient entre < 2 et 8,3 mg de BAA/g de créatinine. Ces résultats correspondent à une exposition faible.

Pour chaque activité étudiée dans cette étude de cartographie, les concentrations moyennes en acides alkoxyacétiques dans les échantillons d'urine prélevés en fin de poste ont été calculées, afin de classer les expositions en fonction de ce critère (tableau III).

**Tableau III : Classement des expositions professionnelles par secteur d'activité, en fonction de la concentration totale moyenne en acides alkoxyacétiques (mg/g créatinine) mesurée dans des échantillons d'urine prélevés en fin de poste de travail**

Activité	Concentration totale moyenne en acides alkoxyacétiques (mg/g créatinine)			
	MAA + EAA + BAA	MAA	EAA	BAA
Peinture aéronautique	109,1	nd	109,9	nd
Laveurs de voitures	96,5	nd	nd	96,5
Fab. circuits imprimés	58,0	39,2	14,2	4,6
Cataphorèse	21,1	nd	3,3	17,9
Sérigraphie	20,2	nd	20,2	nd
Coil coating	13,3	nd	11,0	3,3
Charpentes métalliques	12,0	nd	9,6	2,4
Ind. peintures	10,1	2,3	3,9	3,9
Ind. meuble	9,1	2,3	3,9	2,9
Emballages métalliques	7,5	nd	2,5	5,0
Peinture automobile	7,1	nd	7,1	nd
Ind. matières plastiques	6,9	nd	6,9	nd
Tampographie	4,8	nd	2,6	2,2
Usinage mécanique	3,2	nd	nd	3,2
Offset	2,2	nd	nd	2,2
Peinture en bâtiment	< 2,0	nd	nd	< 2,0
Femmes de ménage	< 2,0	nd	nd	< 2,0
Réparation automobile	nd	nd	nd	nd
Salons de coiffure	nd	nd	nd	nd

MAA : acide méthoxyacétique ; EAA : acide éthoxyacétique ; BAA : acide butoxyacétique ; nd : aucune concentration supérieure à la limite de détection (LD) de 2 mg/g de créatinine n'a été détectée dans le lot d'échantillons d'urine ; < 2,0 : dans les séries comprenant des mesures < LD (nd) et des mesures > LD, les concentrations nd ont été remplacées par la valeur LD/2 (soit 1 mg/g) pour le calcul de la moyenne arithmétique.

## Informations issues de la base de données d'exposition professionnelle COLCHIC

Créée en 1987, la base de données COLCHIC (Carton et Goberville, 1989) regroupe l'ensemble des résultats de mesures d'exposition aux agents chimiques et d'analyses de produits industriels réalisées par les huit Laboratoires Interrégionaux de Chimie des Caisses Régionales d'Assurance Maladie de la Sécurité Sociale et les laboratoires spécialisés de l'INRS. Actuellement, COLCHIC contient 505 140 résultats de mesures d'exposition à 594 agents chimiques. Ces résultats proviennent des 167 723 mesures d'exposition effectuées lors de 25 548 interventions menées dans 13 468 établissements industriels ou tertiaires. De la même manière, COLCHIC contient 51 131 résultats concernant la concentration de 845 agents chimiques dans 21 839 échantillons de produits industriels. De par la nature des informations archivées, COLCHIC constitue un outil essentiel pour repérer les nuisances chimiques en milieu professionnel (Vincent et Jeandel, 1997).

En ce qui concerne les données relatives aux éthers de glycol, 10 593 résultats de mesures d'exposition, obtenus à partir des 860 interventions menées dans 620 établissements y sont actuellement archivés. Pour les compositions de produits, COLCHIC contient 1 676 résultats d'analyse obtenus lors de 736 interventions menées dans 630 établissements.

### Produits industriels

Les résultats relatifs à la présence d'éthers de glycol dans les produits industriels proviennent en majeure partie de l'analyse d'échantillons provenant de deux grandes catégories de produits : peintures, encres et vernis, et solvants et diluants.

La répartition des résultats par type d'éther de glycol mesurés dans l'ensemble des échantillons figure dans le tableau IV. Pour les dérivés éthyléniques, les éthers les plus fréquemment détectés dans les produits industriels sont l'EGEEA, l'EGBE et l'EGEE. Ces trois dérivés éthyléniques représentent 87,2 % des résultats obtenus pour cette famille. Pour les dérivés propyléniques, les éthers prépondérants sont le 2PG1ME et le 2PG1MEA, qui représentent 95,3 % des résultats obtenus pour cette famille.

**Tableau IV : Répartition par éthers de glycol des résultats d'analyse de produits industriels, dans la base de données COLCHIC**

Ethers de glycol	N°CAS	Nombre de résultats
EGEEA	111-15-9	348
2PG1ME	107-98-2	340
EGBE	111-76-2	335
2PG1MEA	108-65-6	270
EGEE	110-80-5	221
EGBEA	112-07-2	71
EGME	109-86-4	47
2PG1EEA	54839-24-6	27
EGMEA	110-49-6	14
1PG2MEA	70657-70-4	3
<b>Total</b>		<b>1 676</b>

Ces résultats confirment ceux obtenus lors de l'exploitation de la base de formulations SEPIA (Cicolella, 1992), tant au niveau des catégories de produits contenant des éthers de glycol que des éthers de glycol les plus fréquemment présents dans les formulations.

## Mesures d'exposition

Les mesures d'exposition archivées dans la base COLCHIC ont été réalisées par prélèvement d'ambiance ou individuel sur des durées variables : de quelques dizaines de minutes à huit heures. Les résultats ont été obtenus en utilisant la technique d'évaluation de l'exposition décrite précédemment (Vincent et coll., 1990). La répartition des résultats par type d'éther de glycol figure dans le tableau V. Les éthers de glycol les plus fréquemment détectés dans les atmosphères de travail sont par ordre décroissant l'EGEEA, le 2PG1ME, le 2PG1MEA, l'EGEE et l'EGBE. Ces cinq éthers représentent 90,7 % des résultats de mesures d'exposition archivées dans la base COLCHIC.

**Tableau V : Répartition des résultats des mesures d'exposition professionnelle aux éthers de glycol, dans la base de données COLCHIC**

Ethers de glycol	N°CAS	Nombre de résultats
EGEEA	111-15-9	2 676
2PG1ME	107-98-2	2 638
2PG1MEA	108-65-6	1 761
EGEE	110-80-5	1 336
EGBE	111-76-2	1 195
EGBEA	112-07-2	373
EGME	109-86-4	334
2PG1EEA	54839-24-6	153
EGMEA	110-49-6	89
DPGME	34590-94-8/ 20324-32-7	27
DEGBE	112-34-5	11

Les statistiques concernant les résultats de mesures d'exposition individuelle figurent dans le tableau VI. Ces résultats indiquent notamment que, dans certaines situations, les expositions les plus fortes pouvaient atteindre plusieurs centaines de milligrammes par mètre cube. Ce constat, mis à part les expositions au 2PG1ME, concerne moins de 5 % des situations d'exposition.

Une étude de la répartition des résultats au cours du temps, pour les dérivés éthyléniques et propyléniques, montre que, de 1987 à 1994, ce sont surtout les éthers éthyléniques qui ont été mesurés dans les atmosphères de travail, alors qu'à partir de 1994 les résultats de mesures d'exposition concernent principalement les dérivés propyléniques. Sans généraliser, cette situation incline à estimer que les éthers de glycol éthyléniques ont vu leur utilisation décroître à partir de 1993-1994, alors qu'à partir de cette période l'emploi des dérivés propyléniques s'est accru.

**Tableau VI : Résultats des mesures d'exposition effectuées, de 1987 à 1998, sur une durée comprise entre 60 et 480 minutes**

Ether de glycol	N°CAS	Nombre de résultats	Mesures d'exposition (mg/m <sup>3</sup> )			
			Moyenne	Médiane	Etendue	Percentile 95
EGEEA	111-15-9	913	8,6	3	0,1-183	39
2PG1ME	107-98-2	880	33,4	6	0,1-841	182,5
EGBE	108-65-6	622	11,5	3	0,1-550	31
2PG1MEA	110-80-5	455	16,4	2,1	0,1-561	79
EGEE	111-76-2	347	3,1	0,5	0,1-53,6	13
EGBEA	112-07-2	106	3,2	2	0,1-35	12,5
EGME	109-86-4	67	30,7	4,6	0,1-701	65
2PG1EEA	54839-24-6	46	8,5	1,95	0,1-30	27
EGMEA	110-49-6	29	5,3	0,87	0,1-59	21,5

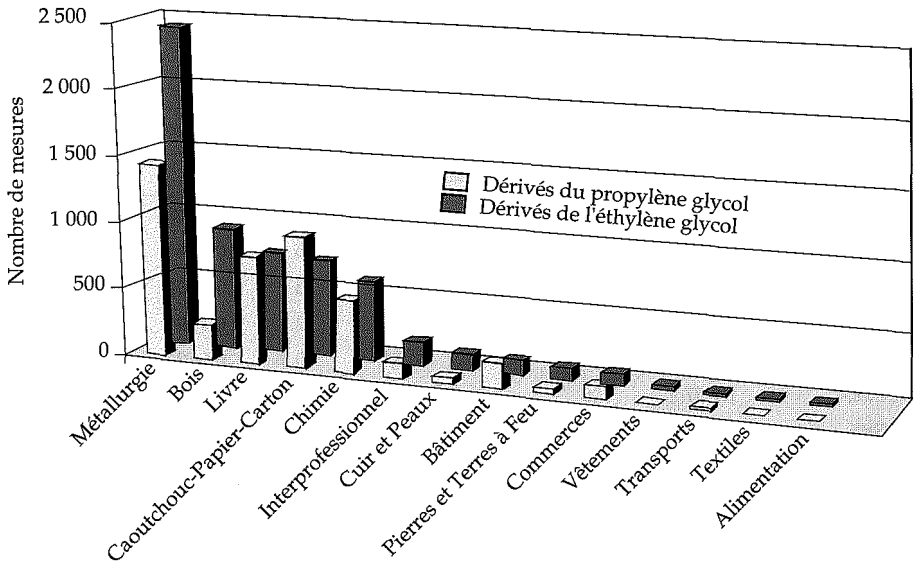
### Secteurs d'activité concernés

L'exposition professionnelle aux éthers de glycol a été détectée dans tous les secteurs d'activité, industriels et tertiaires. Ce constat est étroitement lié à la nature des produits utilisés (peintures, produits d'entretien...) qui couvre effectivement une gamme d'utilisations très large et très variée. Les niveaux d'exposition ainsi que la nature des éthers de glycol varient d'un secteur à l'autre. La répartition des résultats de mesures d'exposition par famille d'éther de glycol et par branche d'activité est représentée sur la figure 2.

L'exposition aux éthers de glycol concerne principalement les secteurs d'activité suivants, répertoriés suivant la nomenclature des activités et des produits de l'INSEE (code NAF) :

- métallurgie (NAF 27) ;
- travail des métaux (NAF 28) ;
- fabrication de machines électriques (NAF 31) ;
- fabrication de radios télévisions (NAF 32) ;
- fabrication d'instruments médicaux, d'optique et d'horlogerie (NAF 33) ;
- industrie automobile (NAF 34) ;
- fabrication d'autres matériels de transport (NAF 35) ;
- industrie chimique (NAF 24) ;
- industrie du caoutchouc, matières plastiques (NAF 25) ;
- édition, imprimerie (NAF 22) ;
- fabrication de meubles (NAF 36) ;
- travail du bois et fabrication d'articles en bois (NAF 20).

Dans l'industrie chimique, l'exposition correspond essentiellement à l'utilisation d'éthers de glycol pour la fabrication de peintures, encres et vernis.



**Figure 2 : Répartition des mesures d'exposition par branche d'activité et par famille (1988-1993)**

Pour les autres secteurs d'activité, l'exposition résulte de l'utilisation de peintures, encres et vernis, contenant des éthers de glycol et mis en œuvre par divers procédés : pulvérisation, techniques d'impression par sérigraphie, offset...

Les statistiques concernant les mesures d'exposition individuelle réalisées dans ces secteurs figurent dans le tableau VII.

**Postes de travail concernés**

Les principaux postes de travail concernés par une exposition aux éthers de glycol sont les suivants :

- application de peinture par pulvérisation ;
- application de peinture à la brosse, au rouleau ;
- vernisseuses à rideau ;
- opérations de nettoyage en général (à l'aide de solvant) ;
- électrophorèse ;
- conducteurs de machine à sérigraphier ;
- nettoyage d'écrans en sérigraphie ;
- impression offset ;
- impression par flexographie ;
- impression par héliogravure.

Il faut noter ici que les postes de travail d'impression par sérigraphie ou d'autres procédés ne concernent pas seulement le secteur de l'imprimerie et de

**Tableau VII : Exposition aux éthers de glycol pour les principaux secteurs d'activité – Résultats en mg/m<sup>3</sup> des prélèvements individuels réalisés de 1987 à 1998, d'une durée supérieure à 60 minutes et inférieure ou égale à 480 minutes**

Code de division NAF/Secteur d'activité	EGEEA	EGEE	EGBEA	EGBE	EGMEA	EGME	2PG1ME	2PG1MEA	2PG1EEA
20 Travail du bois et fabrication d'articles en bois	13,2 <sup>a</sup> (22) <sup>b</sup> 0,1-68 <sup>c</sup> 4,5 <sup>d</sup> (66) <sup>e</sup>	5 (30) 0,5-25 2,7 (17)	-	0,7 (6) 0,5-2	1 (1)	-	6,7 (17) 1,5-70 1,5 (70)	9,8 (12) 2-29 8 (29)	-
22 Édition, imprimerie, reproduction	13,7 (148) 0,1-149 7 (50)	33,5 (86) 0,1-561 3 (129)	5,7 (41) 0,5-35 2 (30)	3,1 (45) 0,1-26 0,2 (13,2)	-	0,6 (1)	23,5 (209) 0,1-411 6 (102)	8 (110) 0,2-140 4 (33,3)	-
24 Industrie chimique	6,2 (109) 0,1-64 3 (27)	3,8 (52) 0,1-44 1,6 (11)	< 0,1 (4)	1,3 (42) 0,1-12 0,6 (3)	-	26,3 (3) 10-35	4,4 (33) 0,2-26 4,5 (23)	23,9 (113) 0,1-550 4 (126)	-
25 Industrie du caoutchouc et des plastiques	6,1 (70) 0,1-48 2,1 (23,1)	10 (27) 0,1-65 3 (45)	2,3 (28) 0,1-7 1,4 (6,9)	3,8 (19) 0,1-12,6 1,2 (12,6)	3,1 (16) 0,2-18,1 0,7 (18,1)	10 (16) 0,4-52 1,2 (52)	92,2 (170) 0,1-841 49,6 (278)	7,2 (64) 0,1-54,7 2 (34)	2,2 (10) 1,5-3 2,2 (3)
27 Métallurgie	6,6 (38) 0,1-139 0,9 (28)	194,3 (3) 9-495	-	0,5 (28) 0,1-2,1 0,2 (1,9)	-	-	10,8 (24) 0,2-131 1 (92)	0,1 (22) 0,1-1,2 0,1 (0,3)	< 0,1 (10)
28 Travail des métaux	3,4 (64) 0,1-36,7 0,5 (13)	2,7 (23) 0,1-10,1 2 (8,2)	1,4 (19) 0,5-6 0,5 (6)	1,2 (64) 0,1-19 0,5 (3)	-	-	7,4 (132) 0,5-39 4,8 (28,1)	4,2 (93) 0,1-52 2 (13)	1,7 (2) 0,5-3
31 Fabrication de machines et appareils électriques	2,6 (14) 0,1-7 2,5 (7)	0,3 (3) 0,1-1	< 0,1 (2)	3,4 (7) 0,8-5,3	-	8,3 (8) 0,8-33,5	3,9 (14) 0,1-7,5 4 (7,5)	15,9 (5) 0,1-28	0,4 (2) 0,1-0,8
32 Fabrication d'équipements de radio, télévision et communication	4,2 (49) 0,1-16,3 1,9 (13,4)	19 (57) 0,1-97,2 11,5 (80,3)	1,7 (8)	8,8 (34) 0,5-32,4 8 (23,2)	0,6 (6) 0,3-0,9	69,8 (20) 0,1-701 5,6 (600)	17,5 (21) 2-73 13,5 (62)	10,6 (3) 3-17,4	10 (1)
33 Fabrication d'instruments médicaux, de précision, d'optique et d'horlogerie	22 (57) 2,6-70 16,8 (57)	-	-	6,5 (14) 0,2-16 5,5 (16)	-	-	3,3 (18) 0,2-9 2,7 (9)	6,5 (52) 0,5-15 6 (14)	-
34 Industrie automobile	9,8 (12) 0,1-55 8 (55)	1,4 (7) 0,1-6	-	0,9 (7) 0,1-3	-	-	1,2 (2) 0,5-2	16 (6) 0,5-49	-
35 Fabrication d'autres matériels de transport	12,8 (13) 0,1-42 9 (42)	2,8 (12) 0,1-21 0,1 (21)	-	-	29,5 (2) 0-59	0,1 (2) 0,1-0,1	-	70,7 (3) 1,5-209	-
36 Fabrication de meubles ; industries diverses	5,6 (188) 0,1-79 2,7 (24)	10,2 (109) 0,1-120 1,9 (57)	-	5,7 (33) 0,1-53,6 1 (48,3)	10,5 (4) 1,6-21,5	27,3 (12) 0,1-65 23,5 (65)	4,7 (33) 0,5-22 3 (18)	6,6 (72) 0,1-60,1 2 (28)	-

a : moyenne arithmétique ; b : nombre de résultats ; c : étendue des mesures ; d : valeur de la médiane ; e : valeur du percentile 95. Les valeurs du percentile et de la médiane ne sont indiquées que pour un nombre de mesures supérieur ou égal à 10.

l'édition. En effet, ces techniques d'impression peuvent être utilisées, par exemple, dans l'industrie électronique pour l'impression de circuits imprimés, l'impression de façades d'appareils électroménagers ou encore l'impression de tissus destinés à la fabrication de parapluies, l'impression de boîtes contenant des boissons...

La technique de vernissage au rideau, utilisable pour des objets plats, concerne des secteurs d'activité très variés :

- industrie électronique (circuits imprimés) ;
- métallurgie (vernissage de feuilles métalliques destinées à la fabrication d'emballages) ;
- industrie du bois et du meuble (vernissage de parquets, de portes de meubles...).

L'électrophorèse est un procédé de protection anticorrosion très utilisé dans l'industrie automobile, mais également dans les secteurs de la métallurgie ou du travail des métaux.

L'application de peinture au rouleau ou à la brosse concerne principalement le secteur du bâtiment, alors que l'application de peinture ou vernis par pulvérisation concerne pratiquement tous les secteurs d'activité :

- industrie automobile ;
- industrie aéronautique ;
- construction de bateaux, remorques... ;
- industrie des matières plastiques ;
- chaudronnerie industrielle ;
- fabrication d'équipements électroménagers ;
- industrie du meuble (bois, métal...).

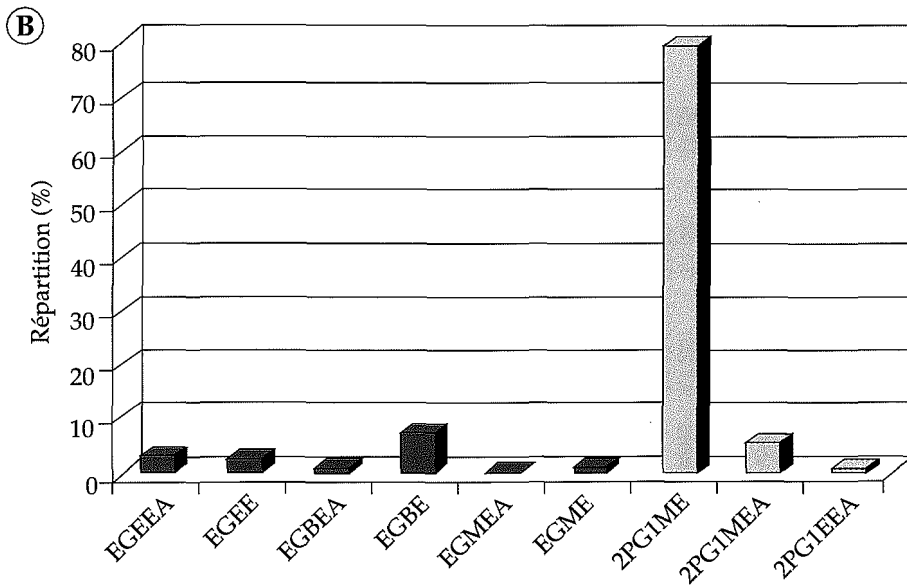
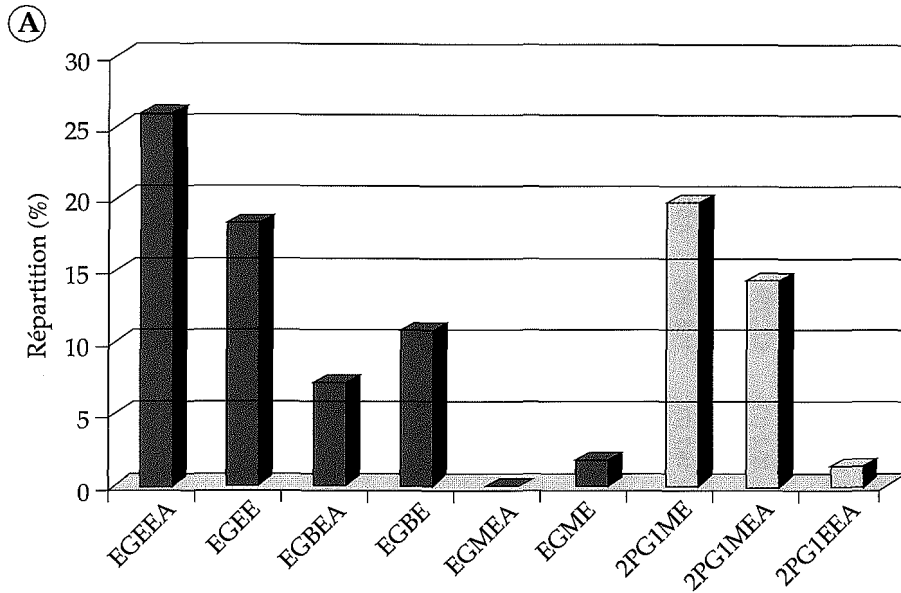
Pour ces postes de travail, l'exposition est extrêmement variable tant du point de vue qualitatif que quantitatif. À titre d'exemple, les profils d'exposition qualitatifs de conducteurs de machine à sérigraphier et d'impression par flexographie sont représentés sur la figure 3.

Pour ces postes de travail, les statistiques concernant les résultats de mesures d'exposition figurent dans le tableau VIII.

L'analyse de ces résultats indique que les postes de travail les plus exposés aux éthers dérivés de l'éthylène glycol sont ceux de la sérigraphie et de l'application de peinture par pulvérisation. L'EGEE et son acétate sont les principaux éthers de glycol à l'origine de l'exposition. Ce constat confirme celui observé lors de l'étude réalisée par l'INRS.

Pour les éthers dérivés du propylène glycol, ce sont les postes de travail d'impression par flexographie qui présentent les niveaux d'exposition les plus importants. Dans ce cas précis, c'est le 2PG1ME qui est la source principale d'exposition.





COMMUNICATIONS

Figure 3 : Profils d'exposition qualitatifs pour des postes de travail d'impression par sérigraphie (A) et flexographie (B) : répartition (%) des résultats des prélèvements individuels d'une durée comprise entre 60 et 480 minutes

**Tableau VIII : Exposition aux éthers de glycol pour les principaux postes de travail – Résultats en mg/m<sup>3</sup> des prélèvements individuels réalisés de 1987 à 1998, d'une durée supérieure à 60 minutes et inférieure ou égale à 480 minutes**

Poste de travail	EGEEA	EGEE	EGBEA	EGBE	EGMEA	EGME	2PG1ME	2PG1MEA	2PG1EEA
Application de peinture ou vernis par pulvérisation pneumatique	8,1 <sup>a</sup> (169) <sup>b</sup> 0,1-109 <sup>c</sup> 2 <sup>d</sup> (38) <sup>e</sup>	17,1 (76) 0,1-495 2 (90)	1,2 (4) 0,1-3,1	2,3 (58) 0,2-21 1 (11)	20,2 (5) 1,6-59	20,2 (17) 0-65 8 (65)	6,3 (73) 0,5-92 2,8 (23,9)	8 (90) 0,5-60,1 4 (31)	30 (1)
Postes de travail situés sur les vernisseuses à rideau	4,7 (39) 0,2-12,5 3 (12)	3,1 (38) 0,2-23 0,5 (19)	0,5 (5) 0,5-0,5	0,7 (19) 0,1-3 0,5 (3)	0,6 (5) 0,3-0,9	19,7 (7) 10,8-34,8	11,5 (61) 0,2-150 4 (37)	4,5 (36) 0,1-31 1,1 (17,4)	< 0,1 (5)
Application de peinture ou vernis à la brosse ou au rouleau	4,6 (29) 0,2-33 1,3 (31)	8,1 (13) 0,5-44 2 (44)	-	0,9 (21) 0,2-3 0,6 (2,1)	-	-	20,9 (21) 0,5-119 14 (38)	26,5 (2) 26-27	11,7 (17) 0,5-30 9 (30)
Application d'un revêtement par électrodéposition (électrophorèse)	2,3 (5) 0-5	0,3 (6) 0-1	-	1 (3) 0-3	-	-	-	-	-
Sérigraphie : conducteurs de machine à sérigraphier manuelle ou automatique	9,4 (220) 0,1-149 4,2 (40,5)	24,6 (155) 0,1-561 4 (108)	3,6 (61) 0,5-35	5,5 (92) 0,1-32,4 2 (19,9)	-	0,3 (15) 0,1-0,7 0,3 (0,7)	18,6 (168) 0,1-212 6,2 (100)	6 (122) 0,1-54,7 3,1 (25)	2,6 (13) 0,5-10 2,1 (10)
Sérigraphie : opérations de nettoyage d'écrans	10,2 (25) 0-46 5 (37)	8,3 (21) 0,4-41 2 (33)	0,7 (3) 0,5-1	1,9 (9) 0,2-8	1 (1)	-	41 (33) 0,1-411 13 (406)	16,1 (18) 0,3-140 6,4 (140)	0,5 (1)
Impression offset	8,3 (27) 0,2-42,5 5,6 (23,5)	22,3 (3) 1,2-64	1,1 (8) 0,5-2,7	1,5 (13) 0,1-6 0,2 (6)	-	-	16,7 (61) 0,2-320 3 (35)	4,9 (17) 0,1-42 0,8 (42)	-
Opérations de nettoyage en général, et à l'aide de solvants	0,7 (18) 0,1-3,2 0,1 (3,2)	0,7 (16) 0,5-2,1 0,1 (2,1)	-	12,5 (2) 6-19	-	-	4,1 (4) 0,2-8	7,9 (3) 2,3-19	-
Impression par flexographie	1,2 (8) 0,2-3,3	46,9 (7) 1,8-103	< 0,1 (2) < 0,1	0,4 (20) 0,2-0,5 0,5 (0,5)	-	-	94,2 (212) 0,2-841 148 (304)	12,7 (15) 0,5-44 1 (44)	0,5 (2)
Impression par héliogravure	4,9 (5) 0,5-15	-	-	0,2 (7) 0,1-0,5	-	44,5 (2) 37-52	12,1 (82) 0,2-297 4 (24,4)	2,4 (5) 0,5-4	-

a : moyenne arithmétique ; <sup>b</sup> : nombre de résultats ; <sup>c</sup> : étendue des mesures ; <sup>d</sup> : valeur de la médiane ; <sup>e</sup> : valeur du percentile 95.

**En conclusion**, les données d'exposition collectées par les Laboratoires inter-régionaux de chimie des CRAM, archivées dans la base COLCHIC, et celles obtenues lors de l'étude menée par l'INRS indiquent que l'exposition professionnelle aux éthers de glycol concerne pratiquement tous les secteurs d'activité. Généralement, cette exposition aux éthers de glycol est associée à celle d'autres solvants, tels que les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les esters, les cétones...

Depuis les années 1993-1994, l'utilisation des éthers dérivés de l'éthylène glycol semble être en recul, alors que l'utilisation des dérivés propyléniques paraît augmenter. Dans certaines applications comme la sérigraphie, les éthers dérivés du propylène glycol, tels que le PGME et son acétate, peuvent constituer des substituts acceptables aux éthers dérivés de l'éthylène glycol. Il faudra cependant veiller à la composition de ces produits et vérifier la teneur en isomère  $\beta$ , dont la toxicité est proche de celle des éthers dérivés de l'éthylène glycol.

La modification des procédés et l'utilisation de protection collective (ventilation au poste de travail) ou individuelle (gants notamment) sont autant de moyens qui permettront de réduire l'exposition professionnelle lorsque techniquement il n'est pas possible de trouver des agents chimiques de substitution.

En raison du pouvoir de pénétration cutanée de certains éthers de glycol, la surveillance de l'exposition professionnelle doit associer des techniques de mesure par analyse de l'air des lieux de travail et de mesure d'indicateurs biologiques d'exposition, tels que les acides alkoxyacétiques dans l'urine.

**Raymond VINCENT**

*Service Evaluation et Prévention du Risque Chimique  
Institut national de recherche et de sécurité, Vandœuvre les Nancy*

## BIBLIOGRAPHIE

BRONDEAU MT, SCHNEIDER O. Indicateurs biologiques d'exposition : principes de base et valeurs guides utilisables en France. INRS, *Cahiers de Notes Documentaires* ND 1997, 2065-169-97

CARTON B, GOBERVILLE V. La base de données COLCHIC. INRS, *Cahiers de Notes Documentaires*, ND 1989, 1716-34-89

- CICOLELLA A. Les éthers de glycol : état actuel des connaissances, perspectives de recherche. INRS, *Cahiers de Notes Documentaires* ND 1992, 1890-148-92
- DELEST A, DESJEUX F Evaluation de l'exposition aux éthers de glycol chez 54 peintres en bâtiment. *Rev Med Trav* 1995, 2 : 113-117
- DUGARD PH, WALKER M, MAWDSLEY SJ, SCOTT RC. Absorption of some glycol ethers through human skin in vitro. *Environ Health Persp* 1993, 57 : 193-197
- FOSTER PMD, BLACKBURN DM, MOORE RB, LLOYD SC. Testicular toxicity of 2-methoxyacetaldehyde, a possible metabolite of ethylene glycol monomethyl ether, in the rat. *Toxicol Lett* 1986, 32 : 73-80
- GROESENEKEN D, VEULEMANS H, MASSCHELEIN R, VAN VLEM E. An improved method for the determination in urine of alkoxyacetic acids. *Int Arch Occup Environ Health* 1989, 61 : 249-254
- JOHANSON G, BOMAN A. Percutaneous absorption of 2-butoxyethanol vapour in human subjects. *Br J Ind Med* 1990, 48 : 778-792
- MOSS EJ, THOMAS LV, COOK MW, WALTERS DG, FOSTER PMD et coll. The role of metabolism in 2-methoxyethanol induced testicular toxicity. *Toxicol Appl Pharmacol* 1985, 79 : 480-489
- Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. INRS, *Cahiers de Notes Documentaires* ND 1996, 1945-153-93
- VINCENT R, CICOLELLA A, POIROT P. Dosage des éthers de glycol dans les atmosphères de travail. *Analysis* 1990, 18 : 591-596
- VINCENT R, CICOLELLA A, SUBRA I, RIEGER B, POIROT P, PIERRE F Occupational exposure to 2-butoxyethanol for workers using window cleaning agents. *Appl Occup Environ Hyg* 1993, 8 : 580-586
- VINCENT R, POIROT P, SUBRA I, RIEGER B, CICOLELLA A. Occupational exposure to organic solvents during paint stripping and painting operations in the aeronautical industry. *Int Arch Occup Environ Health* 1994, 65 : 377-380
- VINCENT R, POIROT P, SUBRA I, RIEGER B, CICOLELLA A. Exposition aux solvants organiques durant les opérations de décapage et d'application de peintures dans l'industrie aéronautique. *Surfaces* 1995, 253 : 36-39
- VINCENT R, RIEGER B, POIROT P, SUBRA I. Exposure assessment to glycol ethers by atmosphere and biological monitoring. *Occup Hyg* 1996, 2 : 69-80
- VINCENT R. Ethers de glycol : matrice emplois-expositions. INRS, *Cahiers de Notes Documentaires* ND 1996, 2009-162-96
- VINCENT R, JEANDEL B. Apport de la base de données COLCHIC dans le repérage des nuisances chimiques en milieu professionnel. *Rev Med Trav* 1997, XXIV 4 : 176-184