

Évaluer l'exposition des salariés lors de la mise en œuvre de résines époxydiques

Exemples concrets d'évaluation en entreprises

Plusieurs entreprises du sport et de l'aérospatiale ainsi que des équipementiers pour l'automobile étaient confrontés à des problèmes de dermatoses allergiques récurrentes, en rapport avec l'utilisation de résines époxydiques. Souhaitant répondre à l'inquiétude de leurs salariés, adapter leurs procédures de travail et évaluer les risques lors de l'utilisation de nouvelles résines, ces entreprises se sont adressées à l'INRS qui a organisé des campagnes de mesurages dont les résultats sont présentés ici.

En résumé

Suite à des sollicitations d'équipementiers automobiles et de plusieurs entreprises des secteurs de l'aérospatiale et de la fabrication de skis, désirant évaluer et caractériser les expositions professionnelles aux résines époxydiques, l'INRS a mené des campagnes de mesurages entre 2005 et 2007.

L'ensemble des substances contenues dans les produits utilisés a été identifié, puis des prélèvements atmosphériques et surfaciques des monomères de la résine (DGEBA et/ou DGEBF), d'amines, d'anhydrides d'acides et d'éthers glycidiques ont été effectués en entreprise. L'exposition par inhalation au monomère de la résine époxy est toujours très faible, voire non détectable, même lorsque la mise en œuvre se fait à chaud.

L'exposition, quand elle existe, est due à la présence dans l'air d'agents durcisseurs ou au contact cutané avec le monomère de la résine.

sent répondent parfaitement aux exigences des matériaux hauts de gamme destinés à l'aérospatiale, l'automobile, les sports de compétition... Des progrès décisifs ont été enregistrés avec les matériaux composites où la résine est combinée aux fibres de verre, de carbone ou d'aramide [1 à 3].

C. HECHT, D. JARGOT*

* Département
Métrologie des
Polluants, INRS

Pour mieux comprendre ce que sont les résines époxydiques

Encadré 1 page suivante

MISE EN ŒUVRE DES RÉSINES

Les tâches effectuées lors de la mise en œuvre des résines époxydiques non polymérisées sont les suivantes : préparation des mélanges, alimentation des machines à projeter, pulvérisations, encollages, brossages au pinceau, moulages à la presse, drapages et applications manuelles et nettoyage du matériel. Les opérateurs peuvent être protégés par des masques complets à adduction d'air, une combinaison et cagoule étanches, des gants en latex. La mise en place des mesures de protection individuelle peut s'avérer difficile et très contraignante pour les opérateurs travaillant dans des conditions pénibles (espaces confinés, certaines, chaleur).

Les résines époxydiques ou époxydes, apparues 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 caractéri-

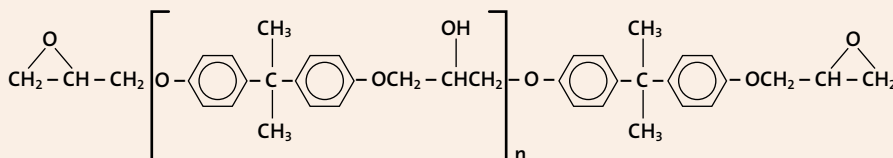
Les trois étapes qui mènent à la résine époxydique utilisée

1°) **Le fabricant de résine** synthétise la résine de base par réaction de polycondensation entre deux matières premières, l'épichlorhydrine et un diol, le bisphénol A ou le bisphénol F [1 à 4]

Bisphénol A : [2,2-(4,4'-dihydroxydiphényl)propane ou diphénylpropane],

Bisphénol F : (4,4'-dihydroxydiphénylméthane ou diphénylméthane).

Le produit de cette réaction chimique est un mélange de molécules plus ou moins réticulées appelées oligomères. Quand la résine est liquide ou visqueuse, la masse molaire moyenne du mélange, pour les résines à base de bisphénol A, est égale à 340 ou 624 (en g.mol⁻¹ ou Dalton). La résine est alors constituée d'oligomères pour lequel le nombre de motifs répétés (n) dans la molécule représentée ci-dessous est inférieur ou égal à 3.



Résine de base = mélange du monomère DGEBA ou DGEBF (n=0) et autres oligomères (n= 1, 2...)

DGEBA (diglycidyléther de bisphénol A)

DGEBF (diglycidyléther de bisphénol F)

2°) **Préparation d'une résine formulée** par le fabricant de la résine, un formulateur spécialisé ou l'utilisateur lui-même

De nombreux constituants sont mélangés à la résine de base pour lui conférer ses propriétés finales : diluants réactifs du type éther glycidique, solvants, plastifiants, charges, pigments. On obtient une résine prête à l'emploi (par exemple une colle ou une peinture époxyde).

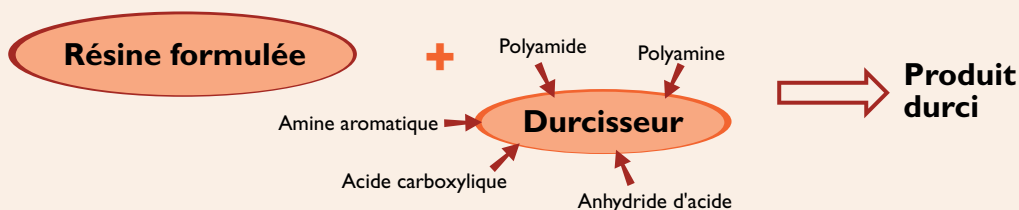
**Résine formulée
(DGEBA/DGEBF + autres
oligomères + solvants +
plastifiants + pigments + charges)**

3°) **Mise en œuvre (ou utilisation)**, au cours de laquelle a lieu la polymérisation ou passage de la résine formulée à un produit fini, durci

Le produit est commercialisé sous la forme d'une résine à deux composants (ou bi-composants) : résine formulée non polymérisée et durcisseur. Celui-ci, rajouté juste au moment de l'emploi ou de l'application, est un composé (polyamine, polyacide, anhydride d'acide) possédant un hydrogène actif qui permet une réaction de polyaddition, pour donner naissance cette fois au produit réticulé, durci : film, revêtement, plaque, couche, objet moulé.

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.

L'étude s'intéresse à cette ultime étape :



EFFETS SUR LA SANTÉ ET ÉTIQUETAGE

La mise en œuvre des résines époxydiques peut être à l'origine de sensibilisations et de dermatoses allergiques [5]. Le symptôme le plus fréquent est un eczéma des mains et des avant-bras avec souvent une atteinte du visage [3 à 6].

Fregert et Thorgeirsson [7, 8] ont depuis longtemps montré que le pouvoir sensibilisant de ces résines diminue fortement avec l'augmentation de leur masse moyenne. Il a été montré que les monomères DGEBA (diglycidyléther de bisphénol A, CAS 1675-54-3) et DGEBF (diglycidyléther de bisphénol F, CAS 39817-09-9) sont les composants les plus allergisants.

Dans l'enquête Sumer menée en France en 2003, seuls 1 % des salariés interrogés déclarent être exposés à une résine époxydique [9].

Dans le même temps, en Europe, entre 3 et 13 % des personnes souffrant d'une dermatose d'origine professionnelle sont allergiques aux résines époxydiques, toutes industries confondues [10 à 13]. Ces substances constituent d'ailleurs l'un des dix risques émergents liés à la sécurité et à la santé au travail, identifiés par l'Observatoire européen des risques dans son enquête menée entre 2002 et 2006 pour l'Agence européenne de santé au travail de Bilbao [14].

Des tumeurs peuvent être induites par les composés époxydiques, par exemple dans l'estomac des rongeurs (rats et souris) pour l'éther diglycidyle de résorcinol. Alors que les époxydes donnent en général des résultats positifs dans les essais *in vitro* de génotoxicité, des réponses négatives sont obtenues *in vivo* pour certains d'entre eux. L'action mutagène et/ou cancérogène des époxydes chez l'homme n'est par contre pas démontrée [4]. Une enquête, en particulier, menée sur des salariés exposés aux matériaux composites et notamment aux éthers glycidyle n'a pas révélé d'effet génotoxique ou cancérogène sur la population étudiée [15].

Compte tenu de la faible tension de vapeur des substances mises en jeu, le contact cutané constitue une voie probable d'exposition. Des biomarqueurs ont été décrits ou expérimentés pour l'épichlorhydrine, le 4,4'-diaminodiphénylméthane (4,4'-DDM) et les anhydrides d'acide hexahydro- et tétrahydrodiphthalique, mais aucun test biologique n'est disponible pour caractériser une exposition au monomère, aux éthers glycidyle ou à d'autres composants des durcisseurs [16 à 19].

Les résines époxydiques de poids moléculaire inférieur à 700, désignées par le numéro CAS 25068-38-6, sont des produits classés très irritants pour les yeux, irritants pour la peau et sensibilisants cutanés par la Directive européenne n° 98/98/EC du 15 décembre 1998 et le règlement (CE) n° 1272/2008 [20]. L'étiquetage

des mélanges contenant des composés époxydiques de poids moléculaire moyen inférieur à 700 doit maintenant porter la mention : EUH205-« Contient des composés époxydiques. Peut produire une réaction allergique ».

RÉPARATION MÉDICO-LÉGALE

Jusqu'en 2006, le tableau des maladies professionnelles du régime général n°51 concernant les « maladies provoquées par les résines époxydiques et leurs constituants » ne prenait en charge que les lésions eczématiformes. La modification datant de 2006 permet d'indemniser également les maladies respiratoires allergiques induites par les amines et les anhydrides d'acides composants de ces résines [21].

Matériels et méthode

OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

L'évaluation des expositions liées à l'utilisation professionnelle de ces résines constitue l'objectif principal de l'étude. Dans ce cadre, il a fallu :

- effectuer 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 respiratoire et/ou celle d'une exposition cutanée.

Parallèlement, les mesures en entreprise ont permis d'enrichir la base COLCHIC (*encadré 2, page suivante*), où aucun résultat de métrologie pour ce type de substances n'avait jusque là été enregistré. Les méthodes de prélèvement associées ont été décrites et diffusées auprès des hygiénistes du travail, relativement démunis devant la diversité des situations de travail et des substances mises en jeu.

CHOIX DES ENTREPRISES

Outre les entreprises ayant spontanément contacté l'INRS, d'autres secteurs utilisateurs de résines époxydiques ont été recensés au travers d'appels à participation effectués par courrier adressés aux services Prévention des Caisses d'assurance retraite et de santé au travail (CARSAT), par annonce lors des séminaires institutionnels et par appel à collaboration aux médecins

L'application et la base de données COLCHIC

L'application COLCHIC est le système informatique de COLlecte des données d'exposition CHImique des Caisses d'assurance retraite et de la santé au travail (CARSAT), créé à l'initiative de la Caisse nationale de l'assurance maladie des travailleurs salariés (CNAMTS). Sa gestion et son administration ont été confiées à l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS).

Le système COLCHIC, opérationnel depuis 1987, a pour objectifs de :

- faciliter la gestion des interventions et la collecte des résultats de prélèvements effectués par les laboratoires de l'INRS et les Laboratoires interrégionaux de chimie des CARSAT,
- permettre l'homogénéisation des techniques d'évaluation des expositions professionnelles,
- constituer une banque nationale de données d'exposition professionnelle aux agents chimiques.

La base de données COLCHIC regroupe près de 900 000 données sur les expositions professionnelles au risque chimique en France, soit près de 780 000 mesures d'exposition et 86 000 résultats d'analyses de produits chimiques (au 1^{er} décembre 2010).

Elle contient des informations sur les conditions de réalisation des prélèvements (technique de prélèvement, volume, durée, méthode...), des données sur l'entreprise (secteur d'activité économique, localisation...) et des informations sur les travailleurs (fréquence d'exposition, profession, type de tâches effectuées...).

L'accès aux données brutes est exclusivement réservé au personnel autorisé des laboratoires de CARSAT et de l'INRS, mais des extractions d'informations peuvent être effectuées (à la demande des pouvoirs publics et des médecins du travail).

Les prélèvements atmosphériques

Le principe des méthodes de prélèvement atmosphérique proposées pour les polluants à l'état de gaz et vapeurs repose généralement sur l'adsorption sur support solide, soit par diffusion sur ce support (prélèvement passif), soit par passage de l'air au travers du dispositif de prélèvement au moyen d'une pompe à débit constant (prélèvement actif). Les polluants sont ultérieurement désorbés (par un solvant ou thermiquement) et analysés en laboratoire.

Les prélèvements individuels nécessitent le port par le salarié d'une pompe de prélèvement, permettant d'aspirer l'air au travers d'un support adsorbant adapté, ou le port d'un badge, placé dans la zone respiratoire du salarié.

Ce type de prélèvement, qui prend en compte les déplacements du salarié dans l'atelier et le geste professionnel, permet d'obtenir une bonne représentativité de l'exposition.

Le prélèvement individuel est obligatoire lorsque l'objectif est d'évaluer une exposition et pour le contrôle du respect de certaines valeurs limites réglementaires.

Les prélèvements à poste fixe sont réalisés à l'aide d'une pompe de prélèvement, permettant d'aspirer l'air au travers d'un support adsorbant. La pompe n'est pas portée par le salarié, elle est placée avec son dispositif de prélèvement associé, sur une surface plane de l'atelier ou sur un support prévu à cet effet.

Le prélèvement à poste fixe est généralement utilisé pour caractériser la pollution ambiante d'un atelier.

du travail. Interlocuteurs privilégiés par leur connaissance des conditions de travail dans l'entreprise, ceux-ci ont été contactés via la rubrique «La recherche INRS plus près du terrain» dans les *Documents pour le Médecin du Travail*.

MÉTHODES

Analyse chimique des résines utilisées en entreprise

Pour préciser et compléter les informations des fiches de données de sécurité sur la nature exacte des constituants et leurs teneurs respectives, les produits ont été systématiquement analysés selon la procédure développée au laboratoire [22]. Ces analyses ont ainsi permis de mieux orienter les prélèvements atmosphériques.

Prélèvements atmosphériques (encadré 3)

Le DGEBA et/ou DGEBF, certaines amines (isophoronediamine, diéthylène triamine et diaminodiphénylméthane ou DDM), des anhydrides d'acides (méthylnadique, pyromellitique, hexahydrophthalique, méthyltétrahydrophthalique, méthylhexahydrophthalique) et l'éther diglycidyle de résorcinol ont été mesurés dans l'air des lieux de travail.

Ces composés constituent l'essentiel des produits susceptibles d'être utilisés dans le domaine d'activités étudié [2]. Toutes les mesures ont été faites selon les méthodes mises au point spécifiquement pour cette

étude et sont ou seront décrites dans la base Métropol de l'INRS*.

Évaluation des expositions cutanées

Les prélèvements surfaciques de DGEBA et/ou DGEBF permettent une évaluation de l'exposition par voie cutanée. Le contrôle a été réalisé par essuyage des mains et des avant-bras à l'aide de lingettes imprégnées d'une solution aqueuse et par prélèvements du type dosimétrie «tissus». (*encadré 4*)

Résultats et discussion

ENTREPRISES

Les résultats des évaluations menées dans sept entreprises, entre 2005 et 2007, sont présentés.

Ces entreprises représentent largement toutes celles dans lesquelles sont mises en œuvre des résines époxydes sans que l'étude ne puisse prétendre à être exhaustive.

Il n'a en effet pas pu être fait de prélèvement dans le secteur du BTP (notamment pour les revêtements de sols de parking) ou de l'application des revêtements internes de cuves ou réservoirs. Pour ces secteurs, les connaissances restent donc bibliographiques au travers des résultats d'une étude et de communications [25, 26].

Les caractéristiques des entreprises sont présentées dans l'*encadré 5, page suivante*.

ACTIVITÉS

Les techniques de mise en œuvre, les substances intervenant dans les processus de fabrication et de durcissement et les conditions de travail sont très diverses. 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 à caractère artisanal, qui allient technologies de pointe et savoir-faire traditionnel (construction de bateaux de course, par exemple), les opérateurs participent à la fabrication d'un bout à l'autre du processus et la nature des activités évolue au cours de la journée ou de la semaine. Les quantités de résine utilisées par jour peuvent aller de quelques grammes à plusieurs centaines de kilogrammes.

Les expositions ne peuvent pas être rapportées à

Méthodes d'évaluation de l'exposition cutanée

Deux types de modes opératoires ont été suivis : soit l'essuyage direct des mains et avant-bras, soit le recueil de sous-gants en coton.

Dans le premier cas, chaque salarié concerné s'essuie lui-même les avant-bras et les mains (paumes, dessus des mains, espaces interdigitaux) en fin de poste ou de phase de travail. Il lui est demandé de s'essuyer scrupuleusement à l'aide d'une ou plusieurs lingettes de marque Pampers®, par frottis et forte pression sur la peau. La ou les lingettes utilisées sont placées au fur et à mesure par le salarié dans un flacon en verre (contenance 150 mL) qui lui est proposé par l'intervenant INRS. Les flacons, bouchés et identifiés, sont alors emmenés au laboratoire pour analyse.

Les recommandations décrites dans la littérature en matière de prélèvements cutanés par essuyage de la peau ont été suivies dans la mesure du possible [23, 24].

La deuxième méthode, également appelée dosimétrie «tissus», consiste à évaluer par l'analyse les résidus de produits chimiques laissés sur des vêtements portés par l'opérateur. Pour un meilleur confort, des sous-gants sont parfois portés par les opérateurs sous leurs gants habituels. Certains salariés complètent également leur protection par des manchettes en papier pour les avant-bras. Les sous-gants (portés spontanément ou à dessein pour l'étude) et les manchettes sont enlevés par le salarié lui-même et recueillis dans un flacon en verre (contenance 150 mL) qui lui est proposé par l'intervenant INRS. Un sous-gant ou une manchette est recueilli dans chaque flacon. Les flacons, bouchés et identifiés, sont alors emmenés au laboratoire pour l'analyse.

L'analyse des lingettes, des gants et des manchettes consiste à les baigner dans 100 mL d'acétonitrile (versé directement dans le flacon de recueil) puis à les soumettre aux ultra-sons pendant 30 minutes pour en extraire le DGEBA et/ou le DGEBF. Après homogénéisation de la solution, une fraction 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.

La technique de récupération des monomères époxydiques sur la peau des opérateurs, la conservation des échantillons ainsi que la sensibilité de la méthode ont été validées en laboratoire. Les essais de validation montrent que l'on peut récupérer plus de 92 % du DGEBA ou DGEBF présents sur les lingettes ou les gants (plus de 87 % après un mois de conservation des échantillons à 22 °C ou à 4 °C) et que l'on peut doser des quantités aussi faibles que 2 µg de DGEBA ou 5 µg de DGEBF sur un gant ou une serviette d'essuyage.

ENCADRÉ 4

* Accessible à l'adresse : www.inrs.fr/metropol

Présentation des entreprises dans

■ **Entreprise A** → fabrication de skis.

Activités d'imprégnation de résine sur trames solides, d'assemblage des semelles, d'encollage des couches constituant un ski, de moulage à la presse et d'ébarbage. Trente salariés sont potentiellement exposés.

Les problèmes d'eczéma, d'asthme et d'inconfort, ont été apparemment réglés pour les salariés permanents. L'aménagement de la ventilation générale, l'installation d'aspirations à la source et le port de protections individuelles ont été signalés mais des cas sont récurrents parmi les travailleurs temporaires relativement nombreux en période de forte production. Le manque de temps pour se familiariser avec les techniques et les matériels de protection individuelle, qui éviteraient de se sensibiliser, est évoqué.

■ **Entreprise B** → fabrication de skis.

Activités sensiblement identiques à celles de l'entreprise A.

Vingt salariés sont concernés.

Les problèmes de dermatoses et d'allergies ont été globalement réglés, en particulier par la révision des procédures de travail mais l'utilisation récente d'une nouvelle résine ravive les plaintes et l'inquiétude des salariés.

■ **Entreprise C** → équipementier automobile.

Fabrication par mélange de résines, moulage à la presse et assemblage des pièces en métal et matières plastiques.

Dix opérateurs sur les cent cinquante salariés de l'entreprise travaillent avec une résine époxydique.

Des émissions de fumées se produisent lors du démoulage, de l'ébarbage et des vérifications à chaud par les opérateurs, en l'absence de toute aspiration localisée.

Aucun problème particulier n'a été enregistré dans

cette entreprise mais la société désire faire le point sur les risques possibles d'exposition aux différents composés mis en jeu.

■ **Entreprise D** → équipementier automobile.

Fabrication des systèmes électroniques et des équipements de contrôle moteur et de gestion de l'énergie.

Trois résines du type bisphénol A sont mélangées à trois durcisseurs à base d'anhydrides d'acides avant d'être coulées, moulées à la presse, surmoulées, assemblées et bobinées.

Des problèmes d'allergies ORL et respiratoires avaient été signalés pour 29 salariés sur 120 travaillant dans deux ateliers (confirmés par des analyses biochimiques) avant la mise en place d'aspirations et de capotages. Les pathologies ont alors régressé de façon importante.

■ **Entreprise E** → société de l'aéronautique.

L'usine emploie jusqu'à 1 500 personnes pour la production, la maintenance et la réparation de nacelles d'avions. Des résines à mélanger ou pré-imprégnées sur fibre de verre, tissu ou carbone sont utilisées dans l'un des secteurs de l'entreprise. Elles peuvent être polymérisées, découpées en machine ou à la main, appliquées manuellement ou collées au pistolet à air chaud...

Le médecin du travail de l'établissement a sollicité les services de la CARSAT et de l'INRS pour évaluer les risques d'exposition présentés par les résines utilisées et aider à la mise en œuvre de moyens de prévention supplémentaires si besoin était.

Les éléments ayant motivé cette demande sont de plusieurs ordres :

- des manifestations de type allergique et irritatif en recrudescence,
- le classement C3 et M3 (cancérogènes et mutagènes suspectés) pour certains des constituants des résines

une phase de travail particulière, elles sont visiblement tributaires des gestes et modes opératoires « personnels » des opérateurs tels que la façon d'utiliser les gants (les retirer, les réutiliser, les éliminer...). Il a été plusieurs 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, gant en latex par-dessus...) était laissé à l'appréciation des salariés.

Certains se protègent beaucoup moins, d'autres enlèvent gants et/ou appareil de protection respiratoire au moment où ils jugent ne plus être exposés. Des souillures importantes ont pu être constatées sur l'ensemble des équipements de protection individuelle, dont le nettoyage, au moins pour les gants, est réalisé la plupart de temps par trempage dans un solvant, acétone ou méthyléthylcétone.

COMPOSITION DES PRODUITS UTILISÉS

Les compositions des résines utilisées par les entreprises lors des campagnes de prélèvements sont données dans le [tableau I, page suivante](#).

Les teneurs en monomère(s) sont très diverses : entre quelques % à plus de 90 %.

PRÉLÈVEMENTS SURFACIQUES

([tableau II et figure 1, page suivante](#))

Au total, 146 essuyages à l'aide de lingettes ou de prélèvements du type dosimétrie « tissus » ont été effectués. Ils ont tous mis en évidence une contamination cutanée par le monomère de la résine (DGEBA et/ou DGEBF).

lesquelles ont été effectuées les mesures

utilisées dans l'atelier, et donc l'inquiétude des salariés pour les risques sur leur santé, relayée par les membres du CHSCT.

Dix-sept salariés concernés ont pu collaborer aux interventions.

■ **Entreprise F** → chantier naval.

L'entreprise emploie 50 personnes pour la construction de bateaux de course.

Dans le premier local, imprégnation et collage manuels à l'aide de résine de plusieurs couches de tissus de verre sur une préforme en bois. Cette préforme servira à la réalisation d'un moule pour la coque d'un gros catamaran de croisière. Les salariés travaillent sur un échafaudage à trois niveaux monté le long d'un des flancs de la préforme. Plus d'une tonne de résine est, au final, mise en œuvre sans possibilité d'aspiration à la source. Le local est équipé d'une climatisation avec renouvellement d'air modulable, qui permet de maintenir la température et l'hygrométrie nécessaires à la réalisation des pièces.

Dix salariés peuvent être présents en même temps sur la préforme.

L'ancien chantier contient les étuves pour la cuisson des pièces en résine. Il n'est pas équipé d'aspiration collective. La stratification d'une coque dans son moule en carbone y est réalisée par application manuelle de tissus que les opérateurs imprègnent eux-mêmes au rouleau à l'aide de résine liquide.

Six à dix salariés sont occupés simultanément, soit à l'imprégnation, soit à la stratification dans la coque.

Des cas de sensibilisations (dermatoses et réactions allergiques aéroportées) aux résines époxydiques entre autres sont signalés par le médecin du travail. La fiche d'entreprise établie trois mois auparavant, en situation de travail exceptionnelle, faisait état de risques chi-

miques dus aux solvants, aux résines époxydiques et à leurs durcisseurs aminés pour 39 salariés.

Outre la présence de substances cancérigènes ou tératogènes dans les mélanges de résines utilisés, ce sont les difficultés rencontrées avec le port des équipements de protection individuelle et l'aspiration impossible dans certaines postures de travail et pour les espaces confinés (coques et mâts) qui inquiètent le médecin du travail.

■ **Entreprise G** → fabricant de filtres pour l'aviation.

La société développe et produit des équipements dédiés à la gestion des fluides, des carburants et de l'air (indicateurs, systèmes de pressurisation, filtres, systèmes d'humidification...) pour les avions et les hélicoptères.

Soixante personnes travaillent actuellement sur le site. Des résines époxydiques sont utilisées pour l'assemblage manuel et le collage des filtres, dans un poste non séparé de l'atelier principal, simplement délimité géographiquement par des montants de parois. Deux personnes y travaillent de façon intermittente.

L'entreprise est confrontée depuis quelques mois à des problèmes d'allergie avec le cas d'une salariée pour laquelle un dossier de maladie professionnelle est établi. Le diagnostic du centre de consultation de pathologie professionnelle n'est pas définitif mais évoque le rôle possible de l'anhydride pyromellitique, composant d'une des résines.

Des problèmes de ventilation et d'organisation de l'activité (avec le séchage des pièces collées à l'air libre, au milieu de l'atelier) ont été soulevés par l'entreprise et la CRAMIF (Caisse régionale d'assurance maladie d'Ile-de-France). L'intervention de l'INRS devait également permettre de vérifier si les salariés présents dans l'atelier principal étaient exposés aux composants des résines époxydiques.

Des quantités pouvant atteindre 80 mg de DGEBA (40 mg pour chaque main après seulement une heure de travail) sont dosées sur les gants en coton portés par les salariés à l'intérieur de leurs gants habituels, généralement en latex, lors des activités de collage ou d'imprégnation manuelle de fibres. Aux mêmes postes et pour une durée d'activité de une heure à une heure et demie, les essuyages des mains d'opérateurs ne portant que des gants en latex ou en néoprène permettent de recueillir 0,1 à 1,7 mg de DGEBA, ce qui témoigne soit d'un passage par perméation au travers du latex, soit d'une pollution lors du retrait des gants.

Pour les salariés travaillant aux presses, jusqu'à 5,9 mg de résine (monomères DGEBA et DGEBF) sont mesurés pour un essuyage des mains, 2 mg de substances étant retrouvés simultanément sur les avant-bras du même salarié.

Les quantités de résine dosées sur les manchettes en papier protégeant les avant-bras de certains salariés sont toujours très importantes (jusqu'à 70 mg de DGEBA et 80 mg de DGEBF sur les deux manchettes analysées pour un salarié après 8 heures de travail au même poste).

L'intervention menée sur une semaine complète dans l'une des entreprises a permis d'effectuer des comparaisons entre les différents types de gants mis à disposition des salariés :

→ la présence de DGEBA sur les gants en coton, portés sous des gants en latex ou néoprène, est systématique. Des quantités de quelques mg sont dosées (de 0,06 à 8 mg sur deux gants en moins de deux heures de travail), jusqu'à plusieurs dizaines de mg pour deux salariés après une heure d'une même activité. Ces derniers résultats pourraient correspondre à

TABLEAU I

Composition des produits selon les entreprises.

■ Entreprise A →	Le produit utilisé est un mélange d'une résine époxydique (contenant 90 % de DGEBA) et d'un durcisseur aminé.
■ Entreprise B →	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.
■ Entreprise C →	Une résine du type bisphénol A déjà mélangée, contenant environ 1 % de 4,4'-diaminodiphénylméthane est mise en œuvre (polymérisation par chauffage).
■ Entreprise D →	Trois résines du type bisphénol A sont mélangées à trois durcisseurs à base d'anhydrides d'acides.
■ Entreprise E →	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.
■ Entreprise F →	La résine la plus fréquemment utilisée contient 80 % de monomère DGEBA. Elle est associée à un durcisseur composé entre autres d'isophoronediamine (< 40 %), de diéthylènetriamine (< 20 %) et de diaminodiphénylméthane (< 10 %).
■ Entreprise G →	Des résines du type DGEBA et des accélérateurs de polymérisation à base d'anhydride pyromellitique et de diméthylacétamide sont utilisés.

TABLEAU II

Résultats des prélèvements surfaciques et atmosphériques, par entreprise.

Entreprise	Prélèvements surfaciques DGEBA et/ou DGEBF en mg			Prélèvements atmosphériques en µg.m ³		
	(nombre d'analyses) [médiane des résultats]					
	Lingettes utilisées pour l'essuyage des deux mains	Quantités dosées sur deux sous-gants	Quantités dosées sur deux manchettes	DGEBA et/ou DGEBF	Amine(s)	Anhydride(s)
A	0,09 à 0,58 (2) [0,3]	27,96 (2)	8,17 (2)	< ldd (22)		
B	0,15 à 5,86 (10) [1,03]	0,14 à 54,57 (8) [6,95]	7,7 à 149,44 (2) [78,6]	< ldd (25)	< ldd (7)	
C	0,039 à 1,93 (8) [0,5]			< ldd à 1,5 (6) [1,4]	< ldd à 0,78 (10) [0,105]	
D	0,065 à 1,26 (6) [0,13]			< ldd (7)		8 à 651 (20) [38,5]
E	0,07 et 0,09 (15)	< ldd à 35 (17) [1,6]		DGEBA/DGEBF < ldd (21) Diglycidyléther de résorcinol < ldd (12)		51 et 73 (5)
F	< ldd à 1,73 (32) [0,145]	0,06 à 80,09 (36) [3,6]	26,27 (1)	< ldd à 0,024 (13)	isophorone diamine : < ldd à 26,3 (25) [2,4] DETA : < ldd (25) DDM < ldd (24)	
G	< ldd < LQ (5)			< ldd (10)		< ldd (11)

< ldd : inférieure à la limite de détection.
LQ : limite de quantification.

des expositions accidentelles, lors du retrait des gants ou d'une utilisation ponctuelle de gants en coton uniquement ;

→ la présence de DGEBA sur les mains des opérateurs est mise en évidence chez 10 des 12 salariés équi-

pés de gants en coton sous des gants en latex, et chez tous pour ceux ne portant que des gants en latex ou en néoprène seuls (avec des quantités moyennes multipliées par deux) ;

→ le monomère n'est pas mis en évidence sur les

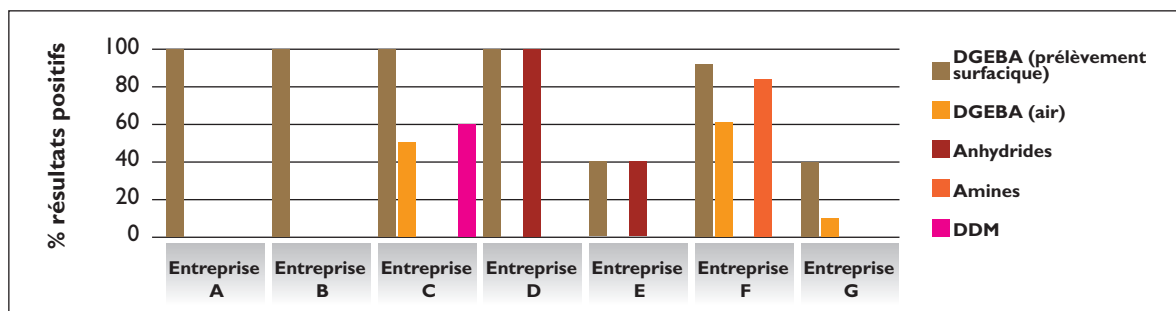


Fig. 1 : Proportion des prélèvements atmosphériques et surfaciques supérieurs à la limite de détection de la technique analytique par rapport à l'ensemble des prélèvements effectués.

main d'un salarié portant uniquement des gants particuliers flockés par du coton,

→ d'autres types de gants ne semblent pas assurer une protection supplémentaire.

Les indications et critères de performance publiés par les fabricants correspondent à des situations théoriques. La résistance des gants peut être testée à la température ambiante (qui n'est pas celle de la peau), pour une substance seule, dans des conditions standard, éloignées des situations industrielles avec des mélanges de substances chimiques et des contraintes physiques particulières. Le latex présente non seulement un risque d'allergie pour le salarié, mais est apparemment perméable aux résines époxydiques. Des gants multicouches du type 4H® (pour une résistance chimique supérieure à 4 heures), recommandés à une époque, n'ont pas toujours donné satisfaction aux entreprises les ayant testés car 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 pour leur résistance chimique supérieure à 8 heures ainsi que des gants constitués de 3 couches du type TRIONIC®, dont la résistance mécanique reste à vérifier [3].

Des études montrent qu'une mauvaise utilisation des gants peut être à l'origine d'une exposition plus importante que l'absence de gants. Une contamination interne crée un contact intime de la peau avec le produit et l'occlusion due aux gants permet une augmentation de la température et de l'hydratation de la peau, facilitant le passage cutané de la substance [27, 28].

Les lingettes d'essuyage utilisées, de marque Pampers®, répondent parfaitement aux exigences de l'analyse. En pratique, l'utilisation de telles lingettes, formulées pour être appliquées sur les peaux fragiles (celle des bébés par exemple), est bien acceptée et même très appréciée par les salariés qui n'hésitent pas à effectuer leur essuyage avec beaucoup d'application.

Les gants en coton constituent également un moyen

de prélèvement intéressant. Il faut cependant toujours garder à l'esprit que leur efficacité de rétention des produits chimiques est supérieure à celle de la peau nue puisqu'ils peuvent absorber plus de liquide que ce qui pourrait réellement adhérer à la peau [29]. Les quantités retrouvées sur les gants en coton sont effectivement 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.

Ainsi, cette technique de prélèvement reste très imprécise : les quantités retrouvées sont parfois entachées d'une grosse incertitude due à toutes les imperfections possibles de l'essuyage et à la procédure parfois mal suivie. Des opérateurs s'étaient, par exemple, lavés les mains juste avant l'essuyage ! [30].

La comparaison des résultats aux valeurs modèles, proposées dans le cadre du projet européen Riskoderm (*Risk Assessment for Occupational Exposure to Chemicals* 2001-2004) sur la contamination cutanée d'origine professionnelle, ne paraît pas possible. Les scénarii d'exposition proposés sont tous basés sur l'hypothèse d'une activité se faisant sans gant, ce qui n'est jamais le cas dans les situations rencontrées. Bien décrits mais très détaillés, ils restent difficilement transposables. L'outil informatique Riskoderm semble d'application difficile, d'autant plus que les valeurs évaluées s'inscrivent pour chaque cas dans des gammes très étendues. Par exemple pour « Remplissage manuel, d'une durée de 30 minutes, de grands conteneurs ou mélangeurs avec de grandes quantités de liquide », les valeurs proposées par Riskoderm vont de 410 à 11 500 mg. Seul le scénario « Application à la brosse, à hauteur d'homme, d'un liquide relativement visqueux sur des surfaces » pourrait correspondre à l'une des situations rencontrées dans le cadre de l'étude. Dans ce cas, un travail de 30 minutes à 2 heures, permettant d'appliquer 0,08 L de substance à la minute, correspond à une quantité moyenne de 5 330 mg de substance sur les mains non protégées par des gants (cas typique 1 000 mg, maximum 6 500 mg), valeurs 10 à 80 fois supérieures à celles effectivement retrouvées

sous les gants dans l'étude. Ainsi une large surestimation du risque est possible et ne dispense pas d'une observation très précise des postes de travail [31].

Dans le cadre de l'étude, la pratique des prélèvements surfaciques a été considérée comme une méthode d'évaluation essentiellement qualitative.

PRÉLÈVEMENTS ATMOSPHÉRIQUES

Au total, 104 prélèvements atmosphériques de DGEBA, 32 d'isophoronediamine et 117 d'autres substances ont été effectués (tableau II et figure 1).

Monomères DGEBA ou DGEBF

Ils ne sont détectés dans aucun des prélèvements atmosphériques, aussi bien individuels que d'ambiance pour les postes d'imprégnation des fibres et des non-tissés, application des tissus imprégnés et moulage à la presse.

Le monomère DGEBA a été détecté à proximité de pastilleuses, où la résine est fondue, et des presses à injection quand les pièces sont ébarbées et vérifiées à chaud par les opérateurs. Les concentrations sont de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Les concentrations détectées restent minimales, du fait notamment de la faible volatilité de la substance et du chauffage malgré tout modéré. Aucune valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) n'a été proposée et une comparaison est impossible à ce jour, mais l'exposition par voie respiratoire semble improbable pour cette substance.

Diglycidyléther de résorcinol

Il n'est détecté sur aucun des prélèvements effectués à poste fixe (lors du perçage de tissus imprégnés à l'aide d'un pistolet à air chaud) et individuels (application manuelle de colle et chauffage au pistolet à air chaud) dans l'entreprise où le produit est utilisé.

Amines

- Pour l'entreprise F, les concentrations les plus élevées sont mesurées au niveau d'une presse située à l'extrémité de l'atelier. Un mauvais dimensionnement de la ventilation générale de l'atelier (complétée par une entrée d'air frais lorsque les portes donnant sur l'extérieur sont ouvertes) peut suffire à expliquer cette situation.

Alors que les concentrations en isophoronediamine dosées lors des étapes de stratification sont en moyenne de $5,7 \mu\text{g.m}^{-3}$, celles mesurées individuellement

pour les salariés concernés vont jusqu'à $26 \mu\text{g.m}^{-3}$.

- Dans l'entreprise B, les opérateurs affectés à l'imprégnation des fibres et les conducteurs de presse sont très faiblement exposés puisque tous les prélèvements sont inférieurs à la limite de détection analytique, elle-même de l'ordre du dix-millième des VLEP établies pour d'autres amines.

Les concentrations mesurées peuvent donc être considérées, malgré l'absence de VLEP de comparaison, comme très faibles.

- Le 4,4'-diaminodiphénylméthane est mis en évidence dans l'air de l'entreprise C (teneurs mesurées comprises entre 0,1 et $0,78 \mu\text{g.m}^{-3}$). Un opérateur est exposé individuellement à hauteur de $0,6 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Les concentrations mesurées restent 1 000 fois inférieures à celle proposée comme limite d'exposition professionnelle (TWA de l'ACGIH* = $0,8 \text{ mg.m}^{-3}$), mais cette substance est un produit toxique, sensibilisant, cancérigène de catégorie 2.

Anhydrides d'acides

- Les prélèvements d'ambiance des ateliers de l'entreprise D montrent des concentrations en anhydrides d'acides comprises entre 8 et $632 \mu\text{g.m}^{-3}$ (prélèvements d'ambiance). Les expositions individuelles des salariés atteignent $651 \mu\text{g.m}^{-3}$, valeur tout à fait comparable à la valeur limite court terme (15 min) qui existe pour l'anhydride maléique (1 mg.m^{-3}) et bien supérieure à celle établie pour l'anhydride trimellitique ($0,04 \text{ mg.m}^{-3}$). Des mesures avaient déjà été effectuées à deux reprises par le laboratoire de Chimie de la CARSAT quelques années auparavant. Une amélioration spectaculaire avait alors été enregistrée pour certains postes après la mise en place de capotages et d'une aspiration (diminution des concentrations mesurées par un rapport de 100 à 300). Toutefois, pour un point particulier de l'atelier, les prélèvements à points fixes effectués dans le cadre de l'étude actuelle révèlent des concentrations supérieures à celles mesurées alors. Une intervention de maintenance, qui a eu lieu pendant les prélèvements, était peut-être particulièrement polluante. Les mesures effectuées au cours de l'étude ont également permis de souligner dans cette entreprise l'importance de la qualité de la ventilation, l'agencement du recyclage d'air à partir des toits en particulier. Des cas de rhinites allergiques avaient été signalés au poste situé au plus près de cette arrivée d'air. Or, une concentration de $172 \mu\text{g.m}^{-3}$ en anhydrides a été mesurée, pendant l'étude, 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). Toutes les concentrations mesurées sont comparables à celles pour lesquelles les preuves de sensibilisation respiratoire (asthme et rhinite) sont apportées dans la littérature pour ces

* Time weighted average de l'American conference of governmental industrial hygienists.

anhydrides (hexahydrophthalique, méthyltétrahydrophthalique, méthylhexahydrophthalique) [32].

- Dans le local de densification de l'entreprise E, où les salariés positionnés face au mur aspirant, font écran à la circulation d'air, les concentrations d'anhydride méthylnadique dans l'air peuvent atteindre $73 \mu\text{g.m}^{-3}$. 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 $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ [32].

- L'anhydride pyromellitique n'est pas détecté dans l'air de l'entreprise G où une seule seringue du mélange de la résine et de son durcisseur a été utilisée sur la journée entière.

Conclusion

Les campagnes de mesures des constituants des résines époxydiques dans sept entreprises permettent d'établir les constats suivants :

- 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 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 l'une des préoccupations essentielles de l'encadrement, de l'hygiéniste et du médecin du travail dans ce type d'activités. Le gant idéal assurant une protection absolue n'existe pas. Dans le cas d'un double risque à gérer, à la fois physique tel qu'abrasion ou coupure, et chimique, la meilleure solution réside dans la superposition de deux types de gants : un gant protégeant contre la ou les substances chimiques porté à l'intérieur d'un gant assurant une protection physique ;

- l'exposition par voie respiratoire, 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 ;

- la faible volatilité et la forte pénétration cutanée significative démontrée pour le 4,4' diaminodiphénylméthane rendent la surveillance biologique par dosage urinaire plus pertinente pour apprécier le niveau d'exposition des salariés. Le dosage de cette substance sur lingette par essuyage des mains et avant-bras pourrait également être envisagé selon une méthode mise en œuvre et validée par D.H. Brouwer et coll [33].

Ces constats impliquent que l'entreprise doit s'efforcer de supprimer ou réduire l'exposition cutanée des salariés. La modification du processus de fabrication, l'adaptation des méthodes de travail et d'élimination des produits sont également des pistes à explorer. Le choix, quand il est possible, d'une résine dont la teneur en monomère DGEBA ou DGEBF est la plus basse possible ou de matériaux pré-imprégnés est un facteur essentiel de progrès en terme de santé et de réduction de l'exposition des salariés (avec toutefois la contrainte d'un stockage à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour retarder la polymérisation).

Enfin, il semble indispensable de former les salariés à l'utilisation des gants et autres équipements de protection individuelle. La prise de conscience de l'existence du risque de pénétration percutanée est essentielle dans une démarche qui viserait à modifier les habitudes de travail. Ainsi des conseils et propositions concrètes peuvent être formulés : choix du matériau, port de sous-gants, protection des avant-bras par des manchettes voire utilisation d'une crème barrière comme protection supplémentaire lors de l'enlèvement des gants, déjà proposée par certains auteurs [34]. Quant au nettoyage des mains gantées par un solvant, qui favorise la perméation de la résine époxydique au travers du latex, il peut être avantageusement remplacé par un lavage à l'eau chaude et au savon.

Remerciements à toutes les personnes ayant participé à l'étude dans les différentes entreprises visitées.

Points à retenir

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 lors de l'emploi d'une résine époxydique.

Des expositions par inhalation aux composants des durcisseurs (amines ou anhydrides d'acides) et par contact cutané avec les monomères de la résine (DGEBA ou DGEBF) ont été mises en évidence.

Elles sont à l'origine d'eczéma, rhinite et asthme évoqués dans le tableau des maladies professionnelles n° 51 « maladies professionnelles provoquées par les résines époxydiques et leurs constituants ».

Les mesures de prévention 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 le choix d'équipements de protection mieux adaptés et mieux utilisés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Epoxy resins. In: Seidel A (Ed) - Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Volume 9. 4th edition. New-York :Wiley-Interscience ; 1994 : 730-55, 1 | 12 p.
- [2] **BARDONNET P** - Résines époxydiques (EP). Composants et propriétés. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites A 3465, Paris :Techniques de l'ingénieur ; 1993 : 18 p.
- [3] **TAVAKOLI SM** - An assessment of skin sensitisation by the use of epoxy resin in the construction industry. Research Report 079. Health and Safety Executive (HSE), 2003 (www.hse.gov.uk/research/rpdf/r079.pdf)
- [4] **WAECHTER JM JR, VEENSTRA GE** - Epoxy Compounds. Aromatic Diglycidyl Ethers, Polyglycidyl Ethers, Glycidyl Esters and Miscellaneous Epoxy Compounds. Update 2001. In: Harris RI, Bingham E, Corhssen B, Powell Ch (Eds) - Patty's industrial hygiene and toxicology. CD-Rom New York :Wiley-Interscience ; 2005 : 1 CD-Rom.
- [5] **CREPY MN** - Dermatoses professionnelles aux résines époxy. Allergologie-dermatologie professionnelle TA 66. *Doc Méd Trav*. 2002 ; 91 : 297-306.
- [6] **JOLANKI R., KANERVA L., ESTLANDER T.** - Epoxy resins. In: Kanerva L, Elsner P, Wahlberg Je, Maibach Hi (Eds) - Handbook of occupational dermatology. Heidelberg : Springer-Verlag ; 2000 : 570-90, 1300 p.
- [7] **THORGERSSON A, FREGERT S** - Allergenicity of epoxy resins in the guinea pigs. *Acta Dermatol Venereol*. 1977 ; 57 (3) : 253-56.
- [8] **FREGERT S, THORGERSSON A.** - Patch testing with low molecular oligomers of epoxy resins in humans. *Contact Dermatitis*. 1977 ; 3 (6) : 301-03.
- [9] **ARNAUDO B, MAGAUD-CAMUS I, FLOURY MC, GUIGNON N ET AL.** - Les expositions aux risques professionnels par famille professionnelle Résultats SUMER 2003. Document d'études n° 121. Paris : DARES ; 2006 : 274 p.
- [10] **DICKEL H, KUSS O, SCHMIDT A, DIEPGEN TL** - 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 (6) : 423-34.
- [11] **CRIPPA M, BARUFFINI A, BELLERI L, CIRLA A ET AL.** - Occupational dermatitis in a highly industrialized Italian region: the experience of four occupational health departments - *Sci Total Environ*. 2001 ; 270 (1-3) : 89-96.
- [12] **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 (2) : 89-94.
- [13] **JOLANKI R, KANERVA L, ESTLANDER T, TARVAINEN K ET AL.** - Occupational dermatoses from epoxy resin compounds. *Contact Dermatitis*. 1990 ; 23 (3) : 172-83.
- [14] Prédiction des experts sur les risques chimiques émergents liés à la sécurité et à la santé au travail. Facts 84. Agence européenne pour la sécurité et la santé au travail, 2009 (<http://osha.europa.eu/fr/publications/factsheets/84>).
- [15] **BLANCHARD Y** - Développement et application de tests biologiques en vue de l'évaluation du risque génotoxique et/ou cancérigène chez une population de salariés exposés aux matériaux composites. Travaux universitaires- Thèse nouveau doctorat. Université de Paris XII, Créteil. 1995 : 345 p.
- [16] **DE ROOIJ BM, BOOGAARD PJ, COMMANDEUR JNM, VERMEULEN NPE** - 3-Chloro-2-hydroxypropylmercaptopuric acid and α -chlorohydrin as biomarkers of occupational exposure to epichlorohydrin. *Environ Toxicol. Pharmacol*. 1997 ; 3 (3) : 175-85.
- [17] 4,4'-Diaminodiphénylméthane. In: BIOTOX. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. Inventaire des dosages biologiques disponibles pour la surveillance des sujets exposés à des produits chimiques. INRS, 2010 (www.inrs.fr/biotox).
- [18] **ROSQVIST S, JOHANNESSON G, LINDH CH, JÖNSSON BAG** - Quantification of protein adducts of hexahydrophthalic anhydride and methylhexahydrophthalic anhydride in human plasma. *J Environ Monit*. 2000 ; 2 (2) : 155-60.
- [19] **WEILINDER H, NIELSEN J, GUSTAVSSON C, BENSRYD I ET AL.** - Specific antibodies to methyltetrahydrophthalic anhydride in exposed workers. *Clin Exp Allergy*. 1990 ; 20 (6) : 639-45.
- [20] Règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006. *J Off Union Eur*. 2008 ; L 353, 31 décembre 2008 : 1-1355.
- [21] Décret n°2006-985 du 1^{er} août 2006 révisant et complétant les tableaux de maladies professionnelles annexés au livre IV du code de la sécurité sociale. *J Off Répub Fr*. 2006 ; 179, 4 août 2006 : 1 | 693-94.
- [22] **JARGOT D, BLACHERE V, CASSEBRAS M, DIEUDONNE M ET AL.** - Mise en évidence de dérivés glycidyliques de bas poids moléculaire dans les résines époxydiques. Note documentaire ND. 1973 *Cah Notes Doc*. 1994 ; 157 : 443-50.
- [23] Evaluation guidelines for surface sampling methods T-006-01-0104-M. OSHA, (www.osha.gov/dts/sltc/methods/surfacesampling/surfacesampling.pdf).
- [24] Section II: Sampling, measurement methods and instruments. In: OSHA Technical Manual (OTM) TED 01-00-015 [TED 1-0.15A]. OSHA, 2008 (www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_toc.html).
- [25] **LAUZIER F, RIVES ML, BEAUTÉ C, DOGAN C ET AL.** - Évaluation du risque chimique lié à l'application d'une résine époxydique contenant une amine aromatique classée cancérigène (MDA) dans des réservoirs ou canalisations. *Arch Mal Prof*. 2001 ; 62°(3-4) : 213-16.
- [26] **LE MÉTAYER S** - Résines époxydiques et émaillage des cuves viticoles. In : Substances dangereuses. La prévention des risques liés aux substances dangereuses. Dossier de presse 2003. Agence européenne pour la sécurité et la santé au travail, 2003 (<http://osha.europa.eu/en/campaigns/ew2003/presspack/prudence.pdf>).
- [27] **IM-SAROEUN C** - Exposition percutanée aux agents chimiques. Résultats d'une étude sur la méthodologie d'évaluation et les pratiques de terrain. Études et enquête TF 162. *Doc Méd Trav*. 2007 ; 111 : 349-64.
- [28] **PACKHAM C** - Gloves as chemical protection. Can they really work? *Ann Occup Hyg*. 2006 ; 50 (6) : 545-48. Comment in: *Ann Occup Hyg*. 2007 ; 51 (8) : 739-40.
- [29] Percutaneous absorption Monograph n° 20. Bruxelles : ECETOC ; 1993 : 80 p.
- [30] **BROUWER DH, BOENIGER ME, VAN HEMMEN J** - Hand wash and manual skin wipes. *Ann Occup Hyg* 2000 ; 44 (7) : 501-10.
- [31] **MARQUART H, WARREN ND, LAITINEN J, VAN HEMMEN JJ** - Default values for assessment of potential dermal exposure of the hands to industrial chemicals in the scope of regulatory risk assessments. *Ann Occup Hyg* 2006 ; 50 (5) : 469-89.
- [32] **KIM JH, GIBB HI, IANNUCCI A** - Cyclic acid anhydrides: human health aspects. Concise International Chemical Assessment Document 75. Genève :WHO ; 2009 : 67 p.
- [33] **BROUWER DH, HOOGENDOORN L, BOS PM, BOOGAARD PJ ET AL.** - Proposal for the assessment to 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 (12) : 805-11.
- [34] **YOKOTA K, JOHYAMA Y, YAMAGUCHI K** - Occupational dermatoses from one-component epoxy coatings containing a modified polyamine hardener. *Ind Health*. 2000 ; 38 (3) : 269-72.