

Éléments techniques sur l'exposition professionnelle à cinq solvants ou familles de solvants oxygénés aliphatiques

Présentation de matrices emplois-expositions :

- aux alcools ;
- aux cétones et esters ;
- à l'éthylène glycol ;
- au diéthyléther ;
- au tétrahydrofurane ;
- à au moins un des cinq solvants ou familles de solvants.

Sommaire

Abréviations	3	4.1.2 Propriétés physico-chimiques	23
1. Les solvants oxygénés aliphatiques	4	4.1.3 Risques pour la santé et réglementation	24
1.1 Définition	4	4.1.4 Utilisation des cétones	25
1.2 Propriétés physico-chimiques	4	4.2 Les esters aliphatiques	26
1.3 Risques pour l'environnement	5	4.2.1 Définition/production	27
1.4 Toxicité	5	4.2.2 Propriétés physico-chimiques	27
1.4.1 Classifications internationales du Circ et européenne CMR et CLP	5	4.2.3 Risques pour la santé et réglementation	28
1.4.2 Valeurs limites d'exposition professionnelle	6	4.2.4 Utilisation des esters	28
1.5 Production/utilisation	7	4.3 Matrice emplois-expositions aux cétones et aux esters	29
2. Structure générale des matrices emplois-expositions à des solvants oxygénés aliphatiques	8	4.3.1 Exposition professionnelle	29
2.1 Nomenclatures utilisées	8	4.3.2 Intensité d'exposition	30
2.2 Solvants retenus pour l'élaboration des matrices	9	5. Matrice emplois-expositions aux éthers : éther diéthylique et tétrahydrofurane (THF)	32
2.3 Périodes retenues	9	5.1 Les éthers aliphatiques	32
2.4 Critères d'évaluation	10	5.1.1 Définition/production	32
2.4.1 La probabilité	10	5.1.2 Propriétés physico-chimiques	32
2.4.2 La fréquence	10	5.1.3 Risques pour la santé et réglementation	33
2.4.3 L'intensité	10	5.1.4 Utilisation des éthers	33
2.4.4 Le niveau moyen	11	5.2 Matrice emplois-expositions à l'éther diéthylique	34
2.5 Les secteurs d'activité spécifiques	11	5.2.1 Exposition professionnelle	34
3. Matrice emplois-expositions aux alcools aliphatiques (hors glycols)	13	5.2.2 Intensité d'exposition	35
3.1 Les alcools aliphatiques	13	5.3 Matrice emplois-expositions au THF	35
3.1.1 Définition/production	13	5.3.1 Exposition professionnelle	35
3.1.2 Propriétés physico-chimiques	14	5.3.2 Intensité d'exposition	36
3.1.3 Risques pour la santé et réglementation	14	6. Matrice emplois-expositions à au moins un de ces cinq solvants ou familles de solvants oxygénés	37
3.1.4 Utilisation des alcools	16	6.1 Les périodes d'exposition	37
3.2 Matrice emplois-expositions aux alcools	18	6.2 La probabilité d'exposition	37
3.2.1 Expositions professionnelles aux alcools	18	6.3 Les niveaux d'exposition	37
3.2.2 Intensité d'exposition	19	Références bibliographiques	39
3.3 Matrice emplois-expositions à l'éthylène glycol	22		
3.3.1 Expositions professionnelles	22		
3.3.2 Intensité d'exposition	22		
4. Matrice emplois-expositions aux cétones et aux esters aliphatiques	23		
4.1 Les cétones aliphatiques	23		
4.1.1 Définition/production	23		

Éléments techniques sur l'exposition professionnelle à cinq solvants ou familles de solvants oxygénés aliphatiques

Présentation de matrices emplois-expositions :

- aux alcools ;
- aux cétones et esters ;
- à l'éthylène glycol ;
- au diéthyléther ;
- au tétrahydrofurane ;
- à au moins un des cinq solvants ou familles de solvants.

Rédaction

Brigitte Dananché^{1,2}, Joëlle Févotte^{1,2}, Corinne Pilorget^{1,2}, Mounia El Yamani¹ et le groupe de travail Matgéné¹.

Groupe de travail Matgéné (ordre alphabétique)

Brigitte Dananché, Laurène Delabre, Stéphane Ducamp, Joëlle Févotte, Loïc Garras, Marie Houot, Danièle Luce, Corinne Pilorget, Mounia El Yamani.

1/ Institut de veille sanitaire (InVS), Département santé travail (DST), F-94415 Saint-Maurice, France.

2/ Université Lyon 1, Université Lyon, Unité mixte de recherche épidémiologique et de surveillance en transport, travail et environnement (Umrestte), F-69622 Lyon, France.

Ce guide accompagne et présente les matrices emplois-expositions à cinq solvants ou familles de solvants oxygénés développées par le Département santé travail (DST), de l'Institut de veille sanitaire (InVS) et l'Unité mixte de recherche épidémiologique et de surveillance en transport, travail et environnement (Umrestte). Il fournit des éléments techniques sur l'utilisation de ces solvants ainsi que sur l'exposition professionnelle à ces produits en France, de 1950 à 2012.

Une matrice globale évaluant l'exposition professionnelle à au moins un de ces solvants a également été réalisée.

Ces matrices sont consultables par solvant ou par emploi sur le portail Internet Exp-pro (<http://www.expro.fr>). Un document présentant les estimations de prévalence d'exposition professionnelle en France, ainsi que le présent guide technique sont également disponibles.

Remerciements :

Nous remercions les personnes qui nous ont fourni des renseignements utiles à notre travail, en particulier :

- MM. H.-P. Bodifée et J.-F. Goursot du Syndicat national des fabricants de produits aromatiques (Prodarom) ;
- Mme I. Girod-Quilain et M. V. Ferrari du Syndicat national des industries aromatiques alimentaires (Sniaa) ;
- Mme M. Plaine-Mileur, du Syndicat national des producteurs d'additifs et d'ingrédients de la chaîne alimentaire (SYNPA) ;
- les responsables techniques des sociétés Payan, Robertet-Charabot (fabrication d'huiles essentielles), Tiflex, Apcis, Kiian, Petrel (produits pour l'impression), Emfi, Forbo Helmitin, Bostik, Icabois (colles), PPG industries, Maestria, Sob, Zolpan, Tollens, Renaulac (peintures), Sodes (bioéthanol), Calpi Color (traitement de surface) ;
- Mme le docteur G. Lafon de l'Agemetra ;
- M.-A. Becue, toxicologue industriel à Annecy Santé au travail.

Nous remercions également M. J-B. Pelletan (DST-InVS) pour la relecture de ce document.

Abréviations

Circ	Centre international de recherche sur le cancer
Citepa	Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique
CITP	Classification internationale type des professions
CLP	Classification, Labelling, Packaging
CMR	Cancérogène, mutagène ou reprotoxique
COV	Composés organiques volatils
EMHV	Mono esters méthyliques d'huiles végétales
ETBE	Éthyl-Tertio-Butyl-Éther
INRS	Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
MBK	Méthylbutylcétone
MEK	Méthyléthylcétone
MIBK	Méthylisobutylcétone
MTBE	Méthyltertiobutyléther
NAF	Nomenclature des activités française
NF	Norme française
PCS	Professions et catégories socioprofessionnelles
SHG	Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques
THF	Tétrahydrofurane
VLCT	Valeur limite court terme
VLE	Valeurs limites d'exposition
VLEP	Valeurs limites d'exposition professionnelle

1 Les solvants oxygénés aliphatiques

Pour les généralités, se reporter aux références bibliographiques [1;2].

1.1 Définition

Les solvants oxygénés sont des hydrocarbures comportant un ou plusieurs atomes d'oxygène. Ils sont classés en plusieurs grandes familles, en fonction de leur structure chimique.

Le tableau 1 présente les grandes familles de solvants oxygénés avec :

- les alcools, comprenant un ou plusieurs groupes hydroxyle (O-H) ;
- les cétones, comportant un groupe carbonyle (C=O) lié à deux atomes de carbone ;
- les esters, dont un carbone est lié simultanément à un atome d'oxygène par une double liaison et à un groupement alkoxy du type -O-R' ;
- les éthers, composés dans lesquels un atome d'oxygène est lié par liaisons simples à deux groupes organiques différents.

I Tableau 1 I

Grandes familles de solvants oxygénés

Famille	Groupement spécifique	Exemples
Alcools	R-OH	méthanol (CH ₃ OH), éthanol (CH ₃ -CH ₂ -OH)
Cétones	R-CO-R'	acétone (CH ₃ -CO-CH ₃)
Esters	R-COOR'	acétate d'éthyle (CH ₃ -C-OO-C ₂ H ₅)
Éthers	R-O-R'	éther diéthylique (C ₂ H ₅ -O- C ₂ H ₅)

Les solvants oxygénés peuvent être des solvants aliphatiques (hydrocarbures à chaîne carbonée linéaire ou cyclique) ou des solvants aromatiques (hydrocarbures contenant au moins un cycle aromatique).

Les matrices présentées dans ce document portent seulement sur les solvants oxygénés aliphatiques. Les solvants oxygénés aromatiques (par exemple les phénols), pouvant présenter des propriétés physico-chimiques différentes, n'ont pas été évalués dans ce travail, de même que les éthers de glycol correspondant à un groupe particulier de solvants oxygénés dont les principaux sont dérivés de l'éthylène glycol ou du propylène glycol.

1.2 Propriétés physico-chimiques

D'une manière générale, les solvants oxygénés les plus couramment utilisés sont :

- liquides à température ambiante ;
- très volatils ;
- totalement ou partiellement miscibles dans l'eau ;
- inflammables ;
- de bons solvants ;
- d'odeur assez agréable.

1.3 Risques pour l'environnement

La plupart des solvants oxygénés font partie des composés organiques volatils (COV). Ce sont des composés photochimiques réactifs qui contribuent, en présence d'oxydes d'azote et du rayonnement solaire, à la formation de smog photochimique. Ce smog est constitué d'oxydants tels que l'ozone qui sont à l'origine d'affections pour l'homme ainsi que de dommages pour les plantes.

Les solvants oxygénés sont solubles dans l'eau et rapidement biodégradables. Cependant, leur rejet massif dans les eaux usées peut porter atteinte à l'environnement.

Les rejets de COV dans l'atmosphère sont fortement réglementés et limités dans le cadre des directives européennes « solvants » (1999/13/CE et 2004/42/CE) qui portent notamment sur l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations industrielles. Grâce à la mise en œuvre des mesures de réduction des COV, le Citepa (Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique) a observé une diminution de 60 % des COV sur la période 1988-2008. Les directives cherchent à favoriser le traitement à la source, par la réduction des quantités de solvants utilisés, plutôt qu'un traitement aval [3].

Par ailleurs, des démarches volontaires de certification de produits et services ont vu le jour dans le début des années 1990 et ont contribué à la diminution des émissions de COV. On peut citer :

- la marque NF (Norme française) environnement, écolabel français créé en 1991 ;
- l'écolabel européen, seul label écologique officiel européen utilisable dans tous les pays membres de l'Union européenne, datant de 1992.

Ainsi, les producteurs désirant que leurs produits obtiennent le label se soumettent volontairement à un cahier des charges de qualité environnementale. Quant au consommateur, il peut ainsi faire le choix d'un produit respectant des règles écologiques et de qualité [3].

1.4 Toxicité

D'une manière générale, les solvants oxygénés sont irritants pour la peau, les yeux et les muqueuses, en cas de contact prolongé ou répété.

Ils apparaissent dans les tableaux des maladies professionnelles du régime général (RG 84) et du régime agricole (RA 48) qui concernent les affections engendrées par les solvants organiques liquides.

1.4.1 Classifications internationale du Circ et européenne CMR et CLP :

Le Centre international de recherche sur le cancer (Circ) classe les agents selon le niveau de preuves de cancérogénicité pour l'homme [4] :

- groupe 1 : cancérogène pour l'homme ;
- groupe 2A : cancérogène probable pour l'homme ;
- groupe 2B : cancérogène possible pour l'homme ;
- groupe 3 : inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme ;
- groupe 4 : probablement pas cancérogène pour l'homme.

Depuis 1967, il existe une réglementation européenne des substances selon leur caractère cancérigène, mutagène ou reprotoxique (CMR) [5]. Le règlement européen CLP (Classification, Labelling, Packaging) publié le 31 décembre 2008 vise à organiser l'application dans les pays européens du Système général harmonisé (SHG) de classification et d'étiquetage des produits chimiques [6]. Il va donc progressivement abroger le système préexistant en cours (CMR). Cette réglementation s'applique aux substances concernées depuis décembre 2012. Par contre, jusqu'au 1^{er} juin 2015, les mélanges sont classés à la fois selon les critères du classement préexistant (CMR) et selon les critères du classement CLP [6;7].

Pour le classement des substances selon leur caractère cancérigène, mutagène ou reprotoxique, les correspondances entre les deux systèmes sont les suivantes :

- catégorie 1 (réglementation CMR) ou 1A (réglementation CLP) : substances que l'on sait cancérigènes/mutagènes/toxiques pour la reproduction ;
- catégorie 2 (réglementation CMR) ou 1B (réglementation CLP) : substances devant être assimilées à des substances cancérigènes/mutagènes/toxiques pour la reproduction ;
- catégorie 3 (réglementation CMR) ou 2 (réglementation CLP) : substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets possibles, cancérigènes/mutagènes/toxiques pour la reproduction.

1.4.2 Valeurs limites d'exposition professionnelle

La valeur limite d'exposition professionnelle à un produit chimique représente la concentration dans l'air que peut respirer un travailleur pendant un temps déterminé. Elle vise à protéger des effets néfastes pour la santé liés à l'exposition des salariés au produit considéré [8].

Valeurs limites contraignantes et indicatives

Il existe actuellement en France soit des valeurs dont le respect est obligatoire (valeurs contraignantes), soit des valeurs qui constituent des objectifs de prévention (valeurs indicatives).

Le respect des valeurs limites réglementaires contraignantes est une obligation minimale pour l'employeur. Leur non-respect expose à des sanctions. Elles sont fixées par décret en Conseil d'État et intégrées au Code du travail (article R. 4412-149).

Les valeurs limites réglementaires indicatives constituent un objectif minimal de prévention à atteindre. Elles sont fixées par arrêté en application de l'article R. 4412-150 du Code du travail.

Il existe également des valeurs limites admises, à caractère indicatif. Ces valeurs ont été publiées entre 1982 et 1996 dans les circulaires par le ministère chargé du travail. Elles sont progressivement remplacées par des valeurs limites réglementaires (indicatives ou contraignantes).

Valeurs limites de court terme ou sur 8 heures

Les valeurs limites court terme (VLCT) sont des valeurs mesurées sur une période de référence de 15 minutes. Elles sont destinées à éviter les effets toxiques dus à des pics d'exposition (exposition sur une courte durée). Les VLCT remplacent les anciennes valeurs limites d'exposition (VLE) mesurées sur une durée maximale de 15 minutes.

Les valeurs limites d'exposition sur 8 heures (VLEP 8h) sont mesurées sur une durée de travail de 8 heures. Elles sont destinées à protéger les salariés des effets différés des polluants. Les VLEP 8 h sont équivalentes aux anciennes valeurs limites moyenne d'exposition (VME).

Ces classifications et valeurs limites d'exposition des solvants oxygénés sont présentées par la suite pour chaque famille de solvants.

1.5 Production/utilisation

Les solvants oxygénés sont, pour la plupart, issus de la pétrochimie. L'éthanol est majoritairement produit par fermentation de produits agricoles. Certains esters sont aussi issus de l'agriculture.

En 2004, les solvants oxygénés représentaient 52 % des solvants utilisés en France soit 282 500 t, dont 161 000 t (57 %) servant à la fabrication de préparations solvantées (mélanges de substances contenant un ou plusieurs solvants) et 121 500 t consommées telles quelles, par les utilisateurs de préparations solvantées [9].

Comme le montrent les données du tableau 2, les solvants oxygénés les plus consommés sont les alcools dont 44 % sont utilisés par l'industrie des cosmétiques, viennent ensuite les cétones et les esters, présents dans de nombreuses formulations de peintures, vernis, encres, adhésifs, etc. [9].

I Tableau 2 I

Répartition (en %) de la consommation globale de solvants oxygénés par famille en France en 2004

Solvants oxygénés : 282 500 T	%
Alcools	45
Esters	20
Cétones	20
Éthers de glycol	8
Autres éthers	7

Dans les préparations solvantées, les solvants ne sont souvent que des « véhicules ». Ils ne servent qu'à dissoudre les résines qui forment un film après l'évaporation de ces solvants. En fonction du type de résine et de la vitesse de séchage désirés, les formulateurs choisissent donc un mélange de solvants correspondant à divers paramètres.

Par exemple, la formulation des peintures pour des applications industrielles au pistolet nécessitant des temps de séchage rapides, privilégiera les solvants tels que la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, le toluène, le xylène ou des mélanges de ceux-ci, en fonction des impératifs de la solubilité du mélange de résines ou de coûts.

En revanche, pour des applications au rouleau ou à la brosse, où un temps de reprise plus important est nécessaire, des mélanges de solvants plus lourds (donc à évaporation plus lente) sont privilégiés : acétate de butyle, méthylisobutylcétone, solvant naphta, white spirit, etc.

Il est aussi fréquent d'associer des solvants légers et des solvants lourds, pour avoir un spectre homogène d'évaporation permettant d'obtenir un plus bel aspect esthétique du film ainsi que de meilleures propriétés.

D'autres paramètres, tels que l'ajustement de la viscosité ou l'odeur, et surtout le coût, peuvent aussi entrer en ligne de compte dans le choix des solvants.

Ainsi, il est donc très rare d'avoir un seul solvant dans une formulation, mais plutôt des mélanges rassemblant plusieurs familles chimiques.

2 Structure générale des matrices emplois-expositions à des solvants oxygénés aliphatiques

Cinq matrices emplois-expositions évaluent l'exposition professionnelle respiratoire et cutanée, de 1950 à 2012, aux solvants oxygénés suivants :

- les alcools (sauf glycols, éthers de glycols et leurs acétates) ;
- l'éthylène glycol ;
- les cétones et les esters ;
- l'éther diéthylique ;
- le tétrahydrofurane.

En plus de chacune de ces matrices évaluant l'exposition à un solvant ou à une famille de solvants, une matrice globale donne une évaluation de l'exposition professionnelle à au moins un de ces solvants.

Seuls les couples de professions et de secteurs d'activité considérés comme exposés à ces groupes de solvants apparaissent dans la matrice : les professions ou secteurs d'activité non présentés sont considérés comme non exposés, ou exposés en dessous des niveaux minima définis pour la fréquence, la probabilité ou l'intensité d'exposition (voir § 2.4). De même, les périodes avant 1950 et après 2012 n'ont pas été évaluées.

2.1 Nomenclatures utilisées

Les évaluations de l'exposition aux solvants oxygénés ont été réalisées pour des couples de professions et d'activités codés suivant :

- la classification internationale type des professions (CITP 1968 [10]) pour les professions et la nomenclature des activités française (NAF 2000 [11]) pour les activités : **version CITP 1968 x NAF 2000** ;
- la nomenclature nationale des professions et catégories socioprofessionnelles (PCS 1994 [12]) pour les professions et la nomenclature des activités française (NAF 2000) pour les activités : **version PCS 1994 x NAF 2000**.

Chaque matrice a été élaborée dans un premier temps dans la version CITP 1968 x NAF 2000, version qui permet l'évaluation des expositions la plus fine (les intitulés des professions et des secteurs d'activités sont en effet plus précis dans ces nomenclatures). La version PCS 1994 x NAF 2000 a ensuite été élaborée par déclinaison de cette première version.

Par ailleurs, des « algorithmes » définissant des règles d'attribution des indices d'exposition ont été élaborés ; ils permettent d'attribuer automatiquement ces indices :

- pour des professions exposées quel que soit le code d'activité : par exemple, la matrice attribue systématiquement les mêmes indices d'exposition à tout dégraisseur de métaux (code CITP 7 29 40), quelle que soit l'activité dans laquelle il exerce son métier : CITP 7-29.40, quelle que soit la NAF ;
- pour un groupe ou un sous-groupe de codes de professions : par exemple, la matrice attribue systématiquement les mêmes indices d'exposition à toutes les professions du sous-groupe CITP 8-11 (ébénistes).

Passage de la version CITP x NAF à la version PCS x NAF

- Les codes de professions PCS concernés par l'exposition aux solvants oxygénés sont recherchés à partir de la nomenclature. La nomenclature PCS étant beaucoup plus restreinte et moins technique que la nomenclature CITP, il est nécessaire d'introduire des croisements avec des codes NAF non retenus dans la version CITP x NAF initiale.
- Pour chacun des emplois PCS x NAF identifié, il est défini de quel emploi CITP x NAF il doit être rapproché.
- Compte tenu des différences de précisions entre les deux nomenclatures de professions, les indices d'exposition évalués dans la version CITP x NAF sont revus et ajustés pour les appliquer à la version PCS x NAF.

2.2 Solvants retenus pour l'élaboration des matrices

Deux familles de solvants oxygénés aliphatiques et trois solvants oxygénés aliphatiques particuliers, choisis en fonction de leur quantité d'utilisation dans le milieu industriel, ont été retenus et sont présentés de manière plus détaillée dans les paragraphes suivants.

Les **cétones et esters ont été regroupés dans une même famille**, ces solvants étant souvent présents en mélange dans de nombreuses formulations.

Les alcools ont aussi été regroupés, sauf **l'éthylène glycol** qui a été évalué séparément des autres alcools, ses propriétés physico-chimiques et donc ses utilisations étant différentes. Le propylène glycol, qui au départ avait été retenu, n'a pas donné lieu à une matrice.

En effet, présent dans de nombreux produits d'usage courant tant cosmétiques que pharmaceutiques ou alimentaires, il paraissait difficile de distinguer l'exposition professionnelle de l'exposition extra-professionnelle. Par ailleurs, sa très faible toxicité permet une utilisation alimentaire, ce qui ne justifiait pas qu'il soit retenu pour l'élaboration d'une matrice. Les éthers et esters de glycol, qui regroupent un nombre important de produits, n'ont pas non plus été retenus, leurs utilisations étant très nombreuses et pouvant donner lieu à une matrice à part entière.

La famille des **éthers** ne comporte que les deux éthers les plus utilisés, **l'éther diéthylique** et le **tétrahydrofurane**, qui ont été évalués séparément, leurs utilisations étant bien distinctes.

Les solvants ou familles de solvants retenus sont donc :

- les alcools (sans les glycols) ;
- l'éthylène glycol ;
- les cétones et esters ;
- l'éther diéthylique ;
- le tétrahydrofurane.

Chacun de ces solvants ou familles de solvants fait l'objet d'une matrice. De plus, une matrice générale permettant d'évaluer l'exposition à au moins l'un de ces solvants oxygénés a également été réalisée.

2.3 Périodes retenues

D'une manière générale, les solvants oxygénés aliphatiques ne présentent pas de toxicité avérée. Peu sont classés par le Circ ou en CMR. Les valeurs limites d'exposition professionnelle ont peu évolué (légère diminution toutefois pour certaines cétones en 2007). Il n'a donc pas été possible de se baser sur ces critères pour définir des périodes d'exposition. Nous avons donc découpé les soixante-deux années couvertes par les matrices en deux périodes d'une durée à peu près égale d'une trentaine d'années. La coupure est donc faite en

1980 : les années 80 correspondent en effet assez bien à la période où des améliorations notables dans la mise en place de systèmes de protection dans le milieu industriel ont eu lieu. Les matrices fournissent donc une évaluation de l'exposition pour deux périodes :

- de 1950 à 1979 ;
- de 1980 à 2012.

2.4 Critères d'évaluation

Les matrices présentent, pour chaque famille de solvants, des indices d'exposition pouvant varier en fonction des périodes d'exposition identifiées.

Trois indices ont été utilisés, ils sont décrits ci-dessous.

2.4.1 La probabilité

La probabilité d'exposition évalue la proportion de travailleurs de l'emploi concerné exposés aux solvants oxygénés. Elle est évaluée de 10 % en 10 %, la classe 10 allant de 1 à 10 % [1-10 %], la classe 20 de 10 à 20 % [10-20 %] et ainsi de suite jusqu'à la classe 100 allant de 90 à 100 %. Les emplois dont la probabilité d'exposition est inférieure à 1 % sont considérés comme non exposés et n'apparaissent donc pas dans la matrice.

2.4.2 La fréquence

La fréquence d'exposition renseigne sur le pourcentage de temps passé par le travailleur à effectuer des tâches exposantes (et/ou à se trouver dans une ambiance exposante) sur l'ensemble de son temps de travail. La fréquence est elle aussi évaluée par tranches de 10 %.

2.4.3 L'intensité

L'intensité d'exposition permet d'évaluer la concentration à laquelle est soumis l'opérateur au moment de l'exposition en fonction des tâches effectuées et de son environnement de travail.

Un travail préalable de bibliographie a permis d'établir des bases de données métrologiques par secteur d'activité qui donnent, pour un même solvant, une idée de l'exposition professionnelle à certains postes de travail.

Étant donné que nous évaluons l'exposition à des familles de solvants intégrant des produits très divers, il n'a pas été possible d'établir une échelle quantitative pour évaluer les postes de travail concernés.

Des catégories d'intensité semi-quantitatives ont été définies en comparant les tâches exposantes des différents emplois par rapport à des tâches spécifiques.

Familles cétones/esters et alcools

Quatre classes d'intensité semi-quantitatives ont été définies, au-delà d'une intensité minimale d'exposition définie par rapport à l'exposition extra-professionnelle observée dans la population générale :

- intensité 1 : très faible ;
- intensité 2 : faible ;
- intensité 3 : moyen ;
- intensité 4 : fort.

Éther diéthylique, THF, éthylène glycol

Ces solvants, d'un usage plus restreint que les précédents, n'ont donné lieu qu'à peu de mesures de métrologie. Seulement trois classes d'intensité semi-quantitatives ont été définies, sans intensité minimum d'exposition :

- intensité 1 : faible ;
- intensité 2 : moyen ;
- intensité 3 : fort.

2.4.4 Le niveau moyen

Pour l'exposition à au moins un des cinq solvants ou familles de solvants oxygénés, c'est un niveau moyen sur une journée de travail qui est estimé au cas par cas, en fonction de l'évaluation faite pour les divers solvants oxygénés :

- niveau 1 : très faible ;
- niveau 2 : faible ;
- niveau 3 : moyen ;
- niveau 4 : fort.

Remarque : il est à noter que, pour certains emplois, une évaluation a été réalisée pour l'exposition à au moins un solvant ou une des cinq familles de solvants, alors qu'elle n'avait pas été possible par catégorie ou famille de solvants car l'exposition était évaluée en dessous des minimums définis pour chacune des nuisances.

2.5 Les secteurs d'activité spécifiques

Compte tenu du travail de bibliographie effectué au préalable, nous avons sélectionné certains secteurs d'activité (issus de la nomenclature NAF 2000) particulièrement concernés par l'utilisation de solvants oxygénés, soit directement dans les processus de fabrication (chimie), soit présents dans des formulations utilisées (peintures, encres, adhésifs, etc.), soit en tant que tels (éthanol dans le milieu médical, etc.).

I Tableau 3 I

Principales NAF spécifiques concernées par une exposition possible aux solvants oxygénés retenus pour les matrices entre 1950 et 2012 (en version CITP/NAF), par familles de solvants concernées et utilisations

NAF	Intitulé NAF	Alcools	Cétones esters	Ethers	Ethylène glycol	Utilisation	Réf. bibliographiques
01.1G 15.9A à N	Viticulture Industrie des boissons	X éthanol				Boissons alcoolisées	[13-15]
19.2Z 19.3Z 52.7A	Fabrication de maroquinerie/ de chaussures Réparation de chaussures et articles en cuir		X	X		Collage Nettoyage	[16-24]
21.2 J	Fabrication de papiers peints	X	X			Impression	
22	Édition/Impression	X	X			Impression	[20;25-40]
24.1G	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	X	X	X		Chimie	
24.1L	Fabrication de matières plastiques	X	X		X	Chimie	
24.2Z	Fabrication de produits agrochimiques	X	X			Biologie	
24.3Z	Fabrication de peintures & vernis	X	X			Chimie	[20;41;42]
24.4	Industrie pharmaceutique	X	X	X		Chimie	[20;38;43-45]
24.5A	Fabrication de savons, détergents, produits d'entretien	X	X			Chimie	
24.5C	Fabrication de parfums et de produits pour la toilette	X	X			Chimie	[20;46]
24.6A	Fabrication de produits explosifs	X	X		X	Chimie	
4.6C	Fabrication de colles & gélatines		X			Chimie	
24.6E	Fabrication d'huiles essentielles	X	X			Chimie	
24.6J	Fabrication de supports de données	X	X		X	Chimie	[47;48]
24.6L	Fabrication de produits chimiques à usage industriel	X	X		X	Chimie	
24.7Z	Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques	X	X		X	Chimie	[49]
25.2E	Fabrication d'éléments en matière plastique pour la construction		X	X		Collage	[50]
32.1	Fabrication de composants électroniques/passifs/actifs	X	X			Nettoyage	[41;51-57]
34.2B 35.1E	Fabrication de caravanes et véhicules de loisirs Construction de bateaux de plaisance	X	X			Résines Nettoyage	[20;58-62]
36.1	Fabrication de meubles	X	X			Collage, Peintures	[20;42;63-67]
37.2Z	Récupération de matières non métalliques recyclables	X	X			Chimie	
50 60 62 75.2C	Commerce et réparation automobile Transports terrestres Transports aériens Défense	X	X		X	Peintures Antigel	[20;68-74]
73.1Z	Recherche-développement en sciences physiques et naturelles	X	X	X		Chimie Biologie	
80.2 80.3Z	Enseignement secondaire Enseignement supérieur	X	X	X		Chimie Biologie	
85.1E	Pratique dentaire	X					
85.1A 85.1K 85.1L	Activités hospitalières Laboratoires d'analyses médicales Centres de collecte et banques d'organes	X	X	X		Désinfection Antiseptie Biologie	[20;75-85]
85.2Z	Activités vétérinaires	X Éthanol	X	X		Désinfection Antiseptie Biologie	
93.0A 93.0B	Blanchisserie-Teinturerie de gros Blanchisserie-Teinturerie de détail	X	X			Détachage	[86-88]
93.0D 93.0E	Coiffure Soins de beauté	X	X			Cosmétiques	[49;89-95]
93.0G 93.0H	Soins aux défunts Pompes funèbres	X Méthanol				Fluides de conservation	[96;97]

Le secteur du bâtiment est lui aussi concerné par une exposition possible à des solvants oxygénés mais les codes des professions CITP (pour la version CITP x NAF) étant suffisamment précis, il n'est pas nécessaire de prendre en compte le secteur d'activité. Sont principalement concernés :

- la pose de revêtements de sols en matières plastiques [98-100] ;
- la peinture [20;101;102] ;
- la plomberie, à un niveau moindre [103].

Par contre, dans la version PCS x NAF, ces secteurs d'activité apparaissent en tant que tels, la nomenclature des professions PCS étant moins précise que la nomenclature CITP.

L'étude d'autres secteurs d'activité tels que la fabrication de pâte à papier ou l'industrie textile n'a pas fait ressortir d'exposition très nette et suffisante à des solvants oxygénés ou alors cette exposition était liée à une activité annexe (impression par exemple).

3 Matrice emplois-expositions aux alcools aliphatiques (hors glycols)

Pour les généralités se reporter aux références bibliographiques [1;2;104-108].

3.1 Les alcools aliphatiques

3.1.1 Définition/production

Les alcools sont caractérisés par la fonction hydroxyle (-OH), liée à un atome de carbone. Ils sont nommés à partir du nom systématique de l'hydrocarbure dont leur formule dérive, auquel on ajoute le suffixe « -ol », précédé par le numéro de position de la fonction (-OH) dans la formule (ou « n » si la chaîne est linéaire donc « normale ») (ex : 1-propanol ou n-propanol ; 2-propanol ou isopropanol). Une autre nomenclature plus usuelle consiste à faire suivre le mot « alcool » du radical de l'hydrocarbure auquel on ajoute le suffixe « -ique » (alcool 1-propylique ou alcool propylique normal ; alcool 2-propylique ou alcool isopropylique).

Les alcools résultent de la substitution, sur un hydrocarbure, d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par une ou plusieurs fonctions hydroxyle.

Les mono-alcools possèdent un seul groupement hydroxyle. Les diols, appelés glycols, en possèdent deux (ex : éthylène glycol, propylène glycol) et les triols trois.

À l'origine, l'**éthanol** était produit par fermentation de divers composés d'origine agricole : jus sucrés (mélasses résiduelles de sucreries), jus amylicés (céréales, pommes de terre), résidus bisulfiteux de la pâte à papier. C'est seulement après la seconde guerre mondiale que l'éthanol de synthèse a supplanté l'alcool de fermentation (États-Unis, Écosse). Ce n'est qu'en 1968 qu'a démarré la seule unité française qui a fermé en 2007 [106]. Depuis, il n'est plus produit que par la fermentation directe du sucre naturel de la betterave et de céréales (blé, orges), ou alors issu de fruits et de canne à sucre pour la production de boissons alcoolisées.

Le méthanol est principalement synthétisé à partir du gaz naturel. Les unités de production se situent donc à proximité des gisements de gaz naturel exploitables à faible coût ou des gazoducs (Moyen-Orient, Trinidad, Chine, etc.). La France n'en produit pas.

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

La grande majorité des alcools utilisés industriellement sont liquides à température ambiante. La fonction hydroxyle produit une élévation importante du point d'ébullition et de la viscosité de l'hydrocarbure correspondant.

Ils sont solubles dans l'eau, la solubilité diminuant avec la masse moléculaire de l'alcool.

Ils possèdent un excellent pouvoir solvant pour divers polymères, graisses et résines.

Ils sont inflammables ou facilement inflammables.

Ce sont des produits relativement stables mais ils peuvent réagir violemment avec les oxydants puissants (peroxydes, acide nitrique, etc.). Ils peuvent aussi réagir avec les métaux alcalins (sodium, potassium, etc.) avec dégagement d'hydrogène, gaz très inflammable.

Les glycols, du fait de la présence de plusieurs groupes hydroxyle, ont des points d'ébullition et des viscosités nettement plus élevés que les alcools simples. Ils sont, de fait, nettement moins volatils. Ils sont considérés comme ininflammables. Leur solubilité dans l'eau est accrue.

L'éthylène glycol abaisse fortement le point de congélation de l'eau : un mélange 50/50 avec l'eau ne gèle qu'à -40 °C [109].

Le tableau 4 regroupe les principaux alcools pris en compte dans les matrices alcools et éthylène glycol.

I Tableau 4 I

Principaux alcools pris en compte dans les matrices alcools et éthylène glycol

Dénominations chimiques et usuelles des alcools	Formule	Numéro CAS	Température d'ébullition (°C)	Conversion 1ppm en mg/m ³ (à 25 °C et 101 kPa)
Méthanol Alcool méthylique	CH ₃ -OH	67-56-1	64,5	1,3
Éthanol Alcool éthylique	CH ₃ -CH ₂ -OH	64-17-5	78-78,5	1,9
1-propanol ou propan-1-ol n-propanol Alcool n-propylique Alcool propylique normal	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -OH	71-23-8	97,2	2,5
2-propanol ou propan-2-ol Isopropanol Alcool isopropylique	CH ₃ -CHOH- CH ₃	67-63-0	82,4	2,4
1-butanol ou butan-1-ol n-butanol Alcool butylique normal	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -OH	71-36-3	116-118	3
2-méthylpropan-1-ol Isobutanol Alcool isobutylique	CH ₃ -CH ₂ -CHOH- CH ₃	78-83-1	108	3
1,2-éthanediol Éthylène glycol	CH ₂ OH- CH ₂ OH	107-21-1	197,5	2,6

3.1.3 Risques pour la santé et réglementation

D'une manière générale, les alcools sont irritants pour la peau, les yeux et les muqueuses, en cas de contact prolongé ou répété.

Le méthanol est le plus toxique des alcools car il exerce une action sélective au niveau du nerf optique, pouvant provoquer la cécité, voire la mort.

De même, **l'ingestion d'éthylène glycol** est suivie de troubles digestifs et d'une dépression du système nerveux central. Ses métabolites sont responsables de divers symptômes : acidose métabolique, convulsions, œdème aigu pulmonaire, etc.

Les effets néfastes de **l'absorption d'éthanol** sont aussi connus, provoquant des incoordinations motrices ou une excitation intellectuelle, et augmentant le risque de développer certains cancers à long terme, d'où le classement de « l'éthanol présent dans les boissons alcoolisées » dans le groupe 1 de la classification du Circ.

L'isopropanol appartient au groupe 3 de cette même classification [110-112] ; la fabrication d'isopropanol utilisant des acides forts appartient à la classe 1 [113]. Aucun des autres alcools couramment employés n'est classé par le Circ.

Aucun de ces alcools n'est concerné par la classification européenne CMR.

Le tableau 5 regroupe les valeurs limites d'exposition professionnelle ainsi que les classements Circ et CMR des alcools et glycols pris en compte pour établir les matrices [110-115].

I Tableau 5 I

VLEP-8h, VLCT-15 min et classements des alcools étudiés pour établir les matrices emplois-expositions aux alcools et à l'éthylène glycol

Les valeurs en gras sont des valeurs limites réglementaires contraignantes.

Alcool	VLEP-8h		VLCT-15min		Classements	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	Circ	CMR
Méthanol	200	260	1 000	1 300	-	-
Éthanol	1 000	1 900	5 000	9 500	1**	-
n-propanol	200	500	-	-	-	-
Isopropanol	-	-	400	980	3	-
n-butanol	-	-	50	150	-	-
Isobutanol	50	150	-	-	-	-
Éthylène glycol (vapeurs)	20*	52*	40*	104*	-	-

* valeurs modifiées en 2004

** groupe 1 pour l'éthanol présent dans les boissons alcoolisées

3.1.4 Utilisation des alcools

Le **tableau 6** donne la répartition de la consommation globale des alcools les plus utilisés en France en 2004 et le **tableau 7** la répartition de la consommation globale des alcools utilisés pour fabriquer des préparations solvantées, par secteurs d'activité, en France en 2004 [9].

I Tableau 6 I

Répartition de la consommation globale d'alcools en France en 2004

Alcools : 126 600T	%
Éthanol	50
n-butanol	19
Isopropanol	12
Méthanol	8
Éthylène glycol	4
Autres	7

I Tableau 7 I

Répartition de la consommation globale des alcools utilisés pour la formulation de préparations solvantées, par secteur d'activité, en France en 2004

Secteur d'activité	% d'alcools
Produits cosmétiques (dont parfums)	44
Peintures, vernis, encres	15
Industrie pharmaceutique	14
Autres produits à usage industriel	10
Produits détergents	7
Huiles essentielles	5
Produits agrochimiques	5

Les alcools sont largement utilisés dans la chimie, soit comme intermédiaires de synthèse, soit comme solvants d'extraction.

Par ailleurs, bons solvants de diverses résines, ils ont été utilisés comme diluants dans de nombreuses formulations (peintures, vernis, encres, colles). En effet, dans les années 1950, ils rentraient dans la formulation de nombreuses peintures et vernis. Les peintures nitrocellulosiques, largement utilisées à l'époque et se présentant sous forme de collodion dans un mélange d'alcools et d'esters, contenaient facilement 10 % en poids d'alcools, voire plus. La fabrication de vernis et teintes à bois (vernis à l'alcool, vernis au tampon), de vitrificateurs à

parquet à base de résines urée formol utilisait une quantité importante d'alcools [116]. Cependant, ces utilisations ont régressé, d'une part suite à la mise sur le marché des peintures glycérophthaliques dans les années 1955-1960 et d'autre part, depuis les années 1970, avec le développement des peintures polyuréthanes.

Très bons solvants, miscibles à l'eau et présentant un indice d'évaporation relativement bas (au moins pour les plus légers), certains alcools sont utilisés dans les formulations aqueuses de produits de nettoyage, encres, peintures, etc.

Grâce à leurs propriétés désinfectantes et antiseptiques, l'éthanol et l'isopropanol sont largement utilisés dans le milieu médical.

Principales utilisations

• **Du méthanol :**

- produit de base en particulier dans la synthèse du formaldéhyde, du méthyltertiobutyléther (MTBE), utilisé comme adjuvant dans les carburants ainsi que dans un procédé de synthèse de l'acide acétique (procédé Monsanto). Ces utilisations représentaient environ 70 % de la consommation mondiale en méthanol en 2006 [117] ;
- agent de méthylation dans la synthèse de nombreux dérivés méthyliques (méthacrylate de méthyle, téréphtalate de diméthyle, etc.) ;
- présence dans l'alcool à brûler (5 à 10 % en poids) ;
- stabilisant dans les solutions de formaldéhyde (0,5 à 15 % en poids) ;
- utilisation dans les piles à combustible ;
- récemment, utilisation pour la trans-estérification des triglycérides d'huiles végétales (principalement le colza en France) en vue d'obtenir des mono esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) ou biodiesel, incorporés à environ 5 % dans le gazole. En 2010, la France était le deuxième producteur européen de biodiesel. En 2006, 631 000 tonnes de biodiesel étaient consommées en France [118].

• **De l'éthanol :**

- ingrédient de produits alimentaires (boissons alcoolisées) et pharmaceutiques (support de médicaments) ;
- matière première de la chimie pour la production de nombreux composés (acide acétique, éthylène, acrylate d'éthyle, acétate d'éthyle, éthers de glycol, etc.), milieu de réaction, agent d'extraction, solvant dans l'industrie pharmaceutique ;
- solvant dans des formulations de cosmétiques (parfums, laques), d'encres, peintures, adhésifs, etc. ;
- désinfectant et antiseptique ;
- récemment, son utilisation en tant que biocarburant (carburant issu de l'agriculture) s'est développée. Le bioéthanol, alcool éthylique d'origine agricole, issu de la fermentation de betteraves à sucre ou de graines de céréales, est incorporé en faible quantité (5,75 % en France) dans l'essence à la pompe, soit en l'état, soit sous forme d'ETBE (Éthyl-Tertio-Butyl-Éther) sans modification nécessaire des moteurs. En 2006, 235 000 tonnes de bioéthanol ont été consommées en France soit 1,75 % de la consommation française d'essences [118].

• **De l'isopropanol :**

- matière première dans la synthèse de l'acétone et de ses dérivés, de la glycérine et d'autres produits chimiques, pour la moitié de sa production mondiale ;
- solvant pour l'extraction et la purification de produits naturels (huiles, gommes, vitamine, etc.) ; bon solvant pour les encres ;
- présent dans la composition de certains nettoyants à vitres, savons liquides et autres détergents ;
- désinfectant et antiseptique dans les produits cosmétiques, lotions à mains, etc. [119].

- **Du n-butanol :**
 - solvant pour l'extraction et la purification de nombreux produits (huiles, gommés, vitamines, etc.) ;
 - intermédiaire de synthèse en particulier pour la fabrication d'esters butyliques ;
 - solvant pour peintures, vernis, résines naturelles ou synthétiques ;
 - solvant utilisé dans les produits de nettoyage et de dégraissage.

- **De l'éthylène glycol :**
 - fabrication de fibres, résines et films de polyesters linéaires (polyéthylène téréphtalate ou PET, etc.) (85 % de son utilisation en 2009) [120] ;
 - dans l'industrie chimique pour la synthèse du dioxane, du glyoxal, de polyéthylène glycols, d'éthers de glycol, ainsi que pour la synthèse du dinitrate d'éthylène glycol, utilisé comme explosif (nitroglycol) ;
 - dans les antigels (10 % de son utilisation en 2009) [121]. Ils entrent en effet couramment dans les formulations de liquides de refroidissement pour moteurs automobiles (à 50 % coupés d'eau) ainsi que dans les produits lave-glaces basses températures ;
 - il trouve aussi quelques applications comme agent de déshydratation dans le traitement du gaz naturel, comme liquide de transfert de chaleur dans les systèmes de refroidissement industriels, additif dans les fluides pour transmissions hydrauliques, etc.

Compte tenu des différences de propriétés et d'utilisation de l'éthylène glycol par rapport aux autres alcools, l'éthylène glycol est évalué dans une matrice à part. L'évaluation des expositions professionnelles aux alcools aliphatiques est donc répartie sur deux matrices :

- **une matrice pour l'exposition à l'éthylène glycol ;**
- **une matrice pour l'exposition aux autres alcools aliphatiques retenus.**

3.2 Matrice emplois-expositions aux alcools

Les expositions à l'éthanol, via l'ingestion de boissons alcoolisées, qui ne rentrent pas dans le cadre de l'étude, ne sont pas prises en compte.

De même, les expositions liées au bioéthanol développé à la fin des années 2000 ne sont pas prises en compte, car encore trop éparées et difficiles à cerner.

3.2.1 Expositions professionnelles aux alcools

Secteurs d'activité

Les activités qui peuvent exposer aux alcools sont :

- l'industrie alimentaire via la production de boissons alcoolisées ;
- les industries qui utilisent des alcools dans leur processus de fabrication :
 - industrie chimique ;
 - industrie des cosmétiques, parfums, huiles essentielles ;
 - industrie pharmaceutique ;
 - industrie des peintures et encres ;
 - industrie des détergents et produits d'entretien.
- les industries qui utilisent des formulations contenant des alcools :
 - imprimeries ;

- secteurs de la coiffure, des soins de beauté, des soins aux défunts ;
 - secteur du nettoyage.
- le secteur médical qui utilise de l'éthanol et de l'isopropanol comme désinfectants et antiseptiques.

Professions

Les professions qui peuvent exposer aux alcools sont celles qui les utilisent :

- comme matière première ou intermédiaire de synthèse en chimie (chimistes, techniciens chimistes, conducteurs d'appareils, agents de maîtrise, etc.) ;
- lors de la production de formulations en contenant (peintures, colles et adhésifs, etc.) ;
- lors de la production de boissons alcoolisées ;
- comme désinfectants ou antiseptiques, produits de laboratoire (professions médicales, biologistes) ;
- par le biais de formulations en contenant (imprimeurs, peintres, coiffeurs, etc.).

3.2.2 Intensité d'exposition

Suite à un travail de recherche de métrologie par secteurs d'activité, quatre classes d'intensité semi-quantitatives ont été définies.

Il n'a en effet pas été possible de définir une échelle quantitative, la famille « alcools » regroupant différents alcools.

Pour donner une idée du niveau d'exposition dans quelques secteurs entre 1987 et 2010, des exemples issus de la base de données Solvex, regroupant des données d'expositions aux solvants, sont listés dans **le tableau 8** [20]. Solvex reprend une partie de la base de données COLCHIC de l'Institut national de recherche sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS), mise en ligne sur le site de l'INRS (<http://www.inrs.fr/publications/bdd/solvex.html>).

I Tableau 8 I

Niveaux d'exposition aux alcools dans trois secteurs d'activité (issus de la base de données Solvex) entre 1987 et 2010

Activité	Alcools	Durée des prélèvements	Moyenne mg/m ³	Moyenne géométrique mg/m ³	Nombre de résultats
Fabrication de meubles	Isobutanol	Entre 1h et 8h	8,83	1,98	316
	Isopropanol	Entre 1h et 8h	20,46	4,51	231
	Éthanol	Entre 1h et 8h	13,44	2,37	200
	Butanol	Entre 1h et 8h	5,36	2,50	165
Autre imprimerie de labeur	Isopropanol	Entre 1h et 8h	90,51	26,22	883
	Éthanol	Entre 1h et 8h	47,17	6,32	379
Activité des médecins généralistes	Éthanol	Entre 1h et 8h	46,36	27,66	75
Activités hospitalières	Éthanol	Entre 1h et 8h	25,60	4,67	357
	Isopropanol	Entre 1h et 8h	8,68	0,84	55

Ces données, bien que présentant un intérêt, ne permettent pas forcément d'évaluer l'exposition à un poste de travail précis : si pour l'activité « des médecins généralistes » l'intitulé de l'activité est relativement précis, ce n'est pas le cas pour « les activités hospitalières » qui regroupent bon nombre de postes de travail (infirmières, aides-soignantes, agents d'entretien, etc.). Par ailleurs, pour une même activité, plusieurs solvants d'une même famille peuvent être présents, ce qui ne permet pas de quantifier l'exposition globale.

Le tableau 9 présente des postes de travail typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle aux alcools.

Exemples de postes de travail ou tâches selon l'intensité d'exposition aux alcools

Niveau	Périodes	Postes de travail
1 Très faible	1950-2012	Femmes de ménage
	1950-2012	Blanchisseurs
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans l'industrie des boissons faiblement alcoolisées
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques/parfums/huiles essentielles/détergents, etc.)
	1980-2012	Coiffeurs/manucures
	1980-2012	Ouvriers de la mise en œuvre des matières plastiques (polyester)
2 Faible	1950-1979	Exposition d'ambiance dans l'industrie des boissons faiblement alcoolisées
	1950-1979	Exposition d'ambiance dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques/parfums/huiles essentielles/détergents, etc.)
	1950-1979	Coiffeurs/manucures
	1950-1979	Ouvriers de la mise en œuvre des matières plastiques (polyester)
	1950-2012	Professions médicales (médecins, infirmiers, vétérinaires, etc.)
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans l'industrie des boissons fortement alcoolisée
	1980-2012	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans l'industrie des boissons faiblement alcoolisées
	1980-2012	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques/parfums/huiles essentielles/détergents, etc.)
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans l'industrie de la fabrication de peintures et vernis
	1980-2012	Biologistes
	1980-2012	Techniciens électroniciens dans la fabrication de composants électroniques
	1980-2012	Ébénistes et travailleurs associés
	1980-2012	Travaux de carrosserie
	1980-2012	Imprimeurs (offset, héliogravure, sérigraphie)
1980-2012	Peintres (hors bâtiment)	
3 Moyen	1950-1979	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans l'industrie des boissons faiblement alcoolisées
	1950-1979	Exposition d'ambiance dans l'industrie des boissons fortement alcoolisées
	1950-1979	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques/parfums/huiles essentielles/détergents, etc.)
	1950-1979	Exposition d'ambiance dans l'industrie de la fabrication de peintures et vernis
	1950-1979	Biologistes
	1950-1979	Enseignants/dessinateurs, pouvant procéder à des duplications à l'alcool
	1950-1979	Techniciens/électroniciens dans la fabrication de composants électroniques
	1950-1979	Garagistes/carrossiers
	1950-1979	Imprimeurs (offset/héliogravure/sérigraphie)
	1950-1979	Peintres (hors bâtiment)
	1950-1979	Carreleurs carreaux synthétiques
4 Fort	1950-2012	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans l'industrie des boissons fortement alcoolisées
	1980-2012	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans les industries de la fabrication de peintures et vernis/de la récupération de matières non métalliques recyclables
	1950-1979	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans l'industrie des boissons fortement alcoolisées
4 Fort	1950-1979	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans les industries de la fabrication de peintures et vernis/de supports de données et de fibres artificielles ou synthétiques/de la récupération de matières non métalliques recyclables
	1950-1979	Ébénistes et travailleurs associés

3.3 Matrice emplois-expositions à l'éthylène glycol

3.3.1 Expositions professionnelles

Secteurs d'activité

Les activités qui peuvent exposer à l'éthylène glycol sont :

- les industries qui utilisent l'éthylène glycol dans leur processus de fabrication :
 - fabrication de matières plastiques de base ;
 - industrie chimique ;
 - industrie des explosifs.
- les industries qui utilisent des formulations en contenant :
 - entretien de véhicules.

Professions

Les professions qui peuvent exposer à l'éthylène glycol sont les professions qui les utilisent :

- comme matière première ou intermédiaire de synthèse en chimie (chimistes, techniciens chimistes, conducteurs d'appareils, agents de maîtrise, etc.) ;
- par le biais de formulations en contenant (garagistes).

3.3.2 Intensité d'exposition

Le **tableau 10** présente des tâches typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle à l'éthylène glycol.

I Tableau 10 I

Exemples de postes de travail ou tâches selon l'intensité d'exposition à l'éthylène glycol

Niveau	Périodes	Postes de travail
1 Faible	1950-2012	Collage intensif de bois (colles à l'eau)
2 Moyen	1980-2012	Chimistes-techniciens-agents de maîtrise dans les secteurs de l'industrie concernés (fabrication de matières plastiques de base, de produits explosifs, de supports de données, de produits chimiques à usage industriel et de fibres artificielles)
3 Fort	1950-1979	Chimistes-techniciens-agents de maîtrise dans les secteurs de l'industrie concernés (fabrication de matières plastiques de base, de produits explosifs, de supports de données, de produits chimiques à usage industriel et de fibres artificielles)
	1950-2012	Garagistes

4 Matrice emplois-expositions aux cétones et aux esters aliphatiques

4.1 Les cétones aliphatiques

Pour les généralités, se reporter aux références bibliographiques [1;2;105;122].

4.1.1 Définition/production

Les cétones sont caractérisées par la fonction carbonyle (C=O) à laquelle se rattachent deux chaînes carbonées. Elles sont nommées par le nom de la chaîne hydrocarbonée d'où elles proviennent auquel on ajoute le suffixe « -one » précédé du numéro indiquant la position de la fonction carbonyle (ex : 2-propanone pour l'acétone).

Elles sont synthétisées le plus souvent par déshydrogénation d'alcools.

4.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les cétones sont liquides à température ambiante. Les cétones non cycliques sont très volatiles. Elles sont inflammables ou facilement inflammables.

Les cétones de faible poids moléculaire sont solubles dans l'eau ; à partir de 5 carbones, cette solubilité est presque nulle.

Ce sont des solvants à haut pouvoir de dissolution, tout en ayant des densités plus faibles que celles des autres solvants oxygénés. Ces propriétés permettent la formulation de revêtements à hauts pourcentages de solides, réduisant ainsi les quantités de COV.

Elles offrent une large gamme de taux d'évaporation, de faibles viscosités et sont miscibles avec les hydrocarbures peu coûteux, propriétés fort appréciées dans la formulation des peintures.

Elles ne sont pas corrosives pour les métaux mais attaquent ou ramollissent bon nombre de matières plastiques et de caoutchoucs.

Elles sont stables dans les conditions normales d'utilisation mais peuvent réagir violemment avec des oxydants puissants comme l'acide chromique, l'acide nitrique chaud, les mélanges sulfochromiques. Elles peuvent former des peroxydes explosifs et réagissent avec les hydrocarbures chlorés ou bromés en milieu basique.

Le tableau 11 regroupe les principales cétones prises en compte dans la matrice cétones/esters.

Principales cétones prises en compte dans la matrice cétones/esters

Dénominations chimiques et usuelles des cétones	Formule	Numéro CAS	Température d'ébullition (°C)	Conversion 1ppm en mg/m ³ (à 25 °C et 101 kPa)
2-Propanone Acétone	CH ₃ -CO-CH ₃	67-64-1	56,1	2,4
Butanone Méthyléthylcétone MEK	CH ₃ -CH ₂ -CO-CH ₃	78-93-3	79,6	3
4-méthylpentan-2-one Méthylisobutylcétone MIBK	CH ₃ -CO-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	108-10-1	116	4,1
Hexan-2-one, Méthylbutylcétone MBK	CH ₃ -CO-(CH ₂) ₃ -CH ₃	591-78-6	127,2	4,2
Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ =O (cyclique)	108-94-1	153-156	4,1
4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone Diacétone alcool	CH ₃ -CO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OH	123-42-2	167,9	4,8
3,5,5-triméthyl-2-cyclohexene-1-one isophorone	C ₉ H ₁₄ O (cyclique)	78-59-1	215	5,7

4.1.3 Risques pour la santé et réglementation

D'une manière générale, comme les alcools, les cétones sont irritantes pour la peau, les yeux et les muqueuses en cas de contact prolongé ou répété.

La méthylbutylcétone (MBK), parfois utilisée en laboratoire, peut induire des pertes de sensibilité pouvant dégénérer en déficit moteur.

Le Circ a classé en 2013 la méthylisobutylcétone (MIBK) dans le groupe 2B pour son caractère cancérigène possible [123]. La cyclohexanone appartient au groupe 3 (non classable quant à sa cancérigénité) [112].

L'Union européenne a classé l'isophorone cancérigène de catégorie 2 et la MBK reprotoxique de catégorie 2 (substances préoccupantes pour l'homme) [7].

Toutes les autres cétones couramment employées ne sont classées ni par le Circ ni en tant que CMR.

En dehors de l'acétone et de la méthyléthylcétone (MEK) qui présentent des valeurs limites d'exposition professionnelle élevées (jusqu'en 2006 la VLEP de l'acétone était de 750 ppm), les autres cétones ont des valeurs nettement plus faibles.

Le tableau 12 regroupe les valeurs limites d'exposition professionnelle ainsi que les classements Circ et CMR des cétones prises en compte pour établir la matrice cétones/esters [114].

I Tableau 12 I

VLEP-8h, VLCT-15min et classements des cétones étudiées pour établir la matrice emplois-expositions aux cétones et esters

Les valeurs en gras sont des valeurs limites réglementaires contraignantes.

Cétone	VLEP-8h		VLCT-15min		Classements	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	Circ	européen CMR
Acétone	500*	1 210*	1 000*	2 420*	-	-
MEK	200	600	300*	900*	-	-
MIBK	20*	82*	50*	205*	2B	-
MBK	5	20	8	35	-	R2
Cyclohexanone	10*	40,8*	20*	81,6*	3	-
Diacétone alcool	50	240	-	-	-	-
Isophorone (3,5,5 triméthylcyclohex-2-ènone)	-	-	5	25	-	C2

* valeurs modifiées en 2007

4.1.4 Utilisation des cétones

En 2004, les cétones les plus utilisées étaient : l'acétone, la MEK, la cyclohexanone (tableau 13). La MBK n'est utilisée pratiquement qu'en laboratoire. Les autres cétones sont d'une utilisation courante en chimie, comme intermédiaires de synthèse ou agents d'extraction, ainsi que dans de nombreuses formulations comme solvants (peintures, vernis, colles et adhésifs).

Le **tableau 13** donne la répartition de la consommation globale des cétones les plus utilisées en France en 2004 et le **tableau 14** la répartition de la consommation globale des cétones utilisées pour fabriquer des préparations solvantées, par secteur d'activité, en France en 2004 [9].

I Tableau 13 I

Répartition de la consommation globale de cétones en France en 2004

Cétones : 55 700T	%
Acétone	50
MEK	36
Cyclohexanone	11
Autres	3

Répartition de la consommation globale des cétones utilisées pour la formulation de préparations solvantées, par secteur d'activité, en France en 2004

Secteur d'activité	%
Colles	36
Peintures, vernis, encres	35
Produits agrochimiques	25
Industrie pharmaceutique, produits détergents, huiles essentielles	4

Principales utilisations

- **De l'acétone :**
 - en chimie, comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication de nombreux produits (méthacrylate de méthyle, bisphénol A, chloroforme, etc.), comme agent d'extraction ou comme produit de nettoyage de la verrerie ;
 - pour le transport et le stockage de l'acétylène ;
 - très bon solvant pour de nombreuses résines, elle entre dans la formulation de nombreux produits, en particulier les peintures, les adhésifs, les dissolvants à vernis à ongles. Elle dissout facilement les dérivés cellulosiques d'où son utilisation importante à une époque dans la fabrication des fils (soie artificielle ou rayonne) et films cellulosiques. Elle sert aussi à ajuster la viscosité des polyesters lors de leur application sous forme de gel-coat.
- **De la MEK :**
 - intermédiaire de synthèse ou solvant d'extraction en chimie ;
 - présentant un fort pouvoir solvant et une température d'ébullition plus élevée que l'acétone, elle est plus utilisée que cette dernière dans les formulations de peintures, vernis, encres et adhésifs, permettant un temps d'application plus long et un risque d'inflammation plus faible.
- **De la cyclohexanone :**
 - intermédiaire de synthèse, notamment dans la fabrication des polyamides et des polychloroprènes ;
 - solvant dans les peintures, encres, insecticides, etc.

Suite à une diminution de sa VLEP-8h en 2006 (passage de 25 à 10 ppm), son utilisation a certainement été limitée.

- **De la MIBK :**
 - beaucoup utilisée comme solvant dans les peintures, vernis, encres ;
 - tout comme la cyclohexanone, le passage de sa VLEP-8h de 50 à 20 ppm en 2006 en limite certainement l'utilisation.

4.2 Les esters aliphatiques

Pour les généralités se reporter aux références bibliographiques [1;2;105;124].

4.2.1 Définition/production

Les esters sont caractérisés par la fonction carboxyle (-CO-O-) à laquelle se rattachent deux chaînes carbonées. Ils sont obtenus par réaction d'un acide organique avec un alcool.

- les acétates résultent de la réaction d'un alcool avec de l'acide acétique pour donner des composés de formule générale CH₃-CO-O-R où R est un groupement méthyle pour l'acétate de méthyle, un groupement éthyle pour l'acétate d'éthyle, etc. ;
- les esters d'acides dicarboxyliques sont souvent commercialisés sous forme de mélanges d'adipate de diméthyle, de glutarate de diméthyle et de succinate de diméthyle. Ce sont des sous-produits de la synthèse de nylons ;
- les agro solvants, dont les plus utilisés sont le lactate d'éthyle, produit à partir de la fermentation du sucre, et les esters d'acides gras, issus d'huiles végétales.

4.2.2 Propriétés physico-chimiques

Les esters sont liquides à température ambiante. Les acétates sont volatils à température ambiante alors que les esters d'acides dicarboxyliques et les agro solvants possèdent des tensions de vapeur relativement faibles.

Les acétates les plus légers sont facilement inflammables alors que les autres ne sont pas considérés comme inflammables.

Les esters de faible poids moléculaire sont partiellement solubles dans l'eau.

Comme les cétones, les esters se présentent dans une large gamme de taux d'évaporation d'où leur utilisation dans la formulation de peintures, adhésifs, encres, etc.

Anhydres, ils ne corrodent pas les métaux, phénomène qui peut se produire en présence d'humidité, en particulier pour le cuivre.

Ils sont stables dans les conditions normales d'utilisation. Ils peuvent réagir violemment avec les bases et les acides forts et les agents fortement oxydants.

Le tableau 15 regroupe les principaux esters pris en compte dans la matrice cétones/esters.

I Tableau 15 I

Principaux esters pris en compte dans la matrice cétones/esters

Dénomination des esters	Formule	Numéro CAS	Température d'ébullition (°C)	Conversion 1ppm en mg/m ³ (à 25 °C et 101 kPa)
Acétate de méthyle	CH ₃ -CO-O-CH ₃	79-20-9	56,9	3
Acétate d'éthyle	CH ₃ -CO-O-C ₂ H ₅	141-78-6	77	3,5
Acétate de n-propyle	CH ₃ -CO-O-(CH ₂) ₂ -CH ₃	109-60-4	101,6	4,2
Acétate d'isopropyle	CH ₃ -CO-O-CH-(CH ₃) ₂	108-21-4	88,5-90	3,8
Acétate de n-butyle	CH ₃ -CO-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃	123-86-4	126	4,7
Acétate d'isobutyle	CH ₃ -CO-O-CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂	110-19-0	117-118	4,7
DBE ¹ mélange		95481-62-2	196-225	
d'adipate de diméthyle		627-93-0	230	7,2
de glutarate de diméthyle		1119-40-0	214	6,6
de succinate de diméthyle		106-65-0	196	6

¹ Dibasic Esters, sigle américain regroupant l'adipate de diméthyle, le glutarate de diméthyle et le succinate de diméthyle

4.2.3 Risques pour la santé et réglementation

À faibles concentrations, leur toxicité semble moins importante que celle de beaucoup de solvants organiques. Par contre, à fortes doses, les vapeurs émises sont susceptibles de provoquer de fortes irritations des muqueuses ainsi que des effets sur le système nerveux central.

Aucun n'est classé ni par le Circ, ni par l'Union européenne. Les valeurs limites d'exposition professionnelle sont relativement élevées.

Le tableau 16 regroupe les valeurs limites d'exposition professionnelle ainsi que les classements Circ et CMR des esters pris en compte pour établir la matrice [114].

I Tableau 16 I

VLEP-8h, VLCT-15min et classements des esters étudiés pour établir la matrice emplois-expositions aux cétones/esters

Ester	VLEP-8h		VLCT-15min		Classements	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	Circ	CMR
Acétate de méthyle	200	600	250	750	-	-
Acétate d'éthyle	400	1 400	-	-	-	-
Acétate de n-propyle	200	840	-	-	-	-
Acétate d'isopropyle	250	950	300	1 140	-	-
Acétate de n-butyle	150	710	200	940	-	-
Acétate d'isobutyle	150	710	200	940	-	-
DBE, mélange d'adipate de diméthyle de glutarate de diméthyle de succinate de diméthyle	-	-	-	-	-	-

4.2.4 Utilisation des esters

En 2004, les acétates en général représentaient 93 % des esters utilisés, l'acétate d'éthyle représentant 62 % de la consommation globale d'esters.

Le tableau 17 donne la répartition de la consommation globale des esters les plus utilisés en France en 2004 et **le tableau 18** la répartition de la consommation globale des esters utilisés pour fabriquer des préparations solvantées, par secteur d'activité, en France en 2004 [9].

I Tableau 17 I

Répartition de la consommation globale d'esters en France en 2004

Esters 56 900T	%
Acétate d'éthyle	62
Acétates de butyle	21
Acétates de propyle	10
Esters dibasiques	6
Autres	1

Répartition de la consommation globale des esters utilisés pour la formulation de préparations solvantées, par secteur d'activité, en France en 2004

Secteur d'activité	%
Peintures, vernis, encres	53
Produits cosmétiques (dont parfums)	28
Colles	17
Industrie pharmaceutique, Produits détergents	2

Principales utilisations

- En chimie, comme agents de synthèse, solvants d'extraction.
- Dans de nombreuses formulations, allant de l'industrie des peintures, vernis, encres et adhésifs à celle des produits cosmétiques et de la parfumerie.
- Depuis la fin des années 1990, le DBE est de plus en plus utilisé comme solvant lourd dans les formulations de peintures ou en tant que produit de décapage ou de nettoyage. Les agro solvants trouvent leur place comme décapants, produits de dégraissage et de nettoyage en particulier dans le secteur de l'impression et du dégraissage des métaux.

4.3 Matrice emplois-expositions aux cétones et aux esters

Étant donné que les cétones et les esters sont souvent en mélange dans les formulations, il a été décidé de n'établir qu'une seule matrice rassemblant ces solvants.

4.3.1 Exposition professionnelle

Secteurs d'activité

Les activités qui peuvent exposer aux cétones et aux esters sont :

- les industries qui utilisent des cétones ou des esters dans leur processus de fabrication :
 - industrie chimique ;
 - industries des peintures, vernis, colles et adhésifs, encres ;
 - industrie pharmaceutique ;
 - industrie des cosmétiques et de la parfumerie ;
 - industrie des détergents et produits d'entretien.
- les industries qui utilisent des formulations contenant des cétones ou des esters :
 - industrie du cuir, de la chaussure et de la maroquinerie ;
 - bâtiment, toutes industries utilisant des peintures ;
 - imprimeries ;
 - secteurs de la mise en œuvre des matières plastiques, en particulier les polyesters.

Professions

Les professions qui peuvent exposer aux cétones et aux esters sont celles qui les utilisent :

- comme matière première ou intermédiaire de synthèse en chimie (chimistes, techniciens chimistes, conducteurs d'appareils, agents de maîtrise, etc.) ;
- lors de la production de formulations en contenant (peintures, colles et adhésifs, etc.) ;
- par le biais de formulations en contenant (imprimeurs, peintres, utilisateurs de colles, etc.).

4.3.2 Intensité d'exposition

Suite à un travail de recherche de métrologie par secteur d'activité, quatre classes d'intensité semi quantitatives ont été définies.

Il n'a pas été possible de définir une échelle quantitative, la famille « cétones-esters » regroupant bon nombre de solvants.

Pour donner une idée du niveau d'exposition dans quelques secteurs entre 1987 et 2010, des exemples issus de la base de données Solvex sont listés dans le **tableau 19** [20].

I Tableau 19 I

Niveaux d'exposition aux cétones/esters dans trois secteurs d'activité (issus de la base de données Solvex) entre 1987 et 2010

Secteur d'activité	Cétone-ester	Durée des prélèvements	Moyenne mg/m ³	Moyenne géométrique mg/m ³	Nbre de résultats
Fabrication de meubles	Acétone	Entre 1h et 8h	37,71	9,66	655
	MEK	Entre 1h et 8h	11,14	3,04	539
	MIBK	Entre 1h et 8h	6,03	2,12	310
	Acétate de n butyle	Entre 1h et 8h	17,08	8,04	672
	Acétate d'éthyle	Entre 1h et 8h	22,25	5,91	605
	Acétate d'isobutyle	Entre 1h et 8h	27,14	9,8	477
Autre imprimerie de labeur	Acétone	Entre 1h et 8h	37,03	8,97	523
	Cyclohexanone	Entre 1h et 8h	7,60	1,55	471
	MEK	Entre 1h et 8h	51,23	4,39	363
	Acétate d'éthyle	Entre 1h et 8h	111,84	22,21	539
	Acétate de n butyle	Entre 1h et 8h	10,93	2,12	292
Fabrication de chaussures	MEK	Entre 1h et 8h	101,70	29,40	421
	Acétone	Entre 1h et 8h	141,78	57,54	398
	Acétate d'éthyle	Entre 1h et 8h	50,68	19,75	391

Pour les secteurs d'activité « Fabrication de meubles » et « Autre imprimerie de labeur » au moins 5 solvants de la famille des esters ou des cétones peuvent être présents, ainsi que plusieurs alcools (tableau 8), d'où la complexité de l'évaluation de l'exposition professionnelle.

Le tableau 20 présente des postes de travail typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle aux cétones et esters.

Exemples de postes de travail ou tâches selon l'intensité d'exposition aux cétones et esters

Niveau	Périodes	Postes de travail
1 Très faible	1950-2012	Blanchisseurs
	1980-2012	Coiffeurs
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans l'industrie du cuir
2 Faible	1950-1979	Coiffeurs
	1950-1979	Exposition d'ambiance dans l'industrie du cuir
	1950-2012	Imprimeurs (offset)
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans les industries de la fabrication de peintures et vernis/de colles
	1980-2012	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques/ parfums/huiles essentielles/détergents, etc.)
	1980-2012	Biologistes
	1980-2012	Techniciens électroniciens dans la fabrication de composants électroniques
	1980-2012	Garagistes/carrossiers
	1980-2012	Ouvriers du cuir
	1980-2012	Imprimeurs (héliogravure/sérigraphie)
3 Moyen	1950-1979	Peintres (hors bâtiment)
	1950-1979	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques /parfums/huiles essentielles/détergents, etc.)
	1950-1979	Exposition d'ambiance dans les industries de la fabrication de peintures et vernis/de colles
	1950-1979	Biologistes
	1950-1979	Techniciens électroniciens dans la fabrication de composants électroniques
	1950-1979	Garagistes/carrossiers
	1950-1979	Ouvriers du cuir
	1950-1979	Imprimeurs (héliogravure/sérigraphie)
	1950-1979	Peintres (hors bâtiment)
	1980-2012	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans les industries de la fabrication de peintures et vernis/de colles/de la récupération de matières non métalliques recyclables
	1980-2012	Travaux de collage dans l'industrie du cuir
1980-2012	Ébénistes et travailleurs associés	
4 Fort	1980-2012	Ouvriers de la mise en œuvre des matières plastiques (polyester)
	1950-1979	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans les industries de la fabrication de peintures et vernis/de colles/de supports de données et de fibres artificielles ou synthétiques/de la récupération de matières non métalliques recyclables
	1950-1979	Travaux de collage dans l'industrie du cuir
	1950-1979	Ébénistes et travailleurs associés
	1950-1979	Ouvriers de la mise en œuvre des matières plastiques (polyester)
1950-2012	Carreleurs de carreaux synthétiques	

5 Matrice emplois-expositions aux éthers : éther diéthylique et tétrahydrofurane (THF)

5.1 Les éthers aliphatiques

Pour les généralités se reporter aux références bibliographiques [1;2;105;125].

5.1.1 Définition/production

Les éthers, appelés aussi éthers-oxydes, résultent de la déshydratation des alcools pour former la liaison R-O-R' où R et R' sont des chaînes carbonées.

Pour les nommer on utilise le préfixe « oxy » (ex : méthoxyéthane CH₃-CO-C₂H₅). Une autre nomenclature plus usuelle consiste à les appeler « oxydes » suivi du nom des groupements R et R' (ex : oxyde de méthyle et d'éthyle CH₃-CO-C₂H₅ ; oxyde de diéthyle si R et R' sont des groupements éthyle).

On distingue :

- les éthers aliphatiques saturés comme l'oxyde de diéthyle (éther éthylique), l'oxyde de tert-butyle et de méthyle (méthyl ter-butyl éther : MTBE), l'éther diisopropylique, etc. ;
- les éthers cycliques dont le tétrahydrofurane (THF), le 1,4-dioxane ;
- **les éthers de glycol dont nous ne tenons pas compte dans ce travail (une matrice emplois-expositions spécifique de ces solvants a été réalisée par l'INRS [126]).**

5.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les éthers aliphatiques sont peu solubles dans l'eau alors que les éthers alicycliques (à la fois aliphatiques et cycliques) le sont plus. Les éthers de faible poids moléculaire sont inflammables, voire très inflammables.

Le **tableau 21** regroupe les 2 éthers pris en compte dans les matrices.

I Tableau 21 I

Principaux éthers pris en compte dans les matrices

Dénominations chimiques et usuelles des éthers	Formule	Numéro CAS	Température d'ébullition (°C)	Conversion 1ppm en mg/m ³ (à 25 °C et 101 kPa)
Oxyde de diéthyle Éther diéthylique Éther éthylique Éther	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	60-29-7	34,6	3,1
THF	C ₄ H ₈ O (cyclique)	109-99-9	66	3

5.1.3 Risques pour la santé et réglementation

Comme les autres solvants oxygénés, les éthers sont irritants pour la peau, les yeux et les muqueuses, en cas de contact prolongé ou répété.

L'éther éthylique présente une spécificité sur la santé : c'est un anesthésique.

Le tableau 22 regroupe les valeurs limites d'exposition professionnelle ainsi que les classements Circ et CMR des éthers pris en compte pour établir les matrices éther diéthylique et THF [114]. Les anesthésiants, dont fait partie l'éther, ont été classés dans le groupe 3 par le Circ [111;127].

I Tableau 22 I

VLCT-8h, VLCT-15min et classements des éthers étudiés pour établir les matrices emplois-expositions à l'éther diéthylique et au THF

Les valeurs en gras sont des valeurs limites réglementaires contraignantes.

Éthers	VLCT-8h		VLCT-15min		Classements	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	Circ	CMR
Éther diéthylique	100*	308*	200*	616*	3 anesthésiques volatils	-
THF	50*	150*	100*	300*	-	-

**valeurs modifiées en 2007*

5.1.4 Utilisation des éthers

Les éthers ne représentent qu'environ 2 % des solvants oxygénés utilisés pour la formulation de préparations solvantées [9].

Le tableau 23 donne la répartition de la consommation globale des éthers les plus utilisés en France en 2004 et **le tableau 24** la répartition de la consommation globale des éthers utilisés pour fabriquer des préparations solvantées, par secteurs d'activité, en France en 2004 [9].

I Tableau 23 I

Répartition de la consommation globale d'éthers en France en 2004

Éthers 21 400T	%
THF	88
Éther diéthylique	8
Autres	4

Répartition de la consommation globale des éthers utilisés pour la formulation de préparations solvantées, par secteur, en France, en 2004

Secteurs d'activité	%
Industrie pharmaceutique	98
Autres (huiles essentielles, peintures, vernis et encres)	2

Principales utilisations

- **De l'éther diéthylique**, communément appelé « éther » :
 - c'est un des premiers anesthésiants par inhalation connus (1846). Il a été largement utilisé dans ce sens et semblait encore être « l'agent d'élection » pour les anesthésies en 1957 [128]. Cependant, suite à ses effets secondaires désagréables (nausées, irritation du système respiratoire, etc.), il a rapidement cédé sa place au protoxyde d'azote puis aux agents volatils halogénés (du type halothane, isofurane, etc.) ;
 - utilisation dans le milieu médical pour nettoyer la peau ;
 - solvant réactionnel et d'extraction dans l'industrie chimique et en laboratoire.
- **Du THF** :
 - solvant ou milieu réactionnel dans l'industrie chimique, en particulier dans l'industrie pharmaceutique ;
 - très bon solvant, principalement pour les résines PVC rigides ;
 - présent dans certaines formulations de colles polychloroprène.

Compte tenu de l'utilisation très prépondérante de ces 2 éthers, seuls l'éther diéthylique et le THF ont donné lieu à des matrices d'évaluation des expositions.

5.2 Matrice emplois-expositions à l'éther diéthylique

5.2.1 Exposition professionnelle

Secteurs d'activité

Les activités qui peuvent exposer à l'éther diéthylique sont :

- les industries qui utilisent cet éther dans leur processus de fabrication ;
- l'industrie chimique, en particulier l'industrie pharmaceutique ;
- le secteur médical et les laboratoires.

Professions

Les professions qui peuvent exposer à l'éther diéthylique sont celles qui les utilisent :

- comme matière première ou intermédiaire de synthèse en chimie (chimistes, techniciens chimistes, conducteurs d'appareils, agents de maîtrise...) ;
- comme produit anesthésiant ou dégraissant (milieu médical) ;
- comme produit de laboratoire (biologistes).

5.2.2 Intensité d'exposition

Le **tableau 25** présente des tâches typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle à l'éther diéthylique.

I Tableau 25 I

Exemples de postes de travail ou tâches selon l'intensité d'exposition à l'éther diéthylique

Niveau	Périodes	Postes de travail
1 Faible	1950-2012	Professions médicales (infirmiers, vétérinaires, etc.)
2 Moyen	1980-2012	Chimistes et assimilés pour les NAF concernées (fabrication de produits chimiques organiques de base, industrie pharmaceutique, recherche et développement)
	1980-2012	Biologistes
3 Fort	1950-1979	Chimistes et assimilés pour les NAF concernées (fabrication de produits chimiques organiques de base, industrie pharmaceutique, recherche et développement)
	1950-1979	Biologistes

5.3 Matrice emplois-expositions au THF

5.3.1 Exposition professionnelle

Secteurs d'activité

Les activités qui peuvent exposer au THF sont :

- les industries qui utilisent le THF dans leur processus de fabrication :
 - industrie chimique ;
 - industrie de fabrication de colles (pour PVC rigide, polychloroprènes).

Professions

Les professions qui peuvent exposer au THF sont celles qui les utilisent :

- comme matière première ou intermédiaire de synthèse en chimie (chimistes, techniciens chimistes, conducteurs d'appareils, agents de maîtrise, etc.) ;
- par le biais de formulations en contenant (utilisateurs de colles PVC rigides, colles polychloroprène, etc.).

5.3.2 Intensité d'exposition

Le **tableau 26** présente des tâches typiques pour chaque classe d'intensité d'exposition professionnelle au THF.

I Tableau 26 I

Exemples de postes de travail ou tâches selon l'intensité d'exposition au THF

Niveau	Périodes	Postes de travail
1 Faible	1980-2012	Cordonniers
2 Moyen	1950-1979	Cordonniers
	1980-2012	Chimistes et assimilés dans l'industrie pharmaceutique
	1980-2012	Biologistes dans l'industrie pharmaceutique
3 Fort	1980-2012	Travaux de collage dans l'industrie du cuir
	1950-1979	Chimistes et assimilés dans l'industrie pharmaceutique
	1950-1979	Biologistes dans l'industrie pharmaceutique
	1950-1979	Travaux de collage dans l'industrie du cuir
	1950-2012	Carreleur en carreaux synthétiques
	1980-2012	Ouvriers de la fabrication d'articles en PVC

6 Matrice emplois-expositions à au moins un de ces cinq solvants ou familles de solvants oxygénés

Parmi les cinq solvants ou familles de solvants oxygénés présentés précédemment, et selon les postes de travail évalués, les solvants peuvent être utilisés différemment :

- en même temps pour des usages techniques complémentaires, lors d'une même tâche (utilisation possible d'une cétone et d'un alcool dans la formulation d'une peinture). Dans ce cas, les 2 probabilités d'utilisation peuvent se cumuler pour évaluer une exposition à au moins une famille de solvants oxygénés ;
- ou au choix pour une même tâche (utilisation d'une cétone ou d'un alcool, au choix, pour nettoyer une machine). Dans ce cas, on retient la probabilité maximale d'exposition à un des solvants ou famille de solvants.

Une matrice évaluant de manière globale l'exposition à au moins une de ces familles de solvants quelle qu'elle soit, apporte donc des informations supplémentaires en termes de probabilités et niveaux d'exposition, tous ces indicateurs pouvant être partiellement, totalement ou pas du tout cumulés selon les cas.

6.1 Les périodes d'exposition

Les périodes d'exposition sont calquées sur celles définies pour les cinq familles de solvants oxygénés.

6.2 La probabilité d'exposition

La probabilité d'exposition à au moins une de ces cinq familles de solvants oxygénés, quelle qu'elle soit, représente la proportion de personnes exposées, au sein d'un emploi, à au moins l'une de ces familles de solvants oxygénés. Elle a été évaluée à partir des probabilités estimées pour chacune des familles de solvants oxygénés prise en compte. La définition des classes de probabilité est la même que pour les évaluations pour chaque famille de solvants. L'évaluation a été faite au cas par cas, soit en retenant la probabilité d'exposition la plus élevée qui avait été évaluée pour l'une des familles de solvants oxygénés, soit en additionnant les probabilités des différentes catégories.

6.3 Les niveaux d'exposition

Pour l'évaluation du niveau d'exposition à au moins une famille de solvants oxygénés, un niveau moyen d'exposition sur une journée de travail a été estimé, qui combine l'intensité et la fréquence d'exposition attribuées aux cinq familles de solvants oxygénés, en privilégiant les évaluations de la famille de solvants impliquée majoritairement dans l'exposition.

L'intensité d'exposition pour chaque solvant ou famille de solvants étant définie de manière semi-quantitative, il en est de même pour l'exposition à au moins un solvant ou une famille de solvants oxygénés.

Remarque : il est à noter que pour certains emplois une évaluation a été réalisée pour l'exposition à au moins un solvant ou une des cinq familles de solvants, alors qu'elle n'avait pas été possible par catégorie ou famille de solvants car l'exposition était évaluée en dessous des minimums définis pour chacune des nuisances.

Le tableau 27 présente des postes de travail typiques pour chaque classe de niveau d'exposition à au moins une des cinq familles de solvants oxygénés quelle qu'elle soit.

Exemples de postes de travail par niveau d'exposition à au moins une des cinq familles de solvants oxygénés quelle qu'elle soit

Niveau	Périodes	Postes de travail
1 Très faible	1950-2012	Femmes de ménage et travailleurs associés
	1950-2012	Milieu médical (médecins/dentistes/pharmaciens/infirmiers, etc.)
	1950-2012	Blanchisseurs
	1950-2012	Peintres en bâtiments
	1980-2012	Chimistes quelle que soit la NAF
	1980-2012	Techniciens électroniciens dans la fabrication de composants électroniques
	1980-2012	Garagistes
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans l'industrie des boissons faiblement alcoolisées
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques/parfums/huiles essentielles/détergents, etc.)
	1980-2012	Coiffeurs
2 Faible	1980-2012	Ouvriers de la mise en œuvre des matières plastiques
	1950-1979	Chimistes quelle que soit la NAF
	1950-1979	Exposition d'ambiance dans l'industrie des boissons faiblement alcoolisées
	1950-1979	Exposition d'ambiance dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques/parfums/huiles essentielles/détergents, etc.)
	1950-1979	Garagistes
	1950-1979	Techniciens électroniciens dans la fabrication de composants électroniques
	1950-1979	Coiffeurs
	1950-1979	Ouvriers de la mise en œuvre des matières plastiques
	1980-2012	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans l'industrie des boissons faiblement alcoolisées
	1980-2012	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques/parfums/huiles essentielles, etc.)
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans l'industrie des boissons fortement alcoolisées
	1980-2012	Exposition d'ambiance dans l'industrie de la fabrication de peintures et vernis
	1980-2012	Biologistes
	1980-2012	Ouvriers du cuir
	1980-2012	Travaux de carrosserie
1980-2012	Imprimeurs (offset)	
3 Moyen	1950-1979	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans l'industrie des boissons faiblement alcoolisées
	1950-1979	Exposition d'ambiance dans l'industrie des boissons fortement alcoolisées
	1950-1979	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans divers secteurs de l'industrie chimique (fabrication de produits pharmaceutiques/parfums/huiles essentielles, etc.)
	1950-1979	Biologistes
	1950-1979	Exposition d'ambiance dans l'industrie de la fabrication de peintures et vernis
	1950-1979	Ouvriers du cuir
	1950-1979	Travaux de carrosserie
	1950-1979	Imprimeurs (offset)
	1950-1979	Ouvriers/techniciens/agents de maîtrise dans l'industrie des boissons fortement alcoolisées
	1980-2012	Ouvriers-techniciens/agents de maîtrise dans les industries de la fabrication de peintures et vernis/de la récupération de matières non métalliques recyclables
	1980-2012	Travaux de collage dans l'industrie de la chaussure
	1980-2012	Ébénistes et travailleurs associés
	1980-2012	Ouvriers de la mise en œuvre des matières plastiques (polyester)
	1980-2012	Peintres au pistolet et travailleurs associés
	1980-2012	Imprimeurs (héliogravure/sérigraphie)
4 Fort	1950-1979	Ouvriers-techniciens/agents de maîtrise dans d'industrie des boissons fortement alcoolisées
	1950-1979	Ouvriers-techniciens/agents de maîtrise dans les industries de la fabrication de peintures et vernis/de support de données et de fibres artificielles ou synthétiques/de la récupération de matières non métalliques recyclables
	1950-1979	Travaux de collage dans l'industrie de la chaussure
	1950-1979	Ébénistes et travailleurs associés
	1950-1979	Ouvriers de la mise en œuvre des matières plastiques (polyester)
	1950-1979	Peintres au pistolet et travailleurs associés
	1950-1979	Imprimeurs (héliogravure/sérigraphie)
	1950-2012	Carreleurs en carreaux synthétiques

Références bibliographiques

- [1] INRS. Les solvants. 21-10-2010.
<http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/publications.html?refINRS=DW%2031>.
- [2] Gérin M. Solvants industriels, Santé, sécurité, substitution. Paris: Masson; 2002.
- [3] Afnor. Ecolabels. 2012. <http://www.ecolabels.fr/fr/>.
- [4] IARC monographs. Agents classés par les monographies du Circ. 2011.
<http://monographs.iarc.fr/FR/Classification/index.php>.
- [5] Directive du conseil du 27 juin 1967 concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, 67/548/CEE, Communauté européenne (1967).
- [6] Règlement (CE) 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) no 1907/2006, n° 1272/2008, Communauté européenne (2008).
- [7] Cadou S. Produits chimiques cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction; classification réglementaire. Paris: INRS; 2012 Apr. Report No.: ED 976.
- [8] Code du travail, Titre III : Hygiène et sécurité, Code du travail (2013).
- [9] Triolet J. Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. Hygiène et sécurité du travail 2005;199:65-97.
- [10] Classification internationale type des professions CITP. 2^{nde} ed. Genève: Bureau international du travail; 1968.
- [11] Nomenclature d'activités française NAF. 2^{nde} ed. Paris: Insee; 1999.
- [12] Nomenclature des professions et des catégories socio-professionnelles (PCS). 2nd ed. Paris: Insee; 1994.
- [13] L'éthanol en population professionnelle. Évaluation des risques de l'éthanol en population professionnelle. Maisons-Alfort: Afsset; 2010 Jun.
- [14] Bourdés JF. Évaluation de l'exposition toxique professionnelle lors de la vinification des vins de Savoie [mémoire]. Grenoble: Université J Fourier, Faculté de médecine; 1998.
- [15] Thibaudier JM. Conséquence sur l'imprégnation alcoolique de l'exposition à l'éthanol durant les opérations de décuverage en cave de vinification. Arch Mal Prof Env 2005;548-52.
- [16] Brugnone F, Perbellini L, Grigolini L, Apostoli P. Solvent exposure in a shoe upper factory. Int Arch Occup Environ Health 1978 Sep 15;42(1):51-62.
- [17] Burgaz S, Erdem O, Cakmak G, Erdem N, Karakaya A, Karakaya AE. Cytogenetic analysis of buccal cells from shoe-workers and pathology and anatomy laboratory workers exposed to n-hexane, toluene, methyl ethyl ketone and formaldehyde. Biomarkers 2002 Mar;7(2):151-61.
- [18] Données confidentielles. Campagne de mesures de COV dans une entreprise de fabrication de chaussures en France. 2004.
- [19] IARC monographs. Wood, Leather and Some Associated Industries. IARC monographs on the evaluations of the carcinogenic risks to humans. 25. IARC. 1981.

- [20] INRS. Base de données Solvex. 2011. [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParIntranetID/OM:Rubrique:2F6FB8D4B32F94A5C12571460044A7CF/\\$FILE/Visu.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParIntranetID/OM:Rubrique:2F6FB8D4B32F94A5C12571460044A7CF/$FILE/Visu.html).
- [21] Lee DH, Park IG, Kim JH, Lee YH, Kim D, Kang SK. Neurobehavioral changes in shoe manufacturing workers. *Neurotoxicol Teratol* 1998 May;20(3):259-63.
- [22] Mayan O, Pires A, Neves P, Capela F. Shoe manufacturing and solvent exposure in northern Portugal. *Appl Occup Environ Hyg* 1999 Nov;14(11):785-90.
- [23] Nijem K, Kristensen P, Thorud S, Al-Khatib A, Takrori F, Bjertness E. Solvent exposures at shoe factories and workshops in Hebron City, West Bank. *Int J Occup Environ Health* 2001 Jul;7(3):182-8.
- [24] Valentini F, Agnesi R, Dal VL, Bartolucci GB, De RE. Does n-heptane cause peripheral neurotoxicity? A case report in a shoemaker. *Occup Med (Lond)* 1994 May;44(2):102-4.
- [25] Apol AG, Frederick L, Shulte PA. Technical Assistance Report. NIOSH; 1980. Report No.: TA-80-32.
- [26] Apol AG. University of Washington, Seattle, Washington. NIOSH; 1981. Report No.: HETA-81-177-178-988.
- [27] Becue, A. Imprimerie offset. 2006. <http://www.ast74.fr/presentation/IPRP/etudes/id-24-groupe-toxicologie-imprimerie-offset>.
- [28] Bégin D. Étude sur l'évaluation de l'exposition professionnelle aux produits chimiques dans le secteur de l'imprimerie [mémoire]. Montréal: Université de Montréal; 1988.
- [29] Brueck S. Evaluation of Employees' Exposures to Organic Solvent Vapors during Screen Printing. NIOSH; 2011. Report No.: HETA 2007-0053-3092.
- [30] Castaing, G. Sérigraphie. . INRS. ED 6001. 2006.
- [31] Dieudonné M, Delesalle C, Marsan P, Protois JC. Risques chimiques liés à la mise en œuvre du polyéthylène. *Hygiène et sécurité du travail* 1998;170:41-8.
- [32] Gonzalez M. Évaluation des expositions professionnelles dans les études épidémiologiques [thèse]. Strasbourg: Université Louis Pasteur; 2006.
- [33] INRS. Sérigraphie. *Hygiène et sécurité du travail* 2008;130.
- [34] Lafontaine M, Framboisier X, Morèle Y, Gendre JC, Braud MC, Ferrand C, et al. Risques chimiques liés à l'impression offset. *Hygiène et sécurité du travail* 1996;165:475-9.
- [35] Lee EG, Harper M, Bowen RB, Slaven J. Evaluation of COSHH essentials: methylene chloride, isopropanol, and acetone exposures in a small printing plant. *Ann Occup Hyg* 2009 Jul;53(5):463-74.
- [36] Marconi A. Exposition à la Méthyléthylcétone (MEK) chez des salariés dans une usine d'impression de nappes [mémoire]. Lyon: Faculté de médecine; 2002.
- [37] McManus KP. Indian Brook Elementary School, Plymouth, Massachusetts. NIOSH; 1982. Report No.: HETA-82-372-1220.
- [38] Poirot P, Hubert-Pelle G. Profils d'exposition aux solvants et comparaison aux valeurs limites de courte durée. *Hygiène et sécurité du travail* 2005;200:83-93.
- [39] Samimi B. Exposure to isophorone and other organic solvents in a screen printing plant. *Am Ind Hyg Assoc J* 1982 Jan;43(1):43-8.

- [40] Svendsen K, Rognes KS. Exposure to organic solvents in the offset printing industry in Norway. *Ann Occup Hyg* 2000 Mar;44(2):119-24.
- [41] Bégin D, Gérin M. Substitution de solvants; étude de cas d'implantation. IRSST; 2001. Report No.: R-269.
- [42] IARC monographs. Some organic solvents, resin monomers and related compounds, pigments and occupational exposures in paint manufacture and painting. IARC monographs on the evaluations of the carcinogenic risks to humans. 47. IARC. 1989.
- [43] Klincewicz S, Siwinski G, Fleeger A, Paulozzi L. Penick corporation, Newark, New Jersey. NIOSH; 1990. Report No.: HETA 87-311-2087.
- [44] Wadden RA, Baird DI, Franke JE, Scheff PA, Conroy LM. Ethanol emission factors for glazing during candy production. *Am Ind Hyg Assoc J* 1994 Apr;55(4):343-51.
- [45] Watanabe A, Ruhe R, Hervin R. Relax drug company, St Louis, Missouri. NIOSH; 1982. Report No.: HETA 80-79-1189.
- [46] Boudreau Y, Abrams L. Dana Perfume Corporation, Mountaintop, Pennsylvania. NIOSH; 1991. Report No.: HETA 91-026-2257.
- [47] Cherry N, Venables N, Waldron HA, Wells GG. Some observations on workers exposed to methylene chloride. *Br J Ind Med* 1981;38:351-5.
- [48] Heame FT, Grose F, Pifer JW, Friedlander BR, Raleigh RL. Methylene Chloride Mortality Study: Dose-Response Characterization and Animal Model Comparison. *J Occup Med* 1987;29(3):217.
- [49] Labreche F, Forest J, Trottier M, Lalonde M, Simard R. Characterization of chemical exposures in hairdressing salons. *Appl Occup Environ Hyg* 2003 Dec;18(12):1014-21.
- [50] Mignot G, Brault A, Caubet A, Gendre J, Anger J, Curtès J. Étude dans l'industrie de la menuiserie PVC de la toxicité du tétrahydrofurane utilisé comme solvant dans les colles. *Revue de médecine du travail* 1998;25(2):84-91.
- [51] Lee S. Computer products corporatio, Boulder, Colorado. NIOSH; 1988. Report No.: HETA 88-122-1912.
- [52] Luo JC, Hsu KH, Hsieh LL, Wong CJ, Chang MJ. Lung function and general illness symptoms in a semiconductor manufacturing facility. *J Occup Environ Med* 1998 Oct;40(10):895-900.
- [53] Martinez K, Malkin-R. Sacramenro Army Depot, Sacramento, California. NIOSH; 1992. Report No.: HETA 92-0102-2537.
- [54] Moseley C. Siemens Components, Inc, Broomfield, Colorado. NIOSH; 1983. Report No.: HETA 83-164-1377.
- [55] Salisbury S. Federal correctional Institution, Miami, Florida. NIOSH; 1982. Report No.: HETA 81-188-1046.
- [56] Wald PH, Jones JR. Semiconductor manufacturing: an introduction to processes and hazards. *Am J Ind Med* 1987;11(2):203-21.
- [57] Woskie SR, Hammond SK, Hines CJ, Hallock MF, Kenyon E, Schenker MB. Personal fluoride and solvent exposures, and their determinants, in semiconductor manufacturing. *Appl Occup Environ Hyg* 2000 Apr;15(4):354-61.
- [58] Crandall M, Hartle R. Henry R. Hinckley & company, Southwest Harbor, Maine. NIOSH; 1984. Report No.: HETA 83-128-1485.

- [59] Lazure LP. Evaluation of a local exhaust system used in the manufacture of small parts made of reinforced plastic. *Appl Occup Environ Hyg* 2000 Sep;15(9):681-5.
- [60] Oliver E. Recensement des produits chimiques dans une entreprise de tôlerie industrielle et de moulage de polyester renforcé [mémoire]. Lyon: IUMT, Institut P. Mazel; 2000.
- [61] Reh CM. Egg Harbor Yacht, Inc. New Jersey. NIOSH; 1992. Report No.: HETA 88-262-2209.
- [62] Stephenson RL, Sinks T, Tubbs RL, Hughes RT, Weiai W. Harley Davidson Motor Company, Tomahawk, Wisconsin. NIOSH; 1987. Report No.: HETA 87-159-1962.
- [63] Alexandersson R, Hedenstierna G. Respiratory hazards associated with exposure to formaldehyde and solvents in acid-curing paints. *Arch Environ Health* 1988 May;43(3):222-7.
- [64] Hall R, Martinez K, Jensen P. Control of methylene chloride-Furniture stripping dip tank. *Appl Occup Environ Hyg* 1995;10(3):188-95.
- [65] Kauppinen T. Occupational exposure to chemical agents in the plywood industry. *Ann Occup Hyg* 1986;30(1):19-29.
- [66] Priha E, Riipinen H, Korhonen K. Exposure to formaldehyde and solvents in Finnish furniture factories in 1975-1984. *Ann Occup Hyg* 1986;30(3):289-94.
- [67] Thorud S, Gjolstad M, Ellingsen DG, Molander P. Air formaldehyde and solvent concentrations during surface coating with acid-curing lacquers and paints in the woodworking and furniture industry. *J Environ Monit* 2005 Jun;7(6):586-91.
- [68] Bratveit M, Hollund BE, Moen BE. Reduced exposure to organic solvents by use of water-based paint systems in car repair shops. *Int Arch Occup Environ Health* 2004 Jan;77(1):31-8.
- [69] de Medinilla J, Espigares M. Contamination by organic solvents in auto paint shops. *Ann Occup Hyg* 1988;32(4):509-13.
- [70] Husman K. Symptoms of car painters with long-term exposure to a mixture of organic solvents. *Scand J Work Environ Health* 1980 Mar;6(1):19-32.
- [71] McCammon C, Sorensen B. Matrix auto body Englewood Colorado. NIOSH; 1996. Report No.: HETA 95-0406-2609.
- [72] Moen BE, Hollund BE. Exposure to organic solvents among car painters in Bergen, Norway. *Ann Occup Hyg* 2000 May;44(3):185-9.
- [73] Vitali M, Ensabella F, Stella D, Guidotti M. Exposure to organic solvents among handicraft car painters: A pilot study in Italy. *Ind Health* 2006 Apr;44(2):310-7.
- [74] Winder C, Turner PJ. Solvent exposure and related work practices amongst apprentice spray painters in automotive body repair workshops. *Ann Occup Hyg* 1992 Aug;36(4):385-94.
- [75] Apol AG. Alaska Native Hospital, Anchorage, Alaska. NIOSH; 1985. Report No.: HETA 85-052-1623.
- [76] Barlet-Ghaleb C. Prévention des risques professionnels dans un laboratoire universitaire [mémoire]. Grenoble: Université J Fourier, Faculté de médecine; 1996.
- [77] Belanger PL. John Muir Memorial Hospital, Walnut Creek, California. NIOSH; 1979. Report No.: TA 79-30.
- [78] Gothe CJ, Ovrum P, Hallen B. Exposure to anesthetic gases and ethanol during work in operating rooms. *Scand J Work Environ Health* 1976 Jun;2(2):96-106.

- [79] Guinet P. Étude en vue de diminuer l'exposition générale et/ ou individuelle aux solvants dans le laboratoire départemental d'analyses de la drôme [mémoire]. Lyon: IUMT, Institut P. Mazel, Université Lyon1; 2002.
- [80] Gunter BJ, Daniels WJ, Hales T. Colorado State University, Fort Collins, Colorado. NIOSH; 1987. Report No.: HETA 87-060-1825.
- [81] Meek K. St Luke's Hospital of Kansas City, Missouri. NIOSH; 1977. Report No.: TA 77-33.
- [82] Moss CE, Bryant CJ, Whong Z, Steward J. University of Utah Health Sciences Center. Salt Lake City, Utah. NIOSH; 1988. Report No.: HETA 88-101-2008.
- [83] Parent M. À partir de l'exposition à l'éther dans un service hospitalier, histoire d'une démarche originale en médecine du travail: de la toxicologie à la souffrance au travail [mémoire]. Lyon: Université Claude Bernard Lyon1; 2002.
- [84] Piacitelli L. Louis A. Johnson Medical Center, Clarksburg, West Virginia. NIOSH; 1983. Report No.: HETA 83-063-1364.
- [85] Ruhe R. Centers For Disease Control, Atlanta, Georgia. NIOSH; 1980. Report No.: TA 80-115-802.
- [86] Beguin-Desrozières C, Leopold C, Libert B, Velon R, Sandret N, INRS. Les pressings. Étude des conditions de travail. DMT 1992;50 TF 35.
- [87] Davezies P, Briant V, Prost G. Étude des conditions de travail dans l'industrie du nettoyage à sec. IUMT, LYON; 1981.
- [88] IARC monographs. Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals. IARC monographs on the evaluations of the carcinogenic risks to humans. 63. IARC. 1995.
- [89] Almaguer MS, Shults R, Blade LM. Chapple hair styling salon. Garfield heights, Ohio. NIOSH; 1992. Report No.: HETA 89-138-2215.
- [90] Decker J, Beasley A. Tina and Angela's nail salon, Springdale, Ohio. NIOSH; 1992. Report No.: HETA 92-128-2241.
- [91] Hiipakka D, Samimi B. Exposure of acrylic fingernail sculptors to organic vapors and methacrylate dusts. Am Ind Hyg Assoc J 1987 Mar;48(3):230-7.
- [92] Hollund BE, Moen BE. Chemical exposure in hairdresser salons: effect of local exhaust ventilation. Ann Occup Hyg 1998 May;42(4):277-82.
- [93] Ronda E, Hollund BE, Moen BE. Airborne exposure to chemical substances in hairdresser salons. Environ Monit Assess 2009 Jun;153(1-4):83-93.
- [94] Tsigonia A, Lagoudi A, Chandrinou S, Linos A, Evlogias N, Alexopoulos EC. Indoor air in beauty salons and occupational health exposure of cosmetologists to chemical substances. Int J Environ Res Public Health 2010 Jan;7(1):314-24.
- [95] van Muiswinkel WJ, Kromhout H, Onos T, Kersemaekers W. Monitoring and modelling of exposure to ethanol in hairdressing salons. Ann Occup Hyg 1997 Apr;41(2):235-47.
- [96] Bas-Timal. Évaluation des risques toxicologiques en thanatopraxie. AST Grand Lyon. 2011. <http://www.sante-travail-lyon.org/diaporamas/thanato-dr-bas-timal.pdf>.
- [97] Stewart PA, Herrick RF, Feigley CE, and col. Study desing for assessing exposures of embalmers for a case-control study. Part1. Monitoring results. Appl Occup Environ Hyg 1992;7(8):532-40.

- [98] Angerer P, Marstaller H, Bahemann-Hoffmeister A, Rommelt H, Hoppe P, Kessel R. Alterations in lung function due to mixtures of organic solvents used in floor laying. *Int Arch Occup Environ Health* 1991;63(1):43-50.
- [99] Dupas D, Aguillo B, Brugère D, Giraudeau A, Riou A. Risques liés aux solvants des colles chez les poseurs de sols. *Arch Mal Prof* 2002;63:498-502.
- [100] Riala R, Riihimaki H. Solvent and formaldehyde exposure in parquet and carpet work. *Appl Occup Environ Hyg* 1991;6(4):301-8.
- [101] Fairfax R. Multiple solvent exposure on a construction site. *Appl Occup Environ Hyg* 1995;10(1):17-8.
- [102] Hansen MK, Larsen M, Cohr KH. Waterborne paints. A review of their chemistry and toxicology and the results of determinations made during their use. *Scand J Work Environ Health* 1987 Dec;13(6):473-85.
- [103] Garnier R, Rosenberg N, Puissant JM, Chauvet JP, Efthymiou ML. Tetrahydrofuran poisoning after occupational exposure. *Br J Ind Med* 1989 Sep;46(9):677-8.
- [104] Boust, C. Les alcools. INRS. ED 4225. 2004.
- [105] INRS. Fiches toxicologiques. 2011. <http://www.inrs.fr/accueil/header/actualites/fiche-toxicologique-300.html>.
- [106] Lecomte P. Ethanol de synthèse. *Techniques de l'ingénieur* 1994 Sep 10;(J 6 305):1-6.
- [107] SNPAA. Les industriels de l'alcool et du bioéthanol. 2011. <http://www.alcool-bioethanol.net/pages/marches/les-marches.php>.
- [108] Société française de chimie. Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux. 2011. <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>.
- [109] Office fédéral de la santé publique (OFSP), Suisse. Fiche d'information sur l'éthylèneglycol. 2007. [www.bag.admin.ch/themen/chemikalien/00228/03868/index.html?...](http://www.bag.admin.ch/themen/chemikalien/00228/03868/index.html?)
- [110] IARC monographs. Some fumigants, the herbicides 2,4-D and 2,4,5-T, chlorinated dibenzodioxins and miscellaneous industrial chemicals. IARC monographs on the evaluations of the carcinogenic risks to humans. 15. IARC. 1977.
- [111] IARC monographs. Overall evaluations of carcinogenicity : an updating of IARC manographs volumes 1-42. IARC monographs on the evaluations of the carcinogenic risks for humans. Supp 7. IARC. 1987.
- [112] IARC monographs. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. 71. IARC. 1999.
- [113] IARC monographs. Chemical agents and related occupations. A review of human carcinogens. IARC monographs on the evaluations of the carcinogenic risks to humans. 100F. IARC. 2012.
- [114] Courtois B, Cadou S. Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. INRS; 2012 Jul. Report No.: ED 984.
- [115] IARC monographs. Personal habits and indoor combustions. A review of human carcinogens. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 100 E. IARC. 2012.
- [116] Magnier R. Encyclopédie pratique du fabricant de vernis-laques-émaux-peintures. 1952.

- [117] Ministère de l'agriculture. La politique française de développement des biocarburants. 29-3-2006. <http://agriculture.gouv.fr/biocarburants-une-filiere-d-avenir>.
- [118] Marion L, Monin J. Intoxication aiguë à l'isopropanol [mémoire]. Lyon: Faculté de médecine; 2011.
- [119] Boust, C. Les cétones. INRS. ED 4221. 2004.
- [120] IARC monographs. Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. IARC monographs on the evaluations of the carcinogenic risks to humans. 101. IARC. 2013.
- [121] Boust, C. Les esters. INRS. ED 4227. 2004.
- [122] Boust, C. Les éthers. INRS. ED 4228. 2004.
- [123] Vincent R. Éthers de glycol. Matrice emplois-expositions. Cahier de notes documentaires 1996;(162):5-17.
- [124] IARC monographs. Cadmium, Nickel, some epoxides, miscellaneous industrial chemicals and general considerations on volatile anaesthetics. IARC monographs on the evaluations of carcinogenic risks to humans. 11. IARC. 1976.
- [125] Du Bouchet N, Larget Corsin L. Anesthésie. 1957. p. 333-45.

Éléments techniques sur l'exposition professionnelle à cinq solvants ou familles de solvants oxygénés aliphatiques

Présentation de matrices emplois-expositions :

- aux alcools ;
- aux cétones et esters ;
- à l'éthylène glycol ;
- au diéthyléther ;
- au tétrahydrofurane ;
- à au moins un de ces cinq solvants ou familles de solvants.

Ce guide présente les matrices emplois-expositions à cinq solvants ou familles de solvants oxygénés ainsi qu'à au moins une de ces cinq familles, développées par le Département santé travail (DST) de l'Institut de veille sanitaire (InVS) et l'Unité mixte de recherche épidémiologique et de surveillance en transport, travail et environnement (Umrestte).

Ces matrices permettent une vision d'ensemble de l'utilisation de ces solvants en France de 1950 à 2012. Pour tous les emplois considérés comme exposés en France, l'exposition est évaluée par périodes, selon des critères de probabilité, fréquence et intensité d'exposition, détaillés dans ce guide technique. Par ailleurs, ce guide fournit des éléments techniques sur l'utilisation de ces solvants ainsi que sur l'exposition professionnelle à ces produits en France durant la période considérée. La matrice globale, accompagnée d'un document synthétique de présentation, est consultable sur le portail spécifique Exp-Pro mis en place par l'InVS (www.expro.fr) dans plusieurs versions de nomenclatures nationales ou internationales de professions et de secteurs d'activité.

Mots clés : expositions professionnelles, solvants oxygénés, matrices emplois-expositions, alcools, cétones, esters, éther diéthylique, tétrahydrofurane, éthylène glycol

Technical data on occupational exposure to oxygenated solvents

Presentation of job-exposure matrices for:

- alcohols ;
- ketones and esters ;
- ethylene glycol ;
- diethyl ether ;
- tetrahydrofuran ;
- and for exposure to any of those solvents or family of solvents.

This guide presents job-exposure matrices for five oxygenated solvents or groups of solvents, and one matrix for exposure to any of them, that were developed by the Occupational Health Department of the French Institute for Public Health Surveillance (Institut de veille sanitaire, InVS), and the Umrestte (Epidemiological Research and Surveillance Unit in Transport, Occupation and Environment, UCBL, Lyon).

These matrices offer a comprehensive view of the use of these solvents in France, from 1950 to 2012. For all jobs considered as exposed in France, exposures are assessed for several periods in terms of probability, frequency and intensity, as defined in this guide.

In addition, this guide provides technical data on the use of these solvents and on occupational exposure to these products in France during the period of interest.

The matrix, together with a short presentation booklet, is available for consultation on the Internet portal from InVS, Exp-Pro (www.expro.fr) in several national or international classifications of occupations and industries.

Citation suggérée :

Dananché B, Févotte J, Pilorget C, El Yamani M, groupe de travail Matgéné. Éléments techniques sur l'exposition professionnelle à cinq solvants ou familles de solvants oxygénés aliphatiques. Présentation de matrices emplois-expositions : aux alcools, aux cétones et esters, à l'éthylène glycol, au diéthyléther, au tétrahydrofurane, à au moins un de ces cinq solvants ou familles de solvants. Saint-Maurice : Institut de veille sanitaire ; 2015. 45 p. Disponible à partir de l'URL : <http://www.invs.sante.fr>

INSTITUT DE VEILLE SANITAIRE

12 rue du Val d'Osne

94415 Saint-Maurice Cedex France

Tél. : 33 (0)1 41 79 67 00

Fax : 33 (0)1 41 79 67 67

www.invs.sante.fr

ISSN: 1956-5488

ISBN-NET: 979-10-289-0119-6

Réalisé par Service communication – InVS

Dépôt légal : juillet 2015