



HAL
open science

Risques toxiques professionnels liés à l'application des peintures à l'eau

Anne Jean-White

► **To cite this version:**

Anne Jean-White. Risques toxiques professionnels liés à l'application des peintures à l'eau. Médecine humaine et pathologie. 2000. dumas-00994841

HAL Id: dumas-00994841

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-00994841>

Submitted on 22 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



2^e exemplaire

**UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE**

Année 2000

N° D'ORDRE **5029**

**Risques toxiques professionnels
liés à l'application des peintures à l'eau**

THESE

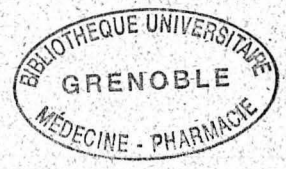
**PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DOCTORAT EN MEDECINE
DIPLOME D'ETAT**

JEAN-WHITE Anne
Née le 30 mai 1969 à Grenoble

Thèse soutenue publiquement le 24 mai 2000 à 18h30

Devant le jury composé de

- Monsieur le Professeur **J.M. MALLION** Président du jury
- Monsieur le Professeur **R. DE GAUDEMARIS**
- Monsieur le Professeur **C. PISON**
- Madame le Docteur **A. MAITRE**
- Monsieur le Docteur **A. PERDRIX**



UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE

Année 2000

N° D'ORDRE

5029

**Risques toxiques professionnels
liés à l'application des peintures à l'eau**

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DOCTORAT EN MEDECINE

DIPLOME D'ETAT

JEAN-WHITE Anne
Née le 30 mai 1969 à Grenoble

Thèse soutenue publiquement le 24 mai 2000 à 18h30

Devant le jury composé de

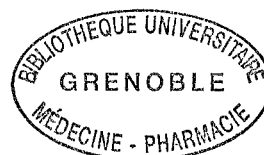
Monsieur le Professeur **J.M. MALLION** Président du jury

Monsieur le Professeur **R. DE GAUDEMARIS**

Monsieur le Professeur **C. PISON**

Madame le Docteur **A. MAITRE**

Monsieur le Docteur **A. PERDRIX**



UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE

Domaine de la Merci 38700 LA TRONCHE

Doyen de la Faculté
 Vice-Doyen
 Assesseurs

M. le Professeur J. L. DEBRU
 M. le Professeur J. P. CHIROSSEL
 M. le Professeur J. LEBEAU
 M. le Professeur J.P. ROMANET
 M. le Professeur B. SELE

PROFESSEURS DES UNIVERSITES - PRATICIENS HOSPITALIERS

| | | | | | |
|------------------|------------|---|-------------|--------------|--|
| AMBLARD | Pierre | Dermato. VénérologieA | HOMMEL | Marc | Neurologie. |
| MBROISE-THOMAS | Pierre | Parasitologie et Mycol. | HOSTEIN | Jean | Hépto-Gastro-Entérol. |
| BACHELOT | Ivan | Endocrinologie et Maladies Métaboliques | JOUK | Pierre-Simon | Biologie du Dévelop.. et de la reproduction. |
| BACONNIER | Pierre | Biostatistiques et Informatique Méd. | JUVIN | Robert | Rhumatologie |
| BARGE | Michel | Neurochirurgie | LAVIEILLE | Jean-Pierre | O.R.L. |
| BARRET | Luc | Médecine Légale | LE BAS | François | Biophys.et Trait. de l'Image. |
| BAUDAIN | Philippe | Radiologie et Imag. Méd. | LEBEAU | Jacques | Stomat. et Chirurgie Maxillo- Faciale |
| BEANI | J.-Claude | Dermatologie,Vénérologie | LEROUX | Dominique | Génétique |
| BENABID | Al.-Louis | Biophys. et Trait. de l'image | LETOUBLON | Christian | Chirurgie Générale |
| BENSA | J. Claude | Immunologie | LEVERVE | Xavier | Thérapeutique |
| BERNARD | Pierre | Gynéco et Obstétrique | LEVY | Patrick | Physiologie |
| BESSARD | Germain | Pharma. Fondamentale | LUNARDI | Joël | Biochimie et Bio. Molécu. |
| BLIN | Dominique | Chir. Thor.et Cardio Vascul. | MACHECOURT | Jacques | Cardio. et Maladie Vascul. |
| BOLLA | Michel | Radiothérapie | MAGNE | Jean-Luc | Chir. Vasculaire |
| BOST | Michel | Pédiatrie | MALLION | J. Michel | Méd.du Trav. et Risques Prof. |
| BOUCHARLAT | Jacques | Pédo Psychiatrie | MASSOT | Christian | Médecine Interne |
| BOUGEROL | Thierry | Psychiatrie d'adultes | MERLOZ | Philippe | Chir. Ortho. et Traumatol. |
| BRAMBILLA | Christian | Pneumologie | MOREL | Françoise | Bioch. et Biol. Moléculaire |
| BRAMBILLA | Elisabeth | Anatomie et Cyto. Pathol. | MICOUD | Max | Maladies Infect. et Trop. |
| BRICHON | P.Yves | Chir. Thor. et Cardio.Vasc. | MOUILLON | Michel | Ophtalmologie |
| CARPENTIER | Françoise | Thérapeutique | MOUSSEAU | Mireille | Cancérologie |
| CARPENTIER | Patrick | Méd.Interne | MOUTET | François | Chir. Plast.Reconst. et Esth. |
| CESBRON | Jean-Yves | Immunologie | PASQUIER | Basile | Anat. et Cyto.Patho |
| CHAMBAZ | Edmond | Biologie Cellulaire | PASSAGIA | J.-Guy | Anatomie. |
| CHARACHON | Robert | O.R.L. | PAYEN de LA | | |
| CHIROSSEL | J. Paul | Anatomie | GARANDERIE | J. François | Anesthésiologie |
| CINQUIN | Philippe | Biostatistique et Inf. Méd. | PELLAT | Jacques | Neurologie |
| COLOMB | Maurice | Immunologie | PHELIP | Xavier | Rhumatologie |
| CORDONNIER | Daniel | Néphrologie | PISON | Christophe | Pneumologie |
| COULOMB | Max | Radiologie et Imagerie Méd. | POLACK | Benoît | Hématologie |
| CROUZET | Guy | Radiologie et Imagerie Méd. | POLLAK | Pierre | Neurologie |
| DEBRU | Jean-Luc | Médecine Interne | PONS | Jean-Claude | Gynécologie et Obstétrique |
| DE GAUDEMARIS | Régis | Méd. du Trav. et des risques professionnels. | RAMBAUD | Pierre | Pédiatrie |
| DEMONGEOT | Jacques | Biostatistique et Inf. Méd | RAMBEAUD | J. Jacques | Urologie |
| DESCOTES | Jean-Luc | Urologie | RAPHAEL | Bernard | Stomato. et Chirurgie Maxillo-faciale |
| DUPRE | Alain | Chirurgie Générale | REYT | Emile | O.R.L. |
| DYON | J.François | Chirurgie Infantile | ROMANET | J. Paul | Ophtalmologie |
| FAGRET | Daniel | Bioph et Trait. Image | SARAGAGLIA | Dominique | Chir. Orthopédique et Traumatologique |
| FAURE | Claude | Anatomie | SCHAERER | René | Cancérologie |
| FAVROT | Marie C. | Cancerologie CLB Lyon | SEIGNEURIN | Daniel | Histo.embryo.cytogénét. Reproduction |
| FEUERSTEIN | Claude | Physiologie | SEIGNEURIN | J. Marie | Bactério-Viro - Hygiène. |
| FOURNET | Jacques | Hépto-Gastro-Entéro. | SELE | Bernard | Biologie du Développement et de la Reproduction |
| FRANCOIS | Alain | Médecine. Interne | SOTTO | J. Jacques | Hématologie et Transfusion |
| FRANCOIS | Patrice | Épidém., Écon. de la Sant. et Prévention. | STAHL | J. Paul | Maladies Infect. et Trop. |
| GARNIER | Philippe | Pédiatrie | VANZETTO | Gérald | Clin./Urgences Cardio. |
| GIRARDET | Pierre | Anesthé. et Réa. Chir. | VIALTEL | Paul | Néphrologie |
| GOULLIER-FLEURET | Andrée | Parasitologie et Mycologie | VROUSOS | Constantin | Radiothérapie |
| GUIDICELLI | Henri | Chirurgie Vasculaire | VUILLEZ | J.-Philippe | Biophys./Méd. Nucléaire |
| GUIGNIER | Michel | Réanimation Médicale | ZARSKI | J.Pierre | Hépto-Gastro-Entérol. |
| HADJIAN | A.-Jean | Biochimie et biol.Mol | | | |
| HALIMI | Serge | Nutrition | | | |

Je remercie

*Monsieur le Professeur Mallion,
pour avoir accepté d'être le président du jury de cette thèse,*

*Monsieur le Professeur De Gaudemaris
et Monsieur le Professeur Pison,
pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse,*

*Madame le Docteur Maitre,
pour son encadrement scientifique et son accompagnement tout
au long de l'élaboration ce travail,*

*Monsieur le Docteur Perdrix,
pour ses conseils et l'attention qu'il a bien voulu porter à mon
travail,*

Toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser ce travail.

*Je remercie également tous les professionnels et médecins du travail
qui ont accepté de faire partie du réseau, ils ont permis la réalisation
du projet de toxicovigilance.*

*A mes parents
pour leur accompagnement durant toutes mes études,*

*A Camille et Scott
Don et Beverly,*

*A Mylène, Céline, et tous ceux qui m'ont apporté
soutien et amitié depuis mars 1998,*

*Au Dr Chapotat
pour sa rigueur et sa déontologie.*

| | |
|--|-----------|
| I - INTRODUCTION | 3 |
| II - GÉNÉRALITÉS SUR LES PEINTURES À L'EAU | 4 |
| II.1 - Evolution des peintures | 4 |
| II.2 - Définitions | 5 |
| II.3 - Réglementation..... | 6 |
| II.4 - Familles de composants des peintures à l'eau | 8 |
| II.5 - Classification | 11 |
| II.6 - Avantages et inconvénients des peintures à l'eau..... | 12 |
| II.6.1 - Problèmes techniques des peintures à l'eau | 12 |
| II.6.2 - Avantages des peintures en phase aqueuse | 12 |
| III - COMPOSITION DES PEINTURES À L'EAU | 14 |
| III.1 - Objectifs | 14 |
| III.2 - Matériel et méthodes | 14 |
| III.2.1 - Constitution du réseau de professionnels | 14 |
| III.2.2 - Collecte des fiches de composition des peintures | 15 |
| III.3 - Résultats | 16 |
| III.3.1 - Le réseau de professionnels..... | 16 |
| III.3.2 - Les fiches techniques (FT)..... | 16 |
| III.3.3 - Les fiches de données de sécurité (FDS)..... | 16 |
| III.3.4 - Les fiches de compositions des peintures à l'eau..... | 19 |
| III.4 - Discussion..... | 27 |
| III.4.1 - Le réseau de professionnels..... | 27 |
| III.4.2 - Critique des fiches techniques et des FDS | 28 |
| III.4.3 - Difficulté d'accès aux compositions | 30 |
| III.4.4 - Critique des données de la littérature | 31 |

| | |
|--|-----------|
| IV - TOXICITÉ DES PEINTURES À L'EAU | 41 |
| IV.1 - Facteurs déterminant la toxicité des peintures | 41 |
| IV.2 - Toxicité des composés retrouvés dans l'étude | 42 |
| IV.2.1 - Résines | 42 |
| IV.2.2 - Solvants | 43 |
| IV.2.3 - Pigments | 51 |
| IV.2.4 - Charges | 52 |
| IV.2.5 - Additifs | 53 |
| IV.3 - Synthèse par organe et données de la littérature | 63 |
| IV.3.1 - Appareil respiratoire | 63 |
| IV.3.2 - peau | 73 |
| IV.3.3 - Hématotoxicité, cancérogénèse, tératogénèse | 75 |
| IV.3.4 - Oeil | 75 |
| IV.3.5 - Divers | 76 |
| V - PRÉVENTION COLLECTIVE ET INDIVIDUELLE | 77 |
| V.1 - utilisation des peintures à l'eau par les peintres suivis par la Caisse de Maladie et de Retraite (CMR) des Alpes | 77 |
| V.1.1 - Présentation de l'étude | 77 |
| V.1.2 - Résultats | 78 |
| V.1.3 - Discussion | 79 |
| V.2 - Prévention technique | 80 |
| V.2.1 - Suppression des produits les plus toxiques | 80 |
| V.2.2 - Travaux de préparation de surface : le cas du décapage | 80 |
| V.3 - Propositions lors de l'utilisation des peintures à l'eau | 82 |
| V.3.1 - Prévention technique collective | 82 |
| V.3.2 - Protection individuelle | 82 |
| V.3.3 - Formation/information | 83 |
| V.4 - Surveillance des salariés | 84 |
| CONCLUSIONS | 85 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 87 |
| ANNEXES | 93 |

I - Introduction

La peinture est un mélange complexe de produits chimiques utilisée dans de nombreux secteurs d'activités. Ses multiples composants peuvent être autant de sources d'affections pour l'organisme.

L'évolution des peintures solvantées vers les peintures dites « à l'eau » ou peintures en phase aqueuse ne veut pas dire substitution totale du solvant par de l'eau. La peinture à l'eau utilisée dans le bâtiment est un exemple de peinture particulièrement complexe et contient notamment des solvants, afin de satisfaire aux exigences techniques requises dans ce domaine (par exemple l'imperméabilité, la résistance aux intempéries et au vieillissement, l'adhérence, parfois des qualités ignifuges, etc...).

Actuellement des interrogations persistent. Les risques ont-ils été répertoriés et mis à jour avec l'évolution des peintures ? La législation actuelle et l'information des utilisateurs sont-elles adaptées et suffisantes ?

Ces questions sont d'actualité car plusieurs auteurs ont constaté des troubles, notamment cutanés et respiratoires, parmi les peintres manipulant uniquement des peintures à l'eau.

L'objectif de ce travail est dans une première partie de connaître la composition des peintures en phase aqueuse, dans une deuxième partie d'étudier la toxicité intrinsèque de chaque famille de produits (effets expérimentaux chez l'animal, et chez l'homme) et de compléter nos résultats par les données de la littérature actuelle.

En fonction des éléments retenus, nous proposerons des mesures concrètes, tant sur le plan de la surveillance médicale des peintres que de la prévention technique.

II - Généralités sur les peintures à l'eau

II.1 - Evolution des peintures

Plus de 50% des peintures sont utilisées pour le revêtement de surfaces dans le bâtiment et par le grand public. De nombreux secteurs industriels les utilisent également : l'électroménager, les engins agricoles et de travaux publics, l'industrie du bois et l'industrie automobile.

Auparavant, on distinguait classiquement deux types de peintures dans le bâtiment : d'une part celles pour les professionnels, et d'autre part celles pour le grand public à usage privé. Cette distinction tend aujourd'hui à disparaître, car le professionnel évolue vers des produits faciles à mettre en œuvre alors que le grand public souhaite accéder à des produits plus techniques (1).

La composition et donc la toxicité des peintures ont grandement évolué au cours du temps. Ainsi au début du siècle, l'arsenic était utilisé comme pigment des peintures et des tapisseries, provoquant des intoxications systémiques. Avant la deuxième guerre mondiale, la térébenthine fût employée comme solvant dans les peintures du bâtiment, mais la survenue de troubles rénaux et d'allergies de contact la firent remplacer par des solvants organiques de type white-spirit, méthyl-éthyl-cétone (MEC), acétate d'éthyle, butanol etc... Ces substances étant très volatiles, l'exposition des peintres aux solvants pendant l'application de ces peintures est importante (2).

Dans les pays scandinaves, les peintures à l'eau ont été introduites depuis de nombreuses années et constituent actuellement plus de 90% du marché dans le bâtiment (3). En France, la production des peintures à l'eau s'est développée à partir des années 1970. Ces peintures, considérées comme non toxiques et plus écologiques que les peintures solvantées, constituent une voie d'avenir (économie des matières premières, d'actualité à l'époque des chocs pétroliers successifs). Cependant leur développement a été beaucoup plus lent en France qu'en Europe du Nord : elles occupaient 37% du marché en 1975 et 56% en 1984, avec comme conséquence une diminution de 16% de la consommation des solvants par tonne de peinture (4).

Largement utilisées dans le bâtiment, elles sont progressivement introduites dans de nombreux secteurs industriels, tels que les meubles, l'automobile, le revêtement d'acier et d'aluminium, l'électroménager (4). (Voir en *annexe 1* l'exemple de la SNCF (5)).

L'utilisation des peintures dites « à l'eau » a pris ces dernières années un large essor, car elles sont considérées comme aussi performantes que les peintures « classiques » solvantées dans le domaine de la décoration intérieure, plus faciles d'emploi et d'entretien, et beaucoup moins toxiques, voire pour certains totalement inoffensives. Cette dernière notion est souvent entretenue par les revendeurs et les fabricants, qui pour la plupart, au travers des fiches techniques ou des services consommateurs, déclinent tout risque nocif pour la santé pouvant être lié à l'utilisation de ce type de peinture.

II.2 – Définitions (6)

Les peintures sont des préparations fluides (liquides, pâteuses ou pulvérulentes) qui peuvent s'étaler en couche mince sur toutes sortes de matériaux (*subjectiles*) pour former après séchage un revêtement mince (*film ou feuil*) adhérent et résistant, jouant un rôle protecteur et/ou décoratif.

Les enduits sont des dispersions pâteuses qui contiennent peu de solvants et qui sont appliqués avant les peintures de finition pour corriger l'état de surface du subjectile.

Les laques sont des revêtements qui séchent rapidement par évaporation et qui contiennent donc des solvants très volatils.

Les vernis sont de la même famille que les peintures, mais ne contiennent pas de pigments ou de charges. Le feuil est donc translucide et brillant.

Les peintures contiennent de nombreux produits chimiques (10 en moyenne) classés selon leur fonction : les liants ou résines, les solvants, les pigments, les charges et les additifs.

Le feuil contient le liant (résistance), les pigments et les charges (couleur + opacité) et les additifs. Par contre les solvants, introduits pour augmenter la fluidité de la peinture et véhiculer les différents composants sur le subjectile, disparaissent pendant le séchage.

Les peintures en phase aqueuse (ou peintures dites « à l'eau ») contiennent un mélange d'eau et de solvants (au minimum 80% d'eau dans cette partie liquide). Selon son mode de fabrication, ce mélange est appelé une peinture hydrodiluable ou peinture hydrosoluble :

- **Peinture hydrodiluable (ou peinture émulsion)** : lors de sa fabrication, les pigments et charges sont préalablement dispersés sous forte agitation, dans un minimum d'eau en présence d'additifs tels que les agents de dispersion et d'épaississement. Après transfert de la pâte obtenue dans une cuve, le liant en émulsion est incorporé, sous faible agitation, aux autres constituants de la peinture. Elles sont largement utilisées dans le bâtiment pour différentes surfaces comme les sols, murs, plafonds, façades.
- **Peinture hydrosoluble** : les pigments et charges sont dispersés dans un broyeur, en présence d'une faible quantité de liant (préalablement neutralisé et mis en solution dans le mélange eau plus cosolvants). Lorsque la dispersion est suffisante, le produit obtenu est transféré dans une cuve où le reste du liant est incorporé sous agitation avec les autres constituants de la formulation. Elles sont principalement employées dans l'industrie : préparation au trempé, flow-coating, oil-coating, pulvérisation pneumatique ou électrostatique, électrodéposition.

Une solution est un mélange homogène (ne formant qu'une seule phase) de deux ou plusieurs sortes de molécules.

Une dispersion définit l'état d'une solution colloïdale, en suspension dans un milieu où elle est insoluble.

Une émulsion est un milieu hétérogène constitué par la dispersion, à l'état de particules très fines, d'un liquide dans un autre liquide en phase continue (7).

Dans le bâtiment, on utilise surtout la peinture à l'eau **hydrodiluable**, sur les différentes surfaces comme sols, murs, plafonds, façades. Selon le directeur des affaires techniques et réglementaires de la FIPEC (Fédération des industries des Peintures, Encres, Couleurs, Colles et Adhésifs) : **le rouleau ou le pinceau constituent 95% des modalités d'application** (8).

II.3 - Réglementation

En raison d'une réglementation de plus en plus stricte, les fabricants ont dû développer de nouvelles générations de peintures, en centrant leurs recherches sur le problème des rejets des émissions de composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère et pollution des sols par les déchets, afin de produire des peintures avec des teneurs en solvants très réduites : peintures poudres, peintures à taux élevé d'extrait sec et bien sûr peintures à l'eau.

A partir des années 1960-70, de nombreux textes de lois se sont succédés. Ils concernent les substances et préparations dangereuses, et plus récemment la protection de l'environnement : protection de la couche d'ozone, diminution de l'effet de serre, réduction de polluants type COV détruisant la troposphère. Un certain nombre de textes concernant les substances chimiques s'appliquent aux peintures (9).

- Directive 67/548/CEE du 27/07/ 1967 concernant l'information sur les risques chimiques.
- Convention de Genève du 24/06/74 sur les agents cancérigènes.
- Articles L231-56 et L231-7 du code du travail et arrêtés du 11/07/77, du 10/10/83, du 01/08/91 relatifs aux substances dangereuses.
- Arrêté du 21/02/90 définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses, modifié en dernier lieu par l'arrêté du 05/05/1995.

La réglementation en matière d'environnement s'est développée dès 1985, avec le premier programme national de lutte contre la pollution photochimique (10) accompagné :

- d'un arrêté ministériel relatif aux stockages d'hydrocarbures,
- de trois instructions techniques relatives, au prélaquage à l'impression et à l'imprimerie et à l'application de peinture dans la construction automobile,
- d'une convention Ministère/FIPEC (Fédération des Industries des Encres et Couleurs) sur les peintures.

Une stratégie européenne a été mise en place à partir de 1991 avec :

- le protocole de Genève sur les COV, de novembre 1991, à la convention CEE/NU, sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance,
- le protocole de Montréal de 87, révisé pour aboutir en 92 à un règlement visant la protection de l'environnement. Protocole concernant la substitution des solvants chlorés (11).
- la directive européenne version octobre 93, visant la réduction d'émission des solvants.
- la directive communautaire du 21 septembre 1992 concernant la pollution de l'air par l'ozone,
- la directive communautaire du 20 décembre 1994 relative aux émissions de COV résultant du stockage et de la distribution de l'essence,
- la proposition de directive communautaire relative à l'utilisation de solvants dans l'atmosphère,
- la reconduction et l'étendue en mai 1995 de la taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique.

Plusieurs dispositions législatives et réglementaires ont été prises depuis septembre 1996 :

- la directive communautaire du 27 septembre 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant,
- la loi du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie,
- la ratification, le 12 juin 1997 par la France, du protocole COV et son entrée en vigueur le 29 septembre 1997 : la France s'est engagée à réduire de 30% les émissions de COV entre 1998 et 1999.
- la position commune du 16 juin 1997 du Conseil des ministres européens de l'environnement, sur la proposition de directive COV/solvants,
- le relèvement fin 1997 du taux de la taxe parafiscale applicable aux COV et aux NOx.

En ce qui concerne l'utilisation de solvants dans l'industrie, l'objectif européen proposé a été de réduire de 57% des émissions de COV entre 1990 et 2010, ce qui concerne environ 20 secteurs industriels, petites et grosses entreprises. Le schéma de réduction inclut un changement de procédé, ainsi que l'utilisation de produits contenant moins de solvants. Pour répondre à ces besoins, les technologies des peintures développées peuvent être :

- les peintures à haut extrait sec
- les peintures en poudre
- les peintures à l'eau.

L'usage des peintures à l'eau est donc amené à poursuivre son développement.

II.4 – Familles de composants des peintures à l'eau

Les peintures sont des produits techniques dont la composition est variable et en constante évolution. Elles sont constituées d'un mélange de 10 à 15 produits différents, regroupés selon leur fonctionnalité :

- **La résine (ou liant) :** c'est le constituant essentiel d'une peinture, aussi bien sur le plan quantitatif (composant majoritaire) que qualitatif. Elle conditionne les caractéristiques de la peinture, assure son adhérence au support et le lien entre les différents composants. C'est la partie non volatile des vernis, peintures et préparations assimilées. Il s'agit de substances organiques, solides ou semi-fluides, qui sont en général insolubles dans l'eau et solubles sous certaines conditions dans de nombreux solvants organiques.

- **Les solvants** sont utilisés pour pouvoir appliquer la peinture et ils s'évaporent pendant la phase de séchage. Dans les peintures, de nombreux solvants organiques de points d'ébullition différents sont introduits afin d'assurer une qualité parfaite au film terminal.
 - ☞ Dans les peintures hydrosolubles, ils sont nommés **cosolvants** et sont en général plus volatils que ceux employés pour les hydrodiluable. Ils facilitent l'introduction des amines de neutralisation, diminuent la viscosité et améliorent les propriétés rhéologiques de la peinture. Ils permettent de réguler la vitesse du processus de séchage et donnent une bonne formation du film, en évitant son durcissement avant évaporation de l'eau. Les peintures peuvent contenir jusqu'à 25% de solvants organiques, mais l'évolution des résines hydrosolubles permet de réduire actuellement ces taux à moins de 5%.
 - ☞ Dans les peintures hydrodiluable, les solvants sont nommés **agents de coalescence**, car ils ne s'évaporent pas totalement pendant le processus de séchage, mais s'intègrent partiellement au film lui-même. Leur rôle est d'abaisser la température de formation du film plutôt que de servir de vecteur aux autres constituants. Dans ce type de peinture, ils ne représentent que 2 à 5% du poids de la peinture.
- **Les pigments** sont des substances généralement en poudre fine à l'état sec, insolubles dans les milieux de suspension usuels. Ils sont utilisés en raison de certaines de leurs caractéristiques, essentiellement de leur pouvoir colorant. Ils vont donner l'opacité et la couleur et ainsi masquer le support. Les pigments retrouvés dans les peintures à l'eau sont de même nature que ceux des peintures solvantées. Ils peuvent être d'origine minérale ou organique.
- **Les charges** sont des substances d'origine naturelle, insolubles dans les milieux de suspension et fréquemment incorporées dans les peintures. Elles sont essentiellement ajoutées pour abaisser leur prix de revient, mais peuvent également lui attribuer des propriétés nouvelles : isolation sonore, électrique, ignifugeante, antidérapante, aspect brillant ou mat, qualités rhéologiques (viscosité). Les charges retrouvées dans les peintures à l'eau sont de même nature que celles des peintures solvantées.
- **Les additifs** sont incorporés soit pour améliorer les conditions de fabrication et/ou de conservation et/ou d'application, soit pour apporter certaines propriétés spécifiques à la



peinture. Ces composés, de nature très variée, sont importants sur le plan qualitatif mais sont toujours incorporés à faible dose. Les plus fréquents sont les suivants :

- Les biocides : conservateurs ajoutés pour limiter la prolifération microbienne pendant la production ou le stockage de la peinture.
- Les amines de neutralisation : augmentent la solubilité dans l'eau des liants pour les peintures hydrosolubles et améliorent la stabilité des peintures hydrodiluable.
- Les catalyseurs : initient les réactions chimiques de polymérisation des peintures sans subir de modifications.
- Les plastifiants : apportent au film des qualités de souplesse.
- Les stabilisants : renforcent la stabilité des peintures dans le temps contre diverses agressions comme la lumière, les variations de température ou les intempéries.
- Les agents anti-mousse : limitent la formation de « mousses intempêtes ».
- Les agents anti-peau : ajoutés aux peintures séchant par oxydation à l'air, ils évitent la formation d'une pellicule sèche en surface une fois le pot ouvert. Ils agissent en bloquant l'action des siccatifs pour que la réaction ne se fasse pas dans le pot de peinture. Lorsque la peinture est appliquée, ce produit s'évapore du film et permet de débloquent les siccatifs.
- Les agents anti-sédimentation : évitent la déposition des pigments.
- Les agents dispersants : facilitent la dispersion des charges et pigments, au cours de la fabrication.
- Les agents épaississants : augmentent la consistance des produits. Ils aident à la dispersion des pigments et favorisent la stabilité de la peinture lors de son stockage.
- Les agents mouillants ou agents d'étalement : abaissent la tension interfaciale entre phase solide et phase liquide et facilitent le mouillage du support.
- Les agents de rhéologie facilitent l'application de la peinture et évitent les coulures.
- Les agents antirouille luttent contre la corrosion pour les subjectiles métalliques.

II.5 – Classification

Les peintures sont définies dans la norme AFNOR NFT 36 005. Leur classement, basé sur la nature du liant principal, se retrouve sur les étiquettes et sur les fiches techniques des produits commerciaux. Cette classification peut être résumée de la façon suivante :

| Famille | Désignation |
|---------|---|
| I | <u>Peintures et vernis</u> |
| II | <u>Revêtements plastiques épais</u> a) vinyliques b) acryliques 1 - phase solvant 2 - phase aqueuse |
| III | <u>Enduits intérieurs de peintures</u> 1 - phase solvant 2 - phase aqueuse |
| IV | <u>Mastics et autres enduits</u> |
| V | <u>Produits bitumeux</u> |

Tableau II.1 : classification générale

Dans la famille I, les peintures et vernis sont classés de la façon suivante :

| Classe | Sous-famille |
|--------|---|
| CI 1 | Peintures à l'eau |
| CI 2 | Peintures aux huiles et vernis gras |
| CI 3 | Semi-produits broyés pour peintures |
| CI 4 | Alkydes (glycérophthaliques) |
| CI 5 | Cellulosiques |
| CI 6 | Polyesters et polyethers a) polyuréthannes b) époxydiques c) polyesters saturés d) polyesters insaturés |
| CI 7 | Vinyliques, acryliques a) vinyliques b) acryliques 1 - phase solvant 2 - phase aqueuse |
| CI 8 | Elastomères |
| CI 9 | Résines à base de produits bitumeux |
| CI 10 | Autres liants |

Tableau II.2 : classification peintures et vernis

Ainsi une peinture acrylique en phase aqueuse sera classée 7b2.

II.6 – Avantages et inconvénients des peintures à l'eau

II.6.1 - Problèmes techniques des peintures à l'eau (4)

Les problèmes les plus importants sont les suivants :

- Nécessité d'un support bien dégraissé du fait d'un pouvoir mouillant plus faible par rapport aux peintures en phase solvant. Un lavage des fonds gras s'impose avant l'application de la peinture pour que l'adhérence soit bonne. L'utilisation de solvants est bien sûr à proscrire.
- Stabilité limitée dans le temps des résines au contact de l'eau.
- Pouvoir anti-corrosion plus faible, rendant plus souvent nécessaire l'utilisation d'acier inoxydable.
- Nécessité de contrôler l'hygrométrie et la température pour obtenir une bonne qualité du feuil (température ambiante $> +8^{\circ}\text{C}$, hygrométrie relative $< 60\%$). Temps de séchage très variable en fonction de ces deux paramètres.
- Evaporation lente de l'eau créant des problèmes de rhéologie quant au contrôle des coulures et de la tension du feuil.
- Taux d'extrait sec plus faible que celui des peintures en phase solvant (40 à 50% contre 60%), d'où un nombre de couches et un coût matière plus élevé au m^2 appliqué.

II.6.2 - Avantages des peintures en phase aqueuse (4)

- Risque d'inflammabilité moindre que pour les peintures solvantées.
- Emission réduite de solvants, donc diminution de l'odeur, des risques toxiques professionnels et des émissions environnementales de COV.
- Nettoyage du matériel et des mains à l'eau, éliminant le problème de l'absorption cutanée des solvants et le port de gants.
- Stockage plus facile.
- Utilisation du même matériel (inox ou plastique) qu'avec les peintures solvantées.
- Rapidité de mise en œuvre compensant ainsi le plus grand nombre de couches à passer.
- Disponibilité rapide des locaux du fait de l'absence d'odeur et de la rapidité de séchage.
- Décollements moins fréquents des peintures, car le film est plus souple et mieux adapté aux variations dimensionnelles des supports.
- Compatibilité avec les anciennes glycérophtaliques.

- Stabilité dans le temps, absence de jaunissement, bonne tenue du brillant, résistance aux chocs, lessivabilité (12).

A titre d'exemple, citons les alkydes en phase aqueuse qui sont actuellement à l'étude pour remplacer les laques alkydes décoratives conventionnelles solvantées. En ce qui concerne le décapage, l'eau offre une alternative aux solvants utilisés pour le décapage chimique.

III – Composition des peintures à l'eau

III.1 – Objectifs

L'objectif de cette étape est d'étudier la composition des peintures à l'eau afin de définir ultérieurement les risques toxiques pour les professionnels mais aussi pour le grand public au moment de leur mise en œuvre.

Cette étape est soutenue par le réseau régional de toxicovigilance Rhône-Alpes Auvergne.

III.2 - Matériel et méthodes

III.2.1 – Constitution du réseau de professionnels

La première phase du projet est de constituer un réseau de professionnels impliqués dans la fabrication ou l'utilisation des peintures à l'eau et intéressés par la connaissance et la prévention de leur toxicité.

Pour ce faire, un appel à participation au projet est lancé au niveau national à partir de novembre 1998. Une présentation du projet est réalisée à travers des communications orales ou écrites dans la littérature scientifique. Des contacts directs auprès de certains acteurs privilégiés sont également pris :

- *Communications orales :*

- Société française de médecine du travail, Paris, octobre 1998
- Société Dauphiné-Savoie de médecine du travail, Grenoble, novembre 1998
- Journées Franco-Suisses de médecine du Travail, Aix Les Bains, juin 1999

- *Communications écrites :*

- Bulletin des échos d'Infos Risques, destiné aux médecins du travail de la région Rhône-Alpes
- Document pour le Médecin du Travail, n°76 du 4^{ème} trimestre 1998
- Site internet de médecine du travail d'Alsace

• *Contacts directs :*

- Réseau national des consultations de pathologie professionnelle
- Centre anti-Poisons de Lyon et de Lille
- Médecins inspecteurs du travail de l'Isère
- Médecins du BTP de la région grenobloise
- Médecins du travail des usines de fabrication de peinture de la région
- Caisse Primaire d'Assurance Maladie (CRAM) de Rhône-Alpes et de Nord-Picardie
- Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) de Nancy
- Direction des affaires techniques et réglementaires de la FIPEC (Fédération des industries des Peintures, Encres, Couleurs, Colles et Adhésifs) et direction de recherche de la CERIPEC (Centre d'Etudes et de Recherches des Industries des Peintures Encres et Codex)
- Direction de l'IREF (Institut National de Recherche et d'Etude de la Finition)
- Direction de recherche du Syndicat des Applicateurs (Union Nationale Peinture Vitrerie et Finition)
- Centre de formation professionnel des peintres (Greta Sud)
- Maison de l'architecture
- Chambre de commerce du syndicat des peintres
- Entreprises françaises de fabrication de peinture
- Magasins de distribution de produits pour le bâtiment
- Artisans peintres vus en consultation de pathologies professionnelles

III.2.2 – Collecte des fiches de composition des peintures

Un projet détaillé est envoyé à tous les professionnels répondant à l'appel à participation, ou étant intéressés après contact direct. En soulignant le respect de la confidentialité des informations transmises, ce document sollicite l'ensemble des acteurs pour qu'ils nous adressent les fiches techniques, les fiches de données de sécurité (FDS) et les fiches de compositions des peintures qui sont en leur possession.

Après réception, les fiches concernant les peintures en phase solvant sont éliminées. Les fiches des peintures aqueuses sont classées selon plusieurs critères : nom du professionnel du réseau, nom du fabricant de la peinture, et type de peinture.

Les constituants des peintures sont saisis sur un tableur Excel et classés par fonction : liants, solvants, pigments, charges, additifs.

L'analyse de ces données est faite jusqu'à fin 1999 en fonction du type de peinture : peintures façades, peintures automobiles, peintures anticorrosion...

La recherche de la toxicité des composants est basée sur la bibliographie (Lawerys, EMC, fiches toxicologiques INRS, revues de médecine du travail...) et se poursuit sur banques de données informatiques, pour les composés rares ne figurant pas sur les manuels classiques.

III.3 – Résultats

III.3.1 – Le réseau de professionnels

En plus de l'ensemble des acteurs contactés directement, 73 médecins du travail d'entreprise sont intéressés par le projet et ont reçu le texte détaillé de l'étude.

22 personnes nous ont renvoyé des fiches de données de sécurité ou des fiches techniques et seulement 12 personnes (9 médecins d'entreprise et 3 industriels) nous ont adressé des fiches de composition des produits.

III.3.2 – Les fiches techniques (FT)

Dans notre étude, 220 fiches techniques nous ont été envoyées. Comme elles ne relèvent pas du secret industriel, il est très facile d'en obtenir d'autres chez des vendeurs ou revendeurs de peintures.

III.3.3 – Les fiches de données de sécurité (FDS)

Dans notre étude, 270 fiches de données de sécurité nous ont été adressées par 22 personnes : médecins (d'entreprises, de consultation de pathologie professionnelle, de centre anti-poisons) et acteurs d'entreprise.

Seules une quarantaine de FDS (15%) contiennent le nom de certains produits chimiques dans la rubrique identification des dangers, et comportent plusieurs phases de risque.

Les produits notifiés sont les suivants :

Solvants :

Ethers de Glycol : 15% butyldiglycol

2.5-10% butyl glycol

< 4% butyl glycol

<2.5% butoxyéthanol

1% butoxyéthanol

< 2.5% butoxyethoxyéthanol

< 2.5% diethylene glycol mono ethyl ether (DEGMEE)

< 2.5% propylène glycol

Alcools : < 2% butanol

< 2.5% éthanol

< 2.5% isopropanol

2.5-10% butanol

HC aliphatiques et aromatiques : < 2.5% hydrocarbures (HC) aliphatiques

< 2.5% solvants naphta

< 2.5% essence de thérébentine

< 0.15% 1,3,5-triméthylbenzène

3% xylène

Autres : < 1.3% N-méthyl 3-pyrrolidone

< 2.5% cyclohexanone

Charges : 2.5-10% sulfate de baryum

10-25% talc + magnésium silicate

Amines : < 2.5% di méthyl éthanolamine (DMAE)

< 0.2% 2-amino 2-méthyl propanol

< 0.1% ammoniac

Biocides : <0.2% sels d'isothiazolones

< 2.5% paraformaldéhyde

< 2.5% chlorure de benzalkonium

Additifs divers : < 2.5% acide bromoacétique

< 2.5% nitrite de sodium

Les phrases de risque notifiées dans les FDS correspondent à des critères de classification contenus parmi les 15 catégories de danger définies à l'article 231-51 du Code du travail (13).

Les phases de risques retrouvées dans les FDS en notre possession sont :

R10 = inflammable : substance dont le point éclair (PE) se situe entre 21°C et 55°C).

Pas de symbole ni d'identification de danger.

R20 = nocif par inhalation : substance dont la concentration létale 50 (CL 50) chez le rat se situe entre 1 et 5mg/l/4h pour aérosols ou particules, et entre 2 et 20 mg/l/4h pour les gaz et vapeurs. Symbole et identification de danger : Xn (nocif).

R 21 = nocif par contact avec la peau : substance dont la dose létale 50 (DL 50) chez le rat ou le lapin se situe entre 400 et 2000 mg/kg. Symbole et identification de danger : Xn (nocif).

R22 = nocif en cas d'ingestion : substance dont la DL 50 chez le rat se situe entre 200 et 2000 mg/kg. Symbole et identification de danger : Xn (nocif).

R36 = irritant pour les yeux : expérimentation animale et observations pratiques chez l'homme. Symbole et identification de danger : Xi (irritant).

R37 = irritant pour les voies respiratoires : provoquent une irritation grave du système respiratoire sur la base d'observations pratiques chez l'homme. Symbole et identification de danger : Xi (irritant).

R38 = irritant pour la peau : expérimentation animale (lapin) et observations pratiques chez l'homme. Symbole et identification de danger : Xi (irritant).

III.3.4 – Les fiches de compositions des peintures à l'eau

Ces fiches se trouvent sous la responsabilité de l'entreprise qui produit la peinture et sont parfois déposées à l'INRS.

Le médecin du travail a énormément de difficultés pour obtenir de la part du fabricant ces fiches de compositions. Dans notre étude, seuls 9 médecins du travail ont pu les obtenir. Nous disposons actuellement de 70 fiches de composition de peintures à l'eau et de 15 fiches de composition de produits commerciaux entrant dans la fabrication des peintures à l'eau.

Le contenu de ces fiches est variable d'une marque à l'autre : certains indiquent l'ensemble des composés avec des pourcentages précis, d'autres donnent des fourchettes de valeurs (exemple : 2.5-10%) et regroupent les composés par fonction.

Parmi ces 70 compositions de 14 marques différentes, nous répertorions:

| Type de peintures | Nombre de marques | Nombre de fiches de composition |
|---|-------------------|---------------------------------|
| <u>A. Peintures BTP</u> | | |
| peintures façades et int-ext* | 9 | 38 |
| sous couche d'impression | 3 | 6 |
| finition int-ext | 6 | 12 |
| finition façades | 8 | 17 |
| spéciales (hydrofuges et fongicides) | 2 | 3 |
| peintures intérieures | 6 | 9 |
| sous couche d'impression | 1 | 1 |
| finition | 5 | 6 |
| spéciales (insecticides et pièce humide) | 2 | 2 |
| <u>B. Peintures Fonctionnelles</u> | | |
| Peintures sols | 2 | 4 |
| Peintures bois (int – ext)* | 2 | 4 |
| Peintures toitures | 1 | 1 |
| Peintures métalliques | 3 | 3 |
| <u>C. Peintures automobiles</u> | 1 | 11 |

Tableau III.1 : répartition des compositions

* Int-ext = intérieur-extérieur

A- Composition des peintures bâtiment

Les peintures bâtiment se répartissent en peintures sous-couches et en peintures de finition qui peuvent être utilisées à l'intérieur et/ou à l'extérieur.

La composition globale des peintures sous-couches est la suivante :

| Composants | % composants | Type de composé (nombre de fiches en contenant) |
|-----------------|---------------|---|
| Résines | 7-46% | 15-36% polymères acryliques (4) 20-46% acrylique/styrène (4) 7% copolymères vinyliques (1) 14% émulsion acétate-versatate (1) |
| Solvants | 9-40% 1-7% | Eau (6) Solvants organiques (6) 1-2.8% glycols (2) 3% éthylène glycol (1) <1% butyl glycol (2) <1.5% butyldiglycol (1) 0.2-0.45% butoxyéthanol (3) <0.1% aminométhylpropanol (2) 0.5-1.3% White spirit (WS) (3) 5% HC aliphatique (1) < 1% Texanol (2) 0.7-1.1% alcool ester (4) |
| Pigments | 10-15% | Dioxyde de titane (6) |
| Charges | 16-40% | 12-30% CaCO ₃ (6) silice (1), 2.1-4.7% silicates (2), 22% mica (1) 12.5% talc (2) |
| Additifs | | |
| Amines | <0.1% | <0.1% Ammoniac (2) |
| Biocides | <0.6 % | <0.4% Dérivés des Isothiazolones (3) <0.5% fongicides non mercuriels (3) <0.01-0.5% Carbendazime et/ou Diuron (3) |
| Divers | 0.2-7% | 0.2-1% Polyuréthanes non ioniques (4) <0.5% Dérivés de la cellulose (4) 0.12-0.26% sels d'ammonium (2) <0.2% huiles minérales (3) 6% alkylsilicone (1) |

Tableau III.2 : composition des peintures bâtiment sous-couches

Composition des 35 peintures de finition :

| Composés | Peintures facades (17) | Peintures ext / int (12) | Peintures intérieures (6) |
|-----------------|---|--|--|
| Résines | 15-50% polymère acrylique (14) 6-25% acrylique/styrène (7) 14% copolymère vinylique (1) 0.1-2% formol-urée (4) | 8-25% polymère acrylique (2) 18-28% acrylique/styrène (3) 10-50% copolymère vinylique (3) | polymère acrylique (3) 4-22% acrylique/styrène (4) 2.5-24% copolymère vinylique (2) |
| Solvants | 15-50 Eau (17) <1-6% Solvants organiques (17) 1.3-2.5% glycols (2) 0.1-1.3% éthylène glycol (2) 0.1-0.9% butyl glycol (3) 0.3-10% dérivés propylèneglycol (13) 0.15-0.4% dérivés ethanol (3) < 0.3% aminométhylpropanol (5) 0.5-1.8% WS (6) 0.9-2.3% Texanol(6) 1-1.2% alcools ester (2) | 25-50 Eau (12) <5% Solvants organiques (12) <1-3% éthylène glycol (3) <2.5% butyl diglycol (1) <2.5% dérivés propylène glycol (4) 0.5% hékylène glycol (1) <2.5% WS ou naphta (4) <2.5-3.4% Texanol(2) | 25-40 Eau (6) <1-6% Solvants organiques (6) <1% éthylène glycol(2) 1-10% dér propylène glycol (4) <0.1% aminométhylpropanol (2) 0.5-1.25% Texanol(3) |
| Pigments | 10-25% Dioxyde de titane (7) | 10-25% Dioxyde de titane (7) | 6-25% Dioxyde de titane (6) |
| Charges | 10-65% 2.5-50% CaCO3 (16) 10-25% silice (4) 2.5-10% silicates (4) 4-8% talc (2) 5-12.5% mica (2) 23% dolomie (1) 0.5-10% diatomées calcinées (5) | 5-30% 2.5-35% CaCO3 (4) 2.5-10% silicates (3) 15% farine de bois (2) 2% diatomées calcinées (1) | 10-50% 8-36% CaCO3 (6) 10-25% silicates (2) 8-12% talc (3) 2.5-10% diatomées calcinées (1) |
| Additifs | | | |
| Amine | <0.5% Ammoniac (10) | <0.5% Ammoniac (1) | <0.5% Ammoniac (1) |
| Biocides | 0.005-0.4% isothiazolones (13) <0.5% carbamates (2) 0.2-0.8%carbendazim-diuron (8) 0.7% fongicide non mercuriel (1) | 0.7% fongicide non mercuriel (2) 0.02% carbamate (1) | 0.005-0.2% isothiazolones (4) |
| Divers | <1% PU+ agents de surface non ioniques (12) <0.2% huiles minérales (2) 0.1-0.3% Dérivés cellulose (12) 0.5-3% dérivés silicone (2) 0.5% benzoate de NH3 (1) <0.5% sels de sodium (12) <0.9% antimousse (4) | 0.2-0.4% PU + agents de surface non ioniques (3) 0.2% sels de sodium (2) 0.02% soude (1) | <1% PU non ioniques (2) <0.2% huiles minérales (2) 0.5% Dérivés de la cellulose (3) <0.1% polysiloxane (1) 0.5% phtalate de butyl (1) 0.5% benzoate de NH3 (1) <0.15% sels de sodium (3) 0.1% soude (1) |

Tableau III.3 : composition des peintures bâtiment de finition

On retrouve les mêmes familles de composés dans les peintures spéciales avec moins de charges et plus d'additifs (jusqu'à 1% d'isothiazolones pour les fongicides).

B- Composition des peintures fonctionnelles

Les peintures fonctionnelles sont appliquées pour apporter au support des qualités particulières, de type fongicide, ignifugeante, anti-rouille...

Les peintures pour sols

Il s'agit de peintures pour sol-ciment ou parquet (vitrificateur sans pigment), contenant :

- uniquement des résines résistantes (18 à 50%): acrylique-uréthanes, polyuréthanes et époxydiques.
- pratiquement pas de charges : 0 à 5%.
- des taux élevés en amines : jusqu'à 3%
- des concentrations en solvants atteignant 9.5% : 5.5% de N-méthyl pyrrolidone, dérivés du propylène glycol. Aucune ne contient de dérivé de l'éthylène glycol.
- peu de biocides : une seule peinture contient 0.2% de dérivé d'isothiazolone.

Les autres composants (eau, pigments, adjuvants divers) sont sans particularité.

Les peintures pour métal

Il s'agit de peintures pour aciers et machines outils, anticorrosion, primaires ou finition qui contiennent :

- comme pour les peintures sols, des résines différentes des peintures murales : 30 à 51% de résines alkyle-acrylique et d'alkydes. Une seule peinture contient également 13% de polymère acrylique.
- des taux en solvants très inégaux puisqu'ils varient de 1 à 20%. Ils sont constitués principalement d'alcools. Une peinture contient du butyl-glycol en concentration inconnue. Une seule peinture contient des charges : du talc à 10%.
- Elles contiennent toutes des amines, dont une à très forte concentration : 6.2% (type d'amine non précisé). Les deux autres peintures contiennent de l'ammoniac <1%.
- Aucune peinture ne contient de biocide.
- Elles sont riches en adjuvants divers (antipeau, anticorrosion, siccatif...) dont le total varie entre 0.6 et 7.5%.
- La teneur en eau et en pigments est sans particularité.

Les peintures pour boiserie

- Toutes les résines sont des acryliques, de 10 à 50%.
- Elles contiennent 2.5 à 10% de solvants (propylène glycol, alcools) dont du Texanol ® pour trois d'entre elles.
- Leur taux en charges est faible et varie de 0 à 12%.
- 3 peintures sur 4 contiennent des mélanges d'amines et une de l' amino-méthyl-propanol pour un total variant de 0.5 à 1.15%.
- Elles contiennent plusieurs familles de biocides (0.2 à 0.9%) dont des isothiazolones, carbendazime et diuron.
- Le total en adjuvants divers ne dépasse pas 3%. On note la présence d'acide phosphorique à 0.002%.

C- Composition des peintures automobiles

Les compositions des 11 peintures automobiles d'une même marque sont les suivantes :

| Composants | % composants | Type de composé (nombre de peintures en contenant) |
|-------------------|-------------------------------|--|
| Résines | 14-25% | 14-24% polymères acryliques (7) 18-25% polyester (4) |
| Solvants | 46-62% 8-15% | Eau (11) Solvants organiques (11) 10% butyl glycol (2) 0.1-1.9% butyldiglycol (10) 0.3% dérivés du propylène glycol (11) 0.5-1.6% éthyl hexanol (11) 0.1% méthanol (4) 2.5-11% butoxyéthanol (8) 1-3% butanol ou isobutanol (11) 1% propanol (2) 2.5% butoxypropanol (2) 0.6-2.5% isopropoxypropanol (3) 2.2% Shellsol (2) 0.23% WS (1) |
| Pigments | 2-16% | Très variés |
| Additifs | | |
| Biocides | <0.1% | <0.1% formol (10) |
| Autres | 2-4.5 % | DMAE (11) Triéthylamine (TEA) (1) silicates Na/Mg (10) agent mouillant (3) |

Tableau III.4 : composition des peintures automobiles

D- Les additifs

Les additifs répertoriés dans notre étude étant très nombreux, nous proposons le tableau récapitulatif suivant (toutes familles de peintures confondues) :

| | |
|---|---|
| Amines de neutralisation | Diméthyléthanolamine (DMAE) |
| | triéthylamine |
| | ammoniac |
| | adduit d'alkylenoxyde à base d'éthylène diamine |
| | tetraazatetradecane diamine |
| | polyamine aliphatique |
| | polyamino-amide |
| | benzoate NH3 |
| | 2-amino-2-methyl-1-propanol |
| Biocides | Formol |
| | Copolymère de formaldéhyde urée |
| | Kathon CG |
| | 2-octyl2Hisothiazol3one |
| | Méthylisothiazolone |
| | Chlorométhylisothiazolin3one |
| | octyl2Hisothiazol3one |
| | N, méthylchloroacétamide, isothiazolones |
| | 2n,octyl 4 isothiazole 3 one et propylène glycol |
| | nitroparaffine bromée/isothiazoline/bronopol |
| | insecticide organophosphoré et pyréthroïde |
| | Carbendazime |
| | Diuron |
| Chlorure de benzalkonium | |
| Epaississants organiques | Hydroxycellulose et dérivés |
| Epaississants organiques de synthèse | Polyacrylate |
| | polyacrylate de sodium |
| | acétate de vinyle |
| | épaississant Polyuréthane |
| Epaississants organo-métalliques et/ou siccatis primaires et combinés | préparation à base de cobalt, baryum, zirconium en émulsion aqueuse et hydrocarbure |
| Agents de rhéologie et/ou épaississants | Polyuréthane en solution aqueuse +/- butyl glycol |
| Anti-sédimentation et/ou dispersants | sel de copolymère acrylique |
| | sel d'ammonium d'acide polyacrylique dans polyacrylate de NH4 |
| | Polyphosphate de sodium |
| | Hexametaphosphate de sodium |
| Antimousses | émulsion de polysiloxane modifié organique |
| | Alkylpolyalcoxyéther + Acide gras |
| | paraffine chlorée (filmogène auxiliaire) |
| Anti-peau | butanone oxime |
| | Méthyl Ethyl Cétoxime |

Additifs répertoriés dans notre étude (suite) :

| | |
|----------------------------------|--|
| Catalyseurs acides | acide phosphorique |
| Stabilisants | stabilisant pour silicate contenant du N,N tetraalkyl alkylenediamine propyle |
| Tensio-actifs | DI-2-ethylhexyl sodium sulfosuccinate |
| | dioctylsulfosuccinate de Na |
| | mélange huiles minérales et tensioactif non ioniques |
| | agent de surface non ionique |
| agents mouillants ou d'étalement | agent de surface non ionique dans un mélange d'hydrocarbures |
| | HC aliphatique et aromatique contenant du silicone solution d'un diméthylsiloxane modifié polyéther |
| agents de matité | silicate de sodium lithium mg hydraté |
| | Polyéthylène |
| | polyéthylène Wax, eau et isopropanol |
| Siccatifs | cobalt et Zirconium en émulsion dans l'eau |
| Siccatifs secondaires | acide bromoacétique |
| | sulfate de baryte |
| Inhibiteurs de Corrosion | benzoate de soude |
| | nitrite de sodium |
| | métaborate de baryum |
| Agents de solubilisation | sel de Na d'acide polycarboxylique en solution aqueuse |
| Antigels | Ether de glycol |
| Filmogènes auxiliaires | Cires |
| Divers | soude caustique |
| | préparation à base de benzimidazol-2-Ylcarbamate de méthyl |
| | Tétraméthyldecindiol |
| | 2,4,5,6 tetrachloroisophthalonitrile |
| | éthoxylat d'alkyl phénol |
| | isononylphénol, éthoxylé |
| | copolymère de polyloxanes (2% xylènes, 60% 2butoxyéthanol) |
| | mélange de phosphate de potassium, d'hydroxyde de potassium 0,5% et d'un éthoxylat modifié dans l'eau |
| | copolymère : acétate de n butyl, (2méthoxyméthylethoxy)propanol et 2méthoxyméthyl éthoxy 2 propyl)) |
| | combinaison de polymères |
| | argile organophile |
| | sel d'alkkylammonium d'un acide polycarboxylique |
| | préparation à base d'alkylpolyalcoxyethers et acides gras |
| | composition organique odoriférante |
| | sel de sodium |

Tableau III.5 : additifs répertoriés dans notre étude

III.4 - Discussion

III.4.1 - Le réseau de professionnels

L'information a été donnée au plan régional et national, mais les réponses sont souvent restées régionales, plus spécialement par des personnes qui nous connaissent, ce qui engendre un biais de sélection. Alors que les FT et les FDS sont faciles d'accès, les fiches de composition sont très difficiles à obtenir, et proviennent uniquement de médecins du travail d'entreprises ou d'acteurs d'entreprises.

Un médecin surveillant 800 salariés d'une usine de fabrication de peinture n'a pas pu participer à l'étude car le directeur a refusé toute participation extérieure pour des raisons de confidentialité. Cette attitude pose le problème de la liberté d'action du médecin du travail au sein de l'entreprise, et va à l'encontre de la législation. En effet, comme l'a rappelé le médecin inspecteur du travail régional, l'article R 241-58 précise que « le médecin peut participer à toutes recherches, études et enquêtes en particulier à caractère épidémiologique... ».

La plupart des médecins participant à l'étude n'ont pas pu nous fournir de fiches de composition et ceux qui l'ont fait n'ont pu obtenir en général qu'une seule marque. Comparativement à toutes celles qui existent sur le marché, peu sont répertoriées dans notre étude. Ceci pose le problème de la représentativité des résultats de l'étude.

L'analyse des compositions montre que chaque marque dispose d'un « profil type » pour l'ensemble de ses peintures, avec une composition de base commune qui sera légèrement modifiée pour chaque peinture. Les familles de solvants, amines et biocides utilisées sont souvent les mêmes à l'intérieur d'une même marque. (La résine peut changer de famille mais cette information se trouve sur la fiche technique).

En revanche des différences notables sont observées entre chaque marque. L'exemple le plus significatif étant celui des solvants : certaines marques n'emploient jamais de dérivés de l'éthylène glycol alors que d'autres les utilisent encore couramment.

III.4.2 - Critique des fiches techniques et des FDS

- Les fiches techniques sont souvent les seuls documents que le peintre a en sa possession, car ils contiennent les informations techniques nécessaires à son application :
 - le nom et l'adresse du fabricant
 - le domaine d'utilisation : fonction, types de support
 - la classe AFNOR de la peinture
 - le mode de dilution et de nettoyage = eau
 - les conditions d'application
 - les conditions de stockage

Ces fiches ne contiennent pas de conseils de sécurité et ne font pas apparaître le risque potentiel auquel l'utilisateur s'expose. Au contraire, leur intitulé suggère que ces peintures sont totalement inoffensives (l'item suivant est fréquemment retrouvé : « *Précautions d'emploi (suivant l'arrêté du 21 février 90): non concerné* »,

D'autre part, elles ne sont qu'exceptionnellement en rayon à côté des pots de peinture.

- Les FDS existent pour toutes les préparations contenant au moins une substance dangereuse (arrêté du 5 janvier 1993). Elles informent l'utilisateur sur les dangers présentés par une substance et les moyens de prévention à prendre pour s'en prémunir.

La directive européenne 91/155/CCE modifiée par la directive 93/112/CEE (14) définit les informations à fournir relatives à la sécurité et la prévention. La FDS doit être datée et comporter 16 rubriques réglementaires :

1. L'identification du produit chimique et de la personne physique ou morale responsable de sa mise sur le marché.
2. Les informations sur les composants : il n'est pas nécessaire d'indiquer la composition complète ni de mentionner avec leur concentration les substances présentes en tant qu'impuretés ou additifs si la concentration est inférieure à 1% pour les substances nocives, corrosives ou irritantes. Il faut mentionner les substances dangereuses en fonction de la caractéristique de danger et de la concentration.
3. L'identification du danger.
4. La description des premiers secours à porter en cas d'urgence.

5. Les mesures de lutte contre l'incendie.
6. Les mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle.
7. Les précautions de stockage, d'emploi et de manipulation.
8. Les procédures de contrôle de l'exposition des travailleurs et les caractéristiques des équipements de protection individuelle adéquats.
9. Les propriétés physiques et chimiques.
10. La stabilité du produit et sa réactivité :
 - les conditions à éviter
 - les matières à éviter
 - les produits de décomposition dangereux.
11. Les informations toxicologiques :
 - effets pouvant être observés lorsque l'utilisateur entre en contact avec la substance ou la préparation
 - effets dangereux pour la santé en cas d'exposition au produit, que ces effets soient connus par expérience ou par les expérimentations scientifiques
 - effets différés et immédiats connus ainsi que les effets chroniques induits par une exposition à court et long terme : sensibilisation, effets cancérigènes, mutagènes, tératogènes, sur la reproduction.
12. Les informations écologiques.
13. Les informations concernant le transport.
14. Considérations relatives à l'élimination des déchets.
15. Les informations réglementaires relatives en particulier au classement et à l'étiquetage du produit.
16. Toute autre information disponible pouvant contribuer à la sécurité ou à la santé des travailleurs.

Les FDS sont fournies par le fabricant ou le distributeur, aux entreprises d'application de peintures, et sont pour les grandes marques accessibles par le réseau Minitel. Les médecins du travail et les ingénieurs de sécurité des entreprises peuvent facilement se les procurer et les ont très souvent.

Les rubriques « danger et sécurité » des FDS sont incomplètes et souvent inexactes. Les produits dangereux ou suspects de l'être sont rarement signalés en rubrique 2. Ceci en toute légalité puisque les fabricants ne sont pas obligés de répertorier certains produits toxiques en

dessous d'un seuil fixé réglementairement, ni sur l'étiquetage ni sur les fiches de données de sécurité. Il existe une inadéquation entre la définition de la directive européenne d'après laquelle « la fiche de donnée de sécurité contient des informations relatives à la sécurité et à la protection de la santé et de l'environnement » et les FDS consultées:

Paradoxalement, en rubrique 3 les FDS ne mentionnent aucun danger pour la santé mais les rubriques 4 (premiers secours), 7 (manipulation et stockage) prodiguent des conseils similaires à ceux donnés pour des produits dangereux.

La rubrique 8 (contrôle de l'exposition et protections individuelles) précise que « si la ventilation est insuffisante pour maintenir les concentrations des particules et des vapeurs de solvants sous les valeurs limites d'exposition, porter des appareils respiratoires ». Hors, dans le chapitre des valeurs limites d'exposition, aucun composé ne figure.

La rubrique 11 (informations toxicologiques) évoque des risques d'atteinte du système nerveux central (peu probable avec l'usage habituel des peintures à l'eau) mais n'évoque aucun risque cancérigène ou sur la reproduction. Ce problème n'est pas non plus soulevé en rubrique 16 (« toute autre information disponible... »).

Au total : les FDS des peintures à l'eau fournissent rarement des informations exploitables.

III.4.3 - Difficulté d'accès aux compositions

La demande directe de fiches de compositions aux fabricants de la part d'une personne ou institution extérieure à l'entreprise utilisatrice est systématiquement refusée en vertu du secret industriel de fabrication.

Légalement, seuls les inspecteurs et médecins inspecteurs, les ingénieurs conseils responsables des CRAM, les médecins des centres anti-poison et certains agents chargés de la prévention cités dans le code rural ont accès à la composition complète, ceci pour des raisons de confidentialité. L'INRS est habilité à fournir au médecin du travail les renseignements relatifs aux dangers que représente une préparation, aux précautions à prendre et la famille chimique d'une substance inscrite dans un tableau de maladies professionnelles (14).

L'accès à la composition n'est donc pas prévue pour le médecin du travail.

De nombreux médecins participant au projet nous ont fait part de leurs difficultés pour obtenir auprès des fabricants les fiches de composition des peintures manipulées par les salariés. (Ces fiches sont par ailleurs de qualité très inégale selon les marques). Certains se sont vus refuser l'accès à *Orfila*, organisme dépendant de l'INRS et qui centralise toutes les compositions des produits déclarés à l'INRS.

III.4.4 - Critique des données de la littérature

A- Composition générale des peintures à l'eau

Les données bibliographiques françaises concernant la composition des peintures à l'eau sont souvent anciennes et trop générales pour suivre les changements opérés depuis les années 1990. La littérature des pays nordiques est plus récente et les résultats plus précis (les études sont faites à partir des peintures à l'eau les plus courantes) mais les compositions décrites ne sont pas toutes extrapolables à la France en raison d'une réglementation plus stricte dans ces pays.

| CONSTITUANTS | % POIDS | |
|---|----------------------------------|--------------------------------|
| | PEINTURE HYDOSOLUBLE | PEINTURE HYDRODILUABLE |
| Eau | 35 à 40 | 15 à 25 |
| Cosolvant | 10 à 20 | |
| Agent de coalescence | | 2 à 5 |
| Liant (résine) | 20 à 25 (extrait sec = 100 %) | 40 à 50 (extrait sec ~ 50%) |
| Pigments | 15 à 25 | 15 à 25 |
| Charges | 10 à 20 | 10 à 20 |
| Agent dispersant | 0,1 | 0,1 |
| Anti-mousse | 0,1 | 0,1 |
| Colloïde protecteur | | 0,2 |
| Agent de conservation (bactéricide fongicide) | | 0,3 à 0,5 |
| Epaississant | | 0,3 à 0,6 |
| Agent de neutralisation (amine) | 1 à 3 | |
| Agent tensio-actif | 0,1 | |
| Siccatifs (peintures à séchage air) | 0,1 à 0,3 | |
| Liant de durcissement pour les peintures à séchage au four (extrait sec = 100%) | 2 à 5 | |

Tableau III.6 : Composition type des peintures à l'eau publiée par l'INRS en 1987 (4)

Les compositions des peintures retrouvées dans notre étude sont tout à fait conformes à celles publiées en 1987 par l'INRS. Cependant les résultats y apparaissent sous forme de listing et ne précisent pas l'importance et la prévalence de chaque composant (lesquels sont en expansion? lesquels sont en déclin ?). Toutes les résines, pigments et charges utilisables pour

les peintures solvantées peuvent l'être pour les peintures à l'eau. Par exemple, l'INRS énumère toutes les résines existantes sans préciser celles qui sont réellement employées.

Hors actuellement, les liants utilisés sont toujours des résines artificielles : les vinyliques et acryliques dominent le marché, les polyuréthanes et les époxydiques sont employés pour des usages spécifiques (carrosserie et sols) (8). On ne trouve plus de résines naturelles type colophane, pourtant énumérées dans la littérature.

L'ensemble des peintures carrosseries que nous avons récoltées sont des peintures hydrosolubles dont le taux d'extrait sec de liant est de 100%. En revanche les peintures bâtiment sont en général des peintures hydrodiluable pour lesquelles le taux en extrait sec des liants est mal précisé. Ceci explique les taux de résines supérieurs que nous avons fréquemment retrouvés pour les peintures bâtiments (taux pouvant atteindre 50% pour une peinture bâtiment contre un maximum à 25% pour l'automobile), puisque les résines contiennent déjà de l'eau pendant la fabrication de la peinture elle-même.

Les peintures fonctionnelles répertoriées dans notre étude contiennent des résines particulières comme les alkydes, les époxydiques ou les polyuréthanes, alors que les peintures murales contiennent surtout des résines acryliques et vinyliques. Les peintures fonctionnelles sont moins concentrées en charges que les peintures murales pour lesquelles un bon pouvoir couvrant est plus recherché. Les peintures fonctionnelles sont plus concentrées en additifs, particulièrement en amines où les concentrations peuvent dépasser les 6%, alors qu'elles sont toujours en concentration inférieure à 1% pour les peintures murales. Les peintures fonctionnelles contiennent également des additifs qui leurs sont spécifiques (anticorrosion...). Ces différences entraînent des risques toxiques particuliers pour chaque famille de peinture, et pour chaque marque, en raison des différences de compositions retrouvées pour une même famille de peinture pour des marques différentes.

B- Les solvants

Les solvants organiques classiques

Hormi une peinture pour machines agricoles qui contient 20% de solvants, les résultats de notre étude montrent en général des taux de solvants organiques inférieurs à 5%. Ils se répartissent pour la plupart en solvants dits « classiques » (hydrocarbures aliphatiques, alcools...) et propylène glycol ou dérivés. On note également que le Texanol est fréquemment représenté (contenu dans 15 compositions sur 70 au total, à des taux variant de 0.5 à 10%).

Nous n'avons pas retrouvé de térébenthine, xylène (pourtant signalé dans une FDS), ni TIXB[®] (2,2,4-triméthyl 1,3-pentanediol diisobutyrate), composé fréquemment décrit dans les publications scandinaves.

La littérature note des concentrations parfois supérieures. Cette différence semble indiquer une tendance à la diminution des concentrations en solvants ces dernières années, les données de la littérature étant plus anciennes que nos résultats. D'après l'INRS (4), en France en 1987 les solvants organiques constituaient 2 à 5 % du poids des peintures hydrodiluable et 10 à 20% des hydrosolubles (contre 40 à 50 % des peintures solvantées). En Europe du Nord, Van Faassen et al en 1991 (15) rapportaient que la concentration moyenne en solvants dans une peinture acrylique en phase aqueuse était de 6 % avec un maximum à 15 %, la concentration moyenne dans des peintures à l'eau à usage particulier (émaux, teintures, vernis etc...) variait de 5 à 7 %.

Hansen (Suède) et l'INRS (France) ont publié les familles de solvants (incluant les éthers de glycol détaillés ci-dessous) contenus dans les peintures à l'eau. La synthèse est la suivante :

| TYPES DE SOLVANTS | % EN POIDS (TENEUR MAXIMUM) |
|--|------------------------------|
| mélange d'HC | |
| Térébenthine | 0,3 |
| white spirit | 2 |
| Xylène | 0,01 |
| Alcools | |
| Ethanol | 0,1 |
| 2-propanol | 0,01 |
| 1-butanol | 0,01 |
| Esters | |
| "isobutanolester d'acide décarboxylique" | 1 |
| Glycols | |
| éthylène glycol | 2 |
| propylène glycol | 10 |
| hexylène glycol | 5 |
| oxybispropanol | 0,1 |
| Polypropylène glycol | 1 |
| ethers/esters de glycol | |
| éthylène glycol ethyl ether | 1,1 |
| éthylène glycol butyl ether | 1,4 |
| éthylène glycol phényl ether | 5 |
| diéthylène glycol méthyl ether | 4 |
| diéthylène glycol éthyl ether | 1 |
| diéthylène glycol buthyl ether | 1,5 |
| dipropylène glycol méthyl ether | 4 |
| acétate d'éthylène glycol éthyl ether | 0,02 |
| TXIB | 6 |
| Texanol | 5 |

Tableau III.7 : résultats de Hansen et al (3)

| classe de produits | agents de coalescence (hydrodiluables) | Cosolvants (hydrosolubles) |
|--|---|-------------------------------|
| les hydrocarbures | | |
| white spirit | + | - |
| dipentène | + | - |
| xylène | + | - |
| décaline | + | - |
| coupes pétrolières diverses (aromatiques) | + | - |
| esters | | |
| triméthylpropane diol isobutyrate | + | - |
| alcools | | |
| éthanol | - | + |
| isopropanol | + | + |
| n-butanol | - | + |
| dérivés de l'éthylène glycol | | |
| méthylglycol | - | + |
| éthylglycol | + | + |
| buthylglycol | + | + |
| hexylèneglycol | + | - |
| acétate d'éthylglycol | + | - |
| buthyldiglycol | + | + |
| dérivés du propylène glycol | | |
| méthoxypropanol | + | + |
| éthoxypropanol | + | + |
| isobutoxypropanol | + | + |
| méthoxypropoxypropanol | + | + |
| isobutoxypropoxypropanol | + | + |

Tableau III.8 : résultats de l'INRS (4)

Le cas des éthers de glycol (EG) (16) (17) (18)

Les résultats de notre étude mettent en évidence l'utilisation courante des éthers de glycol dans les peintures à l'eau : 31 peintures contiennent du propylène glycol ou des dérivés (0.4 à 20%), et nous répertorions 8 peintures bâtiment contenant de l'éthylène glycol (0.1 à 3%), une peinture contenant du diéthylène glycol à 0.34% et 14 compositions contenant du butyl glycol ou du butyl diglycol à des concentrations variant de 0.05 à 4.2% pour les peintures bâtiment. Les peintures carrosseries de l'étude contiennent toutes du butyl glycol ou du butyl diglycol à des concentrations variant de 0.1 à 11.6% (7 peintures sur 11 ont des taux supérieurs à 8%).

Les éthers de glycol sont largement utilisés dans les peintures à l'eau car ils sont solubles à la fois dans l'eau et les solvants organiques. Leur fonction est de faciliter la coalescence et d'optimiser les propriétés d'application de la peinture. Ils améliorent la qualité du feuil et retardent le durcissement. Enfin, ils ont une faible volatilité.

Sur 20 192 produits chimiques répertoriés par l'INRS en 1991, 9,7% contenaient des éthers de l'éthylène glycol et 1,4% des éthers du propylène glycol. En 1995, en France, 25% des peintures et vernis contenaient des éthers de glycols, contre 10,6% des produits d'entretien et 3,9 % des produits à usage mécanique et métallurgique. Les secteurs des peintures vernis et encres constituaient 67,6 % de l'ensemble des utilisations des éthers de glycols.

Les concentrations (en pourcentage de poids) citées dans la littérature varient selon le pays et l'usage auquel est destinée la peinture. En Suède, dans les peintures « latex » (acryliques), utilisées pour les plafonds et les murs, les éthers de glycol peuvent atteindre 2 % contre 7 à 8% dans les peintures de jointures. Hansen et al en 1987 retrouvent les mêmes valeurs pour les peintures murales avec un maximum à 2 % (3). En 1991, A. Van Faasen et al (Pays-Bas) (15) annoncent des valeurs plus élevées, la concentration maximale en éthylène glycol dans les peintures à l'eau pouvant atteindre 7,9 %. Détail ci-dessous :

| Solvant | % en poids (max) | prévalence |
|-----------------------------------|------------------|------------|
| Ethylène glycol | 7,9 | 12 |
| Propylène glycol | 7,9 | 57 |
| Ethylène glycol ethyl ether | 2 | 7 |
| Ethylène glycol phényl ether | 2,5 | 12 |
| Ethylène glycol butyl ether | 3 | 5 |
| Diéthylène glycol éthyl ether | 3 | 5 |
| Diéthylène glycol buthyl ether | 5 | 26 |
| Propylène glycol-1-méthyl ether | 2,1 | 12 |
| Dipropylène glycol-1-méthyl ether | 7 | 12 |
| Butylène glycol-3-méthyl ether | 5 | 12 |

Tableau III.9 : résultats de Van Faasen et al (15)

La question suivante se pose : pourquoi utilise-t-on encore des dérivés de l'éthylène glycol, réputés plus toxiques que les dérivés du propylène glycol ?

Vincent et al (19) remarquent que toutes les industries ayant souhaité remplacer les dérivés de l'éthylène par ceux du propylène glycol se sont retrouvées confrontées à un problème technique (différence de volatilité par exemple). De plus les dérivés du propylène glycol coûtent plus chers.

Evaluation de l'exposition des salariés aux EG

Sur cinq ans, l'INRS (19) en partenariat avec la CRAM et les médecins du travail, a analysé 670 produits industriels. La moitié contenait des éthers de glycol, à des concentrations allant de 1 à 100%. Les éthers de l'éthylène glycol sont toujours plus répandus que les dérivés du propylène glycol. Les plus fréquemment retrouvés sont le EGEEA (acétate d'éthyl glycol), l'EGBE (2- butoxyéthanol) et le EGEE (l'éthylglycol).

Sur 516 peintures analysées, les éthers de glycol les plus fréquents sont l'éthyl glycol et l'acétate d'éthyl glycol. Les peintres du secteur de l'aéronautique et de l'automobile sont les plus exposés, suivis par ceux du secteur de l'imprimerie industrielle (sur carton, plastique...).

A partir des résultats de l'étude et en comparant les taux atmosphériques aux concentrations retrouvées en métabolites urinaires, les auteurs considèrent qu'un salarié manipulant à mains nues un nettoyeur contenant 5 à 20% d'EGBE pendant environ deux heures et demie par jour aura une concentration urinaire autour de 60mg de BAA/g de créatinine.

L'exposition atmosphérique aux éthers de glycols a été évaluée par Norbäck et al en 1996 pour 20 peintures à l'eau provenant de 5 marques différentes pendant leur application sur des surfaces intérieures (20). Pour les peintures contenant des dérivés de l'éthylène glycol, alors que leur concentration atmosphérique était de 0.17 mg/m³ lors de l'application murale, ces niveaux étaient 50 fois plus élevés (5.6 mg/m³) pendant le peinturage de salle de bain. Pour les peintures contenant des dérivés du propylène glycol, les concentrations atmosphériques étaient voisines de 12 mg/m³ lors du peinturage des plafonds ou de boiseries. Ces niveaux très inférieurs aux VME sont donc très variables en fonction de la substance, de sa concentration, de son mode d'application et de l'environnement dans lequel la peinture est appliquée.

Les résultats de Hansen et al en 1987 (3) étaient beaucoup plus élevés car les niveaux d'exposition variaient entre 4 et 60 mg/m³ (cf tableau ci-dessous). Ceci est expliqué par une diminution progressive des concentrations de solvants dans les peintures à l'eau.

| COV émis par les solvants | Pourcentage dans la peinture (en poids) | Concentration dans l'air (mg/m ³) | VME Danemark (mg/m ³) | VME France (mg/m ³) |
|---------------------------------|---|---|-----------------------------------|---------------------------------|
| Butyl acrylate | 0,02 | 0-2 | 55 | 55 |
| Diéthylène glycol butyl ether | 1,5 | 4-5 | § | § |
| Diéthylène glycol méthyl ether | 4 | 8-32 | § | § |
| Dipropylène glycol méthyl ether | 1 | 30-40 | 600 | § |
| Ethylène glycol butyl ether | 0-1,4 | 2-60 | 120 | 120 |
| Ethylène glycol phényl ether | 1,7 | 0-0,7 | § | § |
| Formaldéhyde | * | 0-0,4 | 0,4 | 0,6 |
| Propylène glycol | 0,4-8 | 2-70 | § | § |
| Texanol | 1-5 | 0,5-12 | § | § |
| White spirit | 0,9 | 40-75 | 600 | § |

Tableau III.10 : résultats des mesures de Hansen et al en 1987 (3)

* Pour les auteurs, les chiffres des COV issus du formaldéhyde sont inconnus, car ils pourraient provenir du formaldéhyde directement ou de certains biocides relarguant du formaldéhyde.

§ Les VME citées sont celles de la législation danoise. Pour la plupart des éthers de glycol, au niveau international (France, RFA, USA: ACGIH et NIOSH) il n'existe aucune VME (16).

Par contre Wieslander et al en 1994 ont retrouvé des niveaux de COV atmosphériques beaucoup plus faibles (de 4 à 60 mg/m³ pour le DEGEE dans l'étude de Hansen contre 0.01 à 4 mg/m³ pour Wieslander) du fait d'une technique analytique différente qui ne leur permettait pas de quantifier les éthers de glycol.

L'exposition des peintres aux éthers de glycol a été également évaluée par la mesure d'indicateurs biologiques d'exposition (IBE) du fait de l'importante absorption cutanée de ces produits. Ainsi les taux urinaires d'acide éthoxyacétique (EAA) trouvés pour les peintres par Vincent et al (19) en fin de poste sont très importants, 109.1 mg en moyenne (malgré le port d'un masque respiratoire adapté) par rapport aux taux atmosphériques de l'éthylène glycol monoethyl ether (EGEEA) mesurés le même jour.

Les peintres du secteur de l'aéronautique seraient les plus exposés, contrairement aux peintres en bâtiment dont les taux urinaires sont parmi les plus faibles de tous les secteurs.

C- Les additifs

Les résultats de notre étude ont mis en évidence la grande diversité et la complexité des additifs pouvant être retrouvés dans des peintures à l'eau.

Dans la bibliographie française (4) ils sont également largement évoqués :

⇒ *catalyseurs* : siccatifs (naphthénates ou octoates de plomb, cobalt, manganèse, calcium ...) et catalyseurs acides (acide chlorydrique, acide paratoluène sulfonique, acide phosphorique...).

⇒ *plastifiants* : phtalates et phosphates (également ignifugeant), glycols et leurs dérivés, dérivés de l'acide toluène sulfonique...

⇒ *stabilisants*: agents anti-UV: dérivés benzophénone, dérivés de benzotriazole, salicylates...

⇒ *agents anti-mousse* : ils peuvent être de famille voisine des dispersants, mais peuvent aussi être des dérivés siliconés (1).

⇒ *agents anti-sédimentation* : polyphosphate de sodium, sels d'ammonium de l'acide acrylique, sels de copolymères acryliques, silice, bentonite, éthers cellulosiques...

⇒ *agents anti-peau* : les oximes sont très utilisées (1): Méthyl Ethyl Cétoxime, butyraldoxime, heptanaldoxime (alkylaldoxime) pouvant se transformer en nitrile après déshydratation, cyclohexanoneoxime...

⇒ *agents dispersants* : polyphosphate de sodium, phosphates organiques, sels de copolymères acryliques...

⇒ *agents épaississants* : éthers cellulosiques, alginates (Na et NH₄), caséine, polyacrylates, polyméthacrylates et polyuréthanes sont signalés pour les hydrodiluables. D'après la littérature, les peintures à l'eau hydrosolubles n'utilisent pas d'agents épaississants.

⇒ *agents mouillants ou agents d'étalement* : éthers et esters de glycol, huiles silicones, dérivés fluorés...

⇒ *agents de rhéologie* (1): acryliques, cellulosiques, polyuréthanes.

⇒ *agents de matité* : silice et silicates, cires de polyéthylène.

⇒ *les biocides* : composés organo-stanniques, pentachlorophénol, di-thiocarbamates, dérivés chlorés ou fluorés de thiophthalimide, benzoisothiazolone et dérivés, composés organo-stanniques, pentachlorophénate de sodium, chloracétamide.

Une partie des produits comme des catalyseurs, des agents anti-peau, antisédimentation, mouillant, des dispersants, des agents de matité et certains biocides sont retrouvés dans notre étude comme dans la littérature. Cependant, tous les additifs cités dans la littérature ne sont pas retrouvés dans notre étude, alors que nous en avons répertorié d'autres. Nous retenons deux explications à cette différence de résultats : d'une part, une partie de ces produits a pu être amenée à disparaître et remplacée par d'autres (évolution des techniques, modification de la réglementation...). D'autre part, le nombre d'adjuvants existant est si important qu'il est impossible de les répertorier tous, que ce soit au travers de la bibliographie ou de l'analyse directe de compositions.

Les biocides

Certains auteurs scandinaves détaillent particulièrement le chapitre des biocides, et précisent qu'un grand nombre peuvent être employés (21). Détail dans le tableau ci-dessous :

| en Suède | dans les autres pays |
|--|---|
| 1,2 benzisothiazolin-3-one (BIT) | 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol |
| 2-chloro-acétamide | 1,2-dibromo-2,4-dicyanobutane |
| 5-chloro-2-méthyl-isothiazolin-3-one (Kathon CG) | 2,3-dibromo-propane-amide |
| diiodométhyl p-tolylsulfon | didécyl-méthyl-ammoniumchloride |
| dichlofuanid | acétate de phénylmercure |
| 3-iodo-propénylbutyl-carbamate | N-(fluorodichlorométhyl-thio)phtalamide |
| N-méthylol-chloroacétamide | formaldéhyde |
| 2-phénoxyethanol | hexabutyl-distannoxane |
| 2-noctyl-3-iso-thiazolin-3-on (Kathon LM) | |
| N-((trichloro-méthyl)thio)-phtalimide | |
| methyl-2-benzimidazolecarbamate (carbendazime) | |
| quaternium 15 (Dowicil 100) | |
| 4 chloro-3,5-xylénol | |
| tétrachloro-isophtalonitrile | |

Tableau III.11 : biocides répertoriés par Nörback et al (21)

Une partie des biocides répertoriés dans notre étude se superpose exactement avec ceux cités dans la bibliographie des pays nordiques :

Une étude de 1991 aux Pays-Bas portant sur l'ensemble conservateurs, fongicides ou bactéricides montre que 83 % sont de la famille des isothiazolones, (famille de biocides fréquemment retrouvée dans notre étude) et que dans 48 % des cas il s'agit du 5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one (CMI) ou du 2-méthyl-4-isothiazolin-3-one (MI) (15). Elle cite également le Kathon[®], produit très utilisé et retrouvé dans notre étude. Il contient les deux isothiazolones sus-citées et fait partie des biocides employés dans les peintures à l'eau. Habituellement il est composé de 0,35% de MI et 1,15% de CMI, soit 1,5% de produit actif dans une solution aqueuse (Kathon CG[®]). Il peut aussi contenir 1,34% de produit actif (Kathon 886[®]) (22).

Au Danemark, une étude publiée en 94 sur l'exposition professionnelle aux benzisothiazolinones retrouve les mêmes molécules utilisées pour les peintures à l'eau dans de nombreux autres produits. Les auteurs répertorient un mélange de 5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one (CMI) et son dérivé chloré le 2-méthyl-4-isothiazolin-3-one (MI) dans 550 produits, le 1,2-benzisothiazolin-3-one (BIT) dans 156 produits et le 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one dans 16 produits (23).

Ces molécules peuvent également être contenues dans les shampoings, les produits cosmétiques ou les produits ménagers, car elles sont miscibles avec de l'eau, certains alcools, les glycols et d'autres solvants organiques hydrophiles (22).

Les concentrations d'isothiazolones utilisées dans les peintures à l'eau varient selon les pays. Le benzisothiazolone (BIT) est utilisé à une concentration maximale de 0,025% dans la peinture à l'eau d'après la littérature suédoise. Nous notons que dans notre étude, qui répertorie des peintures françaises, les concentrations en biocides sont supérieures aux chiffres retenus dans les pays nordiques.

Les amines

En ce qui concerne les amines, nos résultats concordent qualitativement avec la littérature : les auteurs francophones (11,4) citent l'ammoniac et la DMAE comme les amines les plus fréquentes. Cavigneau (24) cite de manière générale les amines aliphatiques et alicycliques. En revanche les données quantitatives sont discordantes : d'après l'INRS (4) les concentrations seraient inférieures à 1% et d'après Kiffer (1) et Gérin et al (11) elles ne dépassent pas 3%. Hors dans notre étude nous avons retrouvé des taux d'amines atteignant 3% et 6.2% pour des peintures sol et métal, ainsi que 4.5% (de DMAE) pour des peintures automobiles. Il apparaît donc que la littérature sous-estime de manière significative les niveaux de concentration (et donc les niveaux d'exposition) à ces additifs.

Conclusion

Les données répertoriées dans la littérature permettent une première approche des familles de produits contenus dans les peintures à l'eau. Etant donné l'évolution permanente de ces peintures, elles sont insuffisantes pour connaître précisément le profil de chaque type de peinture et donc ses risques potentiels sur la santé. La littérature française est trop ancienne et celle, plus récente, des pays nordiques n'est exploitable que partiellement.

L'étude des compositions de peintures actuelles au travers de notre étude a permis de réactualiser ces données. Nous avons constaté par ailleurs que chaque marque présente des particularités de compositions. Enfin la fréquence des éthers de glycol, des amines et des biocides dans les peintures à l'eau en font un produit tout à fait particulier à distinguer des peintures « classiques » pour l'évaluation du risque toxique.

IV- Toxicité des peintures à l'eau

IV.1 - Facteurs déterminant la toxicité des peintures

Les dangers intrinsèques des peintures dépendent bien sûr de leur composition. Comme nous l'avons vu précédemment, celles-ci sont très variées et dépendent du type d'utilisation de la peinture. Le type de support, l'environnement physique (rayonnement, chaleur, humidité) et chimique, ainsi que les propriétés spécifiques attendues (résistance à la corrosion, ignifuge, longévité dans le temps) sont autant de caractéristiques à prendre en compte pour déterminer le choix d'un type de peinture.

Dans la démarche d'évaluation des risques toxiques, il faut bien différencier les risques inhérents à la production des peintures et vernis de ceux liés à l'application de ces produits sur un support. Dans le premier cas, l'ensemble des constituants joue un rôle important, alors que dans le deuxième cas, il faut tenir compte de la quantité de chaque composant dans la peinture.

L'adjonction d'eau ne modifie pas les caractéristiques chimiques des différents composants. Par nature une peinture à l'eau est commercialisée avec de l'eau dans l'emballage. Si certains constituants réagissaient avec l'eau à une vitesse appréciable, le produit évoluerait et ses performances seraient fonction de la durée du stockage avant application. L'eau est par ailleurs l'un des éléments des intempéries qui dégradent les revêtements principalement en exposition extérieure, mais aussi à l'intérieur des locaux dans les pièces humides (cuisines salles d'eau...). Les matières premières sont donc sélectionnées pour avoir une résistance optimale à l'hydrolyse et la dissolution (8).

En plus de la composition, les risques toxiques dépendent de la voie de pénétration dans l'organisme, du type d'organe atteint, du mécanisme d'agression et de critères techniques tels que le mode d'application, le mode de séchage, et des protections collectives et individuelles mises en place. Ainsi l'application au rouleau, à la brosse, ou au pinceau ne génère que des vapeurs de substances volatiles, alors que la pulvérisation pneumatique produit un aérosol liquide contenant l'ensemble des constituants de la peinture. Ce mode d'application est de loin celui qui entraîne les risques toxiques les plus importants et il impose l'utilisation de cabine et le port d'équipement de protection individuel (EPI) respiratoire.

IV.2 Toxicité des composés retrouvés dans l'étude

IV.2.1 - Résines

Les acryliques et leurs dérivés (ubiquitaires)

Elles sont polymérisées donc normalement inertes. Le danger respiratoire peut provenir des résidus de monomères et des produits de dégradation thermique au cours des opérations de décapage (24, 25). Les dérivés styréniques peuvent être des irritants oculaires.

Les dérivés vinyliques (peintures murales)

Les résines polyvinyles sont irritantes et allergisantes au niveau cutané et respiratoire.

Les époxydiques (peintures fonctionnelles : sols) (24,26,27)

La résine époxy entièrement polymérisée n'est pas allergisante. Mais le danger peut provenir des résidus de monomères et des produits de dégradation sous l'action de la chaleur, de la lumière ou du vieillissement. Il existe plusieurs substances allergisantes :

- *le monomère* lui-même (son relarguage à partir de la résine polymérisée est toujours possible). Le monomère est très sensibilisant, alors que les polymères le sont beaucoup moins. Plus le poids moléculaire (PM) est élevé, moins la résine est allergisante. Dans le polymère obtenu il peut persister 10 à 15 % de monomères, et même des constituants de base comme l'épichlorhydrine (moins de 1 ppm en général et toujours moins de 10 ppm).

Le principal responsable des allergies aux résines époxy est l'oligomère 340.

- *les constituants de base* : l'épichlorhydrine et le bisphénol A

Des cas de brûlures par l'épichlorhydrine apparaissant dans un délai de quelques minutes à quelques heures après l'exposition sont décrits chez des chimistes.

- *Les durcisseurs* utilisés pour obtenir une molécule tridimensionnelle. Ce sont des amines qui sont très irritantes du fait de leur alcalinité.

Dans le bâtiment, une peinture époxydique est toujours appliquée à la brosse ou au rouleau, ce qui entraîne surtout un risque cutané.

Les polyuréthanes (sols)

Les polyuréthanes résultent généralement de la réaction de polyisocyanates sur des polyols. Le groupe isocyanate réagit avec l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle du polyol.

Dans le bâtiment on utilise les polyuréthanes en émulsion ou aquaréthanes, peu souvent employées du reste car trop chères, ou les polyuréthanes mono-composants.

Alors qu'il n'y a plus de fonctions isocyanates libres dans les aquaréthanes (les polyuréthanes sont déjà constituées avant leur dispersion), celles-ci existent dans les polyuréthanes mono-composants qui durcissent à l'air par libération de la fonction bloquée au moment de l'élimination du CO₂. Le danger théorique d'irritation oculaire, cutanée et respiratoire, bien décrit pour les isocyanates (mono et polyisocyanates) est donc présent. Par contre, du fait de la réaction de ces fonctions avec la vapeur d'eau et surtout l'application de ces peintures essentiellement au rouleau et au pinceau, le risque est très faible (8). Il est cependant à considérer en cas d'application au pistolet (aérosolisation). A ce jour, aucune étude métrologique n'étaye cet aspect théorique.

Les polyesters (carrosserie)

Obtenus par polycondensation de diacides insaturés ou d'anhydres d'acides et de glycols, ils contiennent également du styrène, solvant monomère intervenant dans le processus de réticulation de la résine, qui est un irritant cutané (28, 29).

IV.2.2 - Solvants

Les solvants organiques « classiques » (hydrocarbures, alcools etc...)

En raison de leurs taux généralement très faibles dans ces peintures, les effets toxiques habituellement décrits (troubles neurologiques, hépatiques...) ne sont pas à retenir avec les peintures à l'eau.

Les éthers de glycol (EG) (16,17)

La toxicité des éthers de glycol a fait l'objet d'une revue générale dans un document de synthèse et recommandations publié par l'INSERM en 1999 (30).

Classification :

Les éthers de glycol se répartissent comme suit :

- deux grandes familles chimiques: les dérivés de l'éthylène glycol et les dérivés du propylène glycol.
- trois groupes de toxicité : I, II, III, par ordre de toxicité décroissante.

- Les produits du groupe I sont le méthyl glycol (MG) et son acétate (AMG), l'éthyl glycol (EG) et son acétate (AEG). L'EG et l'AEG sont des éthers de glycol qui ont été largement utilisés dans l'industrie, principalement dans les peintures.
- Les produits du groupe II comprennent le butyl glycol (BG), l'éther de glycol le plus utilisé et fréquemment rencontré dans les peintures en phase aqueuse.
- Les produits du groupe III comprennent les dérivés du propylène glycol sauf l'isomère β du méthoxypropanol et son acétate qui appartiennent au groupe I.

Cinétique

La pénétration des éthers de glycol par voie respiratoire est forte et proportionnelle à l'effort physique (augmentation de la ventilation pulmonaire). La voie cutanée représente une part très importante de l'absorption totale, et l'eau la facilite.

Indicateurs biologiques d'exposition

L'INRS (31) liste les indicateurs biologiques d'exposition (IBE) pour les éthers de glycol (voir annexe 2). Un certain nombre manque de sensibilité ou de spécificité. Le dosage sanguin du butylglycol en fin de poste a été proposé mais peu de données sont disponibles sur le sujet (moins de 0.1% du produit est éliminé sous forme inchangée dans les urines). Les IBE les plus intéressants sont les métabolites urinaires : les acides alkoxyacétiques exprimés en mg/g de créatinine (30).

Toxicité des éthers de l'éthylène glycol : bilan de l'expérimentation animale

☞ Embryotoxicité et foetotoxicité :

En 1979 Nagano et al constatent que les dérivés de l'éthylène glycol entraînent une atrophie testiculaire chez la souris (32). Tyl et al (33), Smith (34), Hardin et al (35) et Nelson et al (36) rapportent des malformations embryologiques chez les rongeurs. En 1984, ces derniers ainsi que Loch-Carusio et al (37) concluent que les éthers à courte chaîne (éthylène glycol, ethylglycol et butylglycol = EGME, EGEE, EGBE) ont un potentiel embryotoxique supérieur aux éthers à longue chaîne. Ghanayem confirme ces données en 1996 (38) et précise qu'à contrario l'allongement de la chaîne de carbone augmenterait le risque hémolytique, l'EGBE (butylglycol) étant le composé le plus toxique. Les études publiées depuis vont dans le même sens (39, 40,41,42,43), sauf Kheit et al (44) qui publie en 1996 une étude sur des souris transgéniques dans laquelle ils remettent en question les résultats de leurs confrères.

☞ Hématotoxicité et myélotoxicité :

Elle est étudiée depuis 1956. Ghanayem suite à de nombreuses expérimentations (45,46,47,48) publie en 1996 un bilan de ses recherches (38). Il décrit que l'administration (voie d'entrée non précisée) d'EGME ou d'EGEE entraîne une hémorragie au niveau de la

moelle osseuse, une aplasie et la suppression de la formation des précurseurs des granulocytes (macrophages), ainsi qu'une inhibition de l'érythropoïèse. L'EGME est le plus myelotoxique, suivi de l'EGEE et de l'EGBE (butylglycol).

L'EGBE entraîne une anémie hémolytique plus marquée chez le rat âgé que chez le jeune rat (49). L'exposition répétée à l'EGBE entraîne une « tolérance » avec diminution dans le temps de la sensibilité aux effets hémolytiques de l'EGBE et du BAA (acide butoxyacétique). La tolérance à l'EGBE serait liée au fait que les cellules les plus anciennes sont plus sensibles aux effets de l'EGBE et du BAA, et leur hémolyse consécutive à l'exposition initiale entraîne leur remplacement par des cellules plus jeunes, moins sensibles aux effets hémolytiques de ces toxiques.

Les calcium bloquants apportent une protection significative contre les effets hémolytiques de l'EGBE et du BAA in vitro, indiquant pour les auteurs que le mécanisme d'action du BAA interviendrait sur la paroi membranaire du GR.

En raison de la différence de sensibilité aux éthers de glycol constatée selon les espèces, l'étude des effets membranaires des dérivés acides des éthers de glycol pourrait permettre de mieux cerner leur mécanisme d'action et donc leur potentiel toxique chez l'homme.

Toxicité des éthers de l'éthylène glycol : constats chez l'homme (38)

☞ Embryotoxicité et foetotoxicité

Chez l'homme l'embryotoxicité des éthers de l'éthylène glycol est suspectée depuis au moins vingt ans : en 1978 Straub et al publient un article mettant en cause le butoxyethanol en raison de la prévalence anormalement élevée de fausses couches constatées parmi les salariées travaillant dans une usine de production de matériel électronique et exposées entre autres à ce solvant (50).

En 1994 lors du Symposium de Pont à Mousson, Cicollela confirme ces données (16,17) :

- **Effets tératogènes** : une étude européenne dirigée par l'INRS a conclu à un risque multiplié par deux de malformations sévères: fentes orales, anomalies du système nerveux central et musculosquelettique chez les femmes exposées aux éthers de glycol pendant le premier trimestre de la grossesse.
- **Effets sur la reproduction** : deux études aux USA montrent un taux à 2.8 et 3 fois plus élevé d'avortements spontanés chez les femmes exposées aux éthers de glycol. La question du niveau d'exposition aux éthers de glycol reste posée, les niveaux réels d'exposition n'ayant pas été mesurés.

- **Effets testiculaires:** trois études récentes ont montré une relation significative entre la diminution de la fertilité masculine et l'imprégnation en métabolites de l'éthyl glycol et de l'acétate d'éthyl glycol.

☞ *Hématotoxicité et cancérogénicité*

- **Le risque cancérogène:** les dérivés de l'éthylène glycol sont suspects d'être cancérogènes, étant donné la réactivité des métabolites intermédiaires des monoéthers dérivés de l'EG.

Ces métabolites font partie des aldéhydes, famille de substances chimiques souvent très réactives et dont certains membres sont des cancérogènes connus chez l'animal: formaldéhyde, acétaldéhyde... (16,17).

- **Le risque hématologique :** l'éthyl glycol et l'acétate d'éthyl glycol ont été suspectés entraîner les mêmes troubles hématologiques que le benzène (pancytopenie, affections dysplasiques, myélodysplasies, syndrome myéloprolifératif, leucémies). C'est le "benzolisme sans benzène"(16,17). Cependant ces résultats n'ont pas été confirmés par M.Hours et al (51) qui ne retrouvent aucune relation entre l'exposition aux éthers de glycol et la survenue de leucémie aiguë myéloïde chez 200 patients exposés et atteints de cette maladie (étude cas-témoin).

Le butylglycol (BG ou EGBE)

C'est le principal dérivé de l'éthylène glycol retrouvé dans les peintures à l'eau.

Toxicocinétique : il pénètre rapidement par voie cutanée, mais aussi par voie digestive et respiratoire où 51% de la dose inhalée est absorbée. Le taux sanguin augmente jusqu'à la deuxième heure puis disparaît deux à quatre heures après la fin de l'exposition. La majeure partie du solvant est métabolisée rapidement au niveau du foie en acide butoxyacétique (BAA) qui est à l'origine de la toxicité. Le métabolite est éliminé dans les urines avec une demi-vie d'élimination de 4 à 6 heures.

Johanson et al (52) montrent que deux facteurs favorisent la pénétration cutanée du BG :

1°) *La dilution du BG dans l'eau* : le modèle des alcools : la perméabilité cutanée aux alcools aliphatiques purs diminue avec l'allongement de la chaîne de carbones. La dilution en phase aqueuse provoque l'inverse: elle augmente la perméabilité, cet effet étant plus prononcé pour les alcools comprenant des longs groupes alkyls. Des effets similaires sont attendus avec le butylglycol, qui comprend une fonction alcool et six carbones.

Comme pour les alcools aliphatiques, le coefficient de perméabilité de la peau des cobayes pour le butylglycol est directement proportionnel au degré de dilution dans l'eau du BG.

La cinétique d'absorption du BG est comparable à celle de l'éthanol. La perméabilité de l'épiderme pour le BG serait liée à la fois à ses propriétés d'hydro et de liposolubilité : la faible perméabilité du BG concentré est comparable à celle des alcools hydrosolubles à courte chaîne, alors que la perméabilité élevée de la peau pour le BG en solution est plutôt similaire à celle observée pour les alcools liposolubles à longue chaîne.

2°) *Le temps d'exposition et la concentration* : l'administration percutanée de BG chez le cobaye entraîne une élévation de son taux sanguin proportionnelle aux doses administrées (le coefficient de pénétration étant trois fois supérieur si le BG est dilué). En cas de reexposition, les taux sanguins atteignent le double des valeurs obtenues au cours de la première exposition. Les auteurs expliquent ce résultat par la somme des deux phénomènes suivants :

- ralentissement du métabolisme du BG avec le temps
- augmentation de la perméabilité cutanée au BG avec le temps.

Au total : le coefficient de pénétration cutanée du BG augmente avec sa dilution dans l'eau.

Une pénétration significative est constatée même pour des dilutions de 95%.

Bien que les effets du BG paraissent moindres chez l'homme, d'après les auteurs la cinétique de pénétration cutanée chez l'homme devrait suivre un profil similaire à celle observée pour les cobayes en ce qui concerne les effets de la dilution du BG sur le coefficient de pénétration.

Choix d'un marqueur biologique de l'exposition (IBE) des salariés au BG

Les mesures atmosphériques du BG sont insuffisantes pour évaluer les niveaux d'exposition des peintres car elles ne prennent pas en compte la pénétration cutanée.

L'acide 2-butoxyacétique (BAA) est le majeur métabolite du BG. Son dosage urinaire en fin de poste (ou le lendemain matin) reflète l'exposition du jour même. C'est un paramètre spécifique et absent chez les sujets non exposés. En cas d'exposition concomitante à d'autres éthers de glycols, le dosage des métabolites urinaires devra se faire en fin de semaine (31).

Rettenmeier et al (53) proposent également de doser le N-butoxyacétyl-glutamine (BAA-GLN) qui est un métabolite du BAA. Les auteurs ont testé négativement les urines du lundi matin de six carrossiers-peintres exposés au BG au cours de leur travail. Les urines du vendredi soir contiennent jusqu'à 7 mmol/l de BAA et BAA-GLN. Il existe des variations de taux importantes (jusqu'à 45 fois!) selon les échantillons alors que les peintres sont soumis à des niveaux d'exposition identiques.

En moyenne 50% du BAA est métabolisé et éliminé sous forme de BAA-GNL. Les taux retrouvés pour chacun de ces métabolites sont proportionnels dans chaque échantillon. Le

BAA-GNL est également retrouvé dans les échantillons présentant de faibles concentrations en BAA. (Pour des raisons techniques (instabilité à la température...) le BAA-GNL n'est pas détecté par la chromatographie gazeuse. Il a fallu utiliser une méthode par HPLC pour pouvoir mesurer à la fois le BAA et le BAA-GNL)).

Au total : la mesure du BAA-GNL pourrait représenter, en complément de celle du BAA, un marqueur intéressant pour évaluer l'exposition des salariés au BG.

En raison des taux parfois très importants retrouvés pour ce métabolite, les auteurs préconisent sa mesure systématique en plus du BAA, afin de limiter les risques de sous-estimation de l'exposition des peintres au BG.

Effets hémolytiques du butyl glycol (EGBE) :

1. *chez l'animal* :

l'exposition à l'EGBE entraîne une anémie hémolytique aiguë chez l'animal. L'inhibition de l'alcool déshydrogénase hépatique du rat entraîne une protection vis à vis de la toxicité de l'EGBE associée à une baisse très importante de la formation de BAA.

In vitro l'EGBE n'affecte pas les érythrocytes, alors que le BAA entraîne une hématotoxicité dose et temps dépendants. L'activation de l'EGBE en BAA serait donc un prérequis essentiel pour le développement d'une hématotoxicité in vivo. La toxicité varie selon les espèces (les mammifères n'étant pas tous plus résistants que certains rongeurs).

2. *chez l'homme* :

Udden (54) n'a retrouvé aucune altération des GR humains après incubation in vitro avec du BAA.

La position de la fonction éther dans le BAA semble être primordiale dans la genèse de cette hémolyse. Les effets du BAA chez l'animal étant moins marqués lorsque l'échantillon contient des réticulocytes, les auteurs ont décidé d'étudier la toxicité du BAA chez la personne âgée et chez les patients souffrant de troubles hémolytiques congénitaux. Ils ont testé in vitro le BAA avec des GR de patients atteints de drépanocytose mais n'ont pas mis en évidence d'effet hémolytique sur les hématies falciformes. L'effet du BAA sur les autres anémies hémolytiques congénitales reste à étudier.

Ghanayem en 1989 montrait que de très fortes concentrations en BAA (8 mmol/l) entraînaient une hémolyse des GR humains après 4 heures d'incubation. Il cite d'autres auteurs (Gijzenbergh et al et Rambourg-Schepens et al) ayant rapporté en 1988 et 1989 des faits similaires.

D'autres études (non référencées dans le texte) indiquent que l'incubation de GR humains pendant 4 heures avec 10 mmol/l de BAA entraîne une baisse de la déformabilité du GR, sans toutefois provoquer d'hémolyse. Cette dernière serait à redouter en cas d'ingestion de BG à des taux suffisamment élevés pour entraîner des concentrations intracorporelles de BAA atteignant les 10 mmol/l. Hors du cas du suicide ou de l'accident chez l'enfant, les expositions professionnelles sont respiratoires et/ou cutanées, donc théoriquement beaucoup plus faibles. Les auteurs concluent donc que les taux de BAA suite à une exposition professionnelle sont trop faibles pour pouvoir entraîner une hémolyse.

Commentaire : Les études les plus récentes tendent à montrer qu'en raison de la bonne résistance du GR humain aux effets hémolytiques du BAA, les niveaux d'exposition professionnelle en BG ne peuvent pas générer des concentrations de BAA suffisantes pour entraîner une hémolyse.

Cependant les effets à long terme de ce solvant reste inconnus. En raison du nombre encore important de questions sans réponses (existe-t-il d'autres métabolites toxiques ? quelle est l'importance de la susceptibilité individuelle ? quels sont les effets à long terme ? quel est le mécanisme de la toxicité du BAA ? etc...), le BG doit être considéré comme un produit potentiellement toxique pour l'homme.

Plus généralement plusieurs problèmes ne sont pas résolus :

- Les niveaux d'exposition pour lesquels les effets toxiques ont été constatés n'ont pas été mesurés.
- La question du risque cancérigène n'est pas tranchée.
- Pour la plupart des EG employés dans les peintures à l'eau il n'existe pas de VME.

Enfin, les éthers de glycols ne figurent qu'au tableau 84 des Maladies Professionnelles (MP) et les affections mentionnées se limitent au syndrome ébrieux ou narcotique et aux troubles cutanés irritatifs ou eczématiformes. Aucune autre pathologie évoquée ci-dessus n'y figure.

Texanol® (55)

Numéro C.A.S. : 25265-77-4

Synonyme : 2,2,4-triméthyl 1,3-pentanediol monoisobutyrate ou

2-Méthylpropanoic acid, 2,2,4-Trimethyl-3-Hydroxypentyl ester. C'est un ester dont la synthèse est issue de la réaction d'un acide organique (dérivé de l'acide propanoïque) sur un alcool (dérivé du propanediol).

Fonction : le Texanol est un solvant peu utilisé, mais fréquemment retrouvé dans les peintures à l'eau.

Toxicité: *Chez l'animal* : Les études rapportent uniquement des effets très modérés type irritation cutanée et oculaire. Les tests de sensibilisation sont négatifs. L'exposition chronique n'entraîne pas de trouble hématologique ni d'anomalie d'organe significative. Aucun effet sur la reproduction n'a été constaté. Les tests de mutagénicité sont négatifs.

Chez l'homme : aucun cas d'intoxication aiguë ou chronique n'a été rapporté.

Au total : en raison de l'absence de toxicité significative décrite dans la littérature, et de ses concentrations habituellement faibles dans les peintures à l'eau, aucun risque toxique particulier n'est à retenir pour les peintres avec ce composé.

N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)

Numéro C.A.S. : 872-50-4

Fonction : la NMP est une cétone, intermédiaire de synthèse des matières plastiques. Elle est employée dans de nombreux produits en raison de sa miscibilité complète dans les systèmes aqueux et organiques. Elle est utilisée comme substituant des solvants halogénés. Elle a été par ailleurs utilisée en cosmétologie et en pharmacie car elle potentialise la pénétration cutanée de nombreuses substances (28,56).

Toxicité : *Chez l'animal* : elle peut entraîner des effets irritants cutanés modérés ainsi qu'une atteinte oculaire pouvant aller jusqu'à des lésions cornéennes importantes et des conjonctivites (57).

Une exposition importante, quelle que soit la voie d'absorption entraîne une atteinte testiculaire et une neutropénie chez le rat (58). La NMP est embryo et foetotoxique chez l'animal à des doses infratoxiques pour les femelles gestantes (59). Les données actuelles semblent confirmer que la NMP n'est pas mutagène.

Chez l'homme : en 1987 il n'existait aucun cas signalé d'intoxication aiguë ou chronique ni de sensibilisation à ce solvant (57). Depuis, des cas de dermites irritatives et d'atteintes oculaires ont été décrits (59).

Mais surtout, la NMP est actuellement suspectée d'être embryo et foetotoxique également chez l'homme. En 1996 Solomon et al (60) publient le cas d'une jeune laborantine enceinte

qui manipule environ 1 L de NMP/j sans protection adaptée. Au total elle aura été exposée à la NMP 42 h/semaine sans aucune protection (pas de ventilation ni d'EPI) jusqu'à la 20^e semaine de grossesse, plus un pic d'exposition à la 16^e semaine (lors du nettoyage d'un bidon tombé à terre). Un mois plus tard l'échographie met en évidence un retard de croissance intra-utérin, et 2 semaines après on constate une mort fœtale in utero. L'autopsie retrouvera uniquement un placenta hypotrophique pour l'âge gestationnel.

Pour cette femme aucune étiologie précise n'a pu être mise en évidence à part l'exposition importante et répétée à la NMP dès le début de la grossesse.

VME en Allemagne : 100 ppm soit 400 mg/m³.

IV.2.3 – Pigments (61,62)

Tous les pigments employés dans les peintures à l'eau sont sans particularité par rapport aux autres peintures.

L'oxyde de titane est un pigment minéral très courant et le plus représenté dans notre étude. C'est un corps peu toxique, généralement considéré comme une poussière inerte.

Parmi les pigments organiques, on peut citer :

Les dérivés azoïques qui sont des allergisants respiratoires. Par ailleurs, certains peuvent entraîner des troubles hématologiques : ils contiennent plusieurs groupements "chromophores" du type N=N permettant d'unir plusieurs molécules aminées ou hydroxylées. Selon leur structure ils peuvent être hydro ou liposolubles et vont subir diverses bio-transformations dans l'organisme. Ainsi la molécule va subir une hydroxylation entraînant la formation de métabolites intermédiaires réactifs, qui avant d'être conjugués sont toxiques :

- il existe une action méthémoglobinisante pour les pigments préparés à partir d'amines aromatiques ou de dérivés nitrés aromatiques.
- une action cancérogène est suspectée pour les dérivés des naphtylamines et du biphényle, au niveau vésical. Des expérimentations animales ont mis en évidence des localisations hépatiques.

Les dérivés anthraquinoniques : la 2-amino-anthraquinone est suspectée d'être allergisante.

les dérivés anthraquinoniques comportent aussi des doubles liaisons. Après réduction dans l'organisme en dérivés hydroxylés, ils sont susceptibles d'exercer des effets mutagènes. La 1-amino-2-méthyl anthraquinone entraîne 97% de tumeurs cutanées chez le rat.

Les dérivés des phtalocyanines

Il existe une altération de la fonction hépatique chez le rat ainsi qu'une protéinurie et une oligurie. Une impureté présente dans certains dérivés serait mutagène.

IV.2.4 - Charges

Les charges employées dans les peintures à l'eau sont identiques à celles des peintures solvantées classiques et présentent donc peu d'intérêt dans cette étude.

Les plus courantes sont les suivantes :

Carbonate de calcium : composé inerte considéré comme non toxique.

Silicates : les composés cristallisés sont responsables de silicose. Alors que ce risque est à considérer lors de la fabrication des peintures (manipulation de poudres), aucune pathologie liée à cette famille de composés n'a été répertoriée à l'application (24).

IV.2.5 - Additifs

A- Amines (11,4)

- les amines en général sont asthmogènes.
- les amines aliphatiques les plus volatiles peuvent provoquer des dermatites eczématiformes
- les amines aromatiques possèdent un pouvoir cancérrogène, et sont très bien absorbées au niveau cutané. Elles sont classiques dans la littérature mais nous n'en n'avons pas retrouvé dans notre étude.
- L'ammoniac et la triéthylamine sont responsables d'irritation oculaire.

Diméthyléthanomamine

Numéro C.A.S : 108-01-0

Synonymes : Deanol, diméthylaminoethanol, DMAE...

Famille chimique : amine aliphatique : amino alcool/ alkanolamine

Fonction : intermédiaire dans la synthèse des colorants pour tissus, inhibiteur de corrosion pour métaux, émulsifiant pour peintures etc...(63)

Toxicité : *Chez animal* : la DMAE liquide est corrosive pour la peau et les yeux.

Chez l'homme : les vapeurs sont irritantes pour les yeux et les voies respiratoires. Un cas d'asthme est rapporté chez un peintre pistolant une peinture contenant 20% de DMAE (64).

Aucune donnée n'est disponible chez l'homme ni chez l'animal concernant le risque cancérrogène, tératogène ou mutagène.

Classification EU : R10 ; Xi

Pas de VME ne VLE

Triéthanolamine (65,66)

Numéro C.A.S : 102-71-6

Synonymes : daltogen, TEA, trolamine...

Famille chimique : amine aliphatique : amino alcool/ alkanolamine

Fonction : intermédiaire de synthèse pour détergent de surface, utilisation en cosmétologie et pharmacie, inhibiteur de corrosion pour métaux, agent adoucissant, solvant etc...

Toxicité : modérée. L'exposition est surtout cutanée car c'est un composé peu volatil.

- Irritant cutané modéré. Des cas d'allergie cutanée ont été rapportés.
- L'inhalation de vapeurs de TEA peut entraîner une irritation des VADS.
- Les études de cancérogénicité, tératogénicité et embryotoxicité ainsi que mutagénicité chez l'animal sont négatives. Il n'existe pas d'étude sur les effets sur la reproduction.

2-Amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) (67,68,69,70)

Numéro C.A.S : 124-68-5

Synonymes : aminoisobutanol, isobutanolamine, aminohydroxyméthylpropane, nitrométhylpropanol, ...l'AMP fait partie du groupe des mononitroparaffines.

Fonction : variable en fonction des produits (pharmaceutique, anti-corrosion...), agent dispersant pour les pigments dans les peintures à l'eau.

Métabolisme (tests sur le rat) : élimination de manière inchangée dans les urines, métabolisme rénal et hépatique.

Toxicité : Irritant oculaire et cutané en cas de contact prolongé, en raison de son caractère alcalin. Dans la plupart des préparations commerciales l'alcalinité est neutralisée, cependant Cipolla et al décrivent deux cas d'irritation cutanée aéroportée causée par l'AMP contenu dans des teintures pour cheveux.

La dose létale est évaluée à 0.5 à 5g/kg.

B- Biocides

Les biocides les plus couramment utilisés en Europe du Nord et ayant fait l'objet d'études sont tous incriminés dans des effets de type irritation cutanée.

1- Isothiazolinones

Actuellement ce sont les biocides les plus utilisés (71), et leurs propriétés allergisantes sont bien connues.

Le Kathon ® est un produit très répandu comprenant de nombreuses variantes dans sa composition. L'un d'entre eux est composé de chlorométhylisothiazolone (CMI) et du Méthylisothiazolone (MI) dont la toxicité a été étudiée :

- Données expérimentales chez l'animal (22)

Les effets locaux sont de type irritation cutanée et oculaire. Après absorption cutanée, 5 à 17% de la dose est éliminée en 24 heures dans les urines et dans les selles.

L'application de fortes concentrations peut entraîner un escarre et un état sub-comateux.

L'inhalation de taux allant de 0,2 à 1,4 mg/l d'air (aérosol) entraîne un œdème pulmonaire avec dyspnée, salivation et hémoptysie.

Le Kathon[®] est mutagène sur *Salmonella Typhimurium* et *E.Coli*. mais n'a pas d'effet sur l'ADN d'hépatocytes de rats mis en culture ni sur des cellules gonadiques mâles des rats.

Aucun effet sur la fertilité, la reproduction, la santé ou la survie des rats n'a été constaté.

- Données chez l'homme (22)

Elles sont centrées sur les effets cutanés irritants et sensibilisants, avec des effets plus importants avec le CMI qu'avec le MI. Un effet irritatif est observé à partir d'une concentration de 100 mg/l. Pour des concentrations de 400 à 800 mg/l la solution est très fortement irritante. Il est décrit que 1 à 7 % de la population présente une sensibilisation cutanée pour des concentrations aussi basses que 100 mg/l. Chez une personne déjà sensibilisée, une exposition à une concentration de 1,5 mg/l entraîne une réaction positive.

Exemple: Le Kathon[®] contient un mélange totalisant 1,5% de produit actif, soit 15 g/l ou 15000mg/l et utilisé à des concentrations maximales de 1% du poids total. Si on estime sa concentration à 150 mg/kg de peinture (15000 x 1%), on se situe dans la zone légèrement irritative, correspondant aux effets décrits.

Les lésions eczématiformes dues à la benzisothiazoline-3-one sont reconnues en maladie professionnelle tableau 65 du régime général.

Par ailleurs les isothiazolones sont des irritants respiratoires et Lavareille en 1998 (72) décrit un cas d'asthme aux isothiazolones chez un ouvrier de 38 ans : à l'embauche l'examen clinique et les EFR sont strictement normales (VEMS à 108%). Au bout d'un an on apprend qu'il est traité par Zirtec[®] pour un dermographisme. 15 mois après son embauche il déclare une bronchite, avec salves de toux vespérales et dyspnée modérée. 3 mois plus tard il présente un syndrome obstructif important (VEMS à 50% et DEM 25-75 à 34%). Une débitmétrie longitudinale est alors mise en place. Le soir même il fait une crise avec DEP à 3 L/s, l'incitant à prendre des bronchodilatateurs.

L'enquête professionnelle révèle que le patient manipule de nombreuses amines aliphatiques, du glutaraldéhyde, du bisulfite de sodium et des biocides. Les produits sous forme liquide ou pulvérulente sont déversés dans des mélangeurs à grande vitesse (60m³/mn). Les salariés sont équipés de masques à cartouche filtrant les vapeurs organiques, inorganiques et les acides, plus filtration des poussières toxiques: A_xB_xE_xP₂.

Le patient présente un « effet travail » évident avec amélioration très nette de ses performances respiratoires le week-end et aucune crise pendant ses congés.

Le soir de la reprise du travail il fait une nouvelle crise. Les tests pratiqués retrouvent une forte hyperréactivité bronchique non spécifique (HRBNS) avec un test au carbachol positif pour 392 µg (chute du VEMS de 20%). Des tests réalistes avec les produits utilisés sur le lieu de travail sont très positifs avec le Kathon®, avec chute importante du D.M.M, accompagné d'une toux importante. Le maximum de l'effet se manifeste de façon tardive, 6 heures après l'inhalation et dans la nuit qui suit ainsi que le lendemain.

Le patient a été déclaré et accepté en maladie professionnelle. Depuis l'arrêt de l'exposition, il a été en mesure d'arrêter son traitement de fond, mais conserve toujours une HRBNS et une diminution de ses performances respiratoires (VEMS à 92% amélioré à 97% sous β_2 mimétiques). Des cagoules à adduction d'air ont été mises à la disposition des autres salariés. Depuis aucun autre cas n'a été déclaré dans cette entreprise.

2-Formaldéhyde (28)

Numéro C.A.S : 50-00-0

Synonymes : aldéhyde formique ou méthanal.

Fonction : c'est un biocide dans les peintures à l'eau.

Cinétique : pénétration dans l'organisme possible par toutes les voies. La distribution est extrêmement rapide, il est oxydé en acide formique au niveau hépatique, puis conjugué et éliminé dans les urines ou transformé en CO₂ et éliminé par voie pulmonaire.

Toxicité aiguë : risque de kérato-conjonctivite en cas de projection oculaire et brûlure chimique en cas de projection cutanée. L'inhalation de vapeurs ou aérosols concentrés peut provoquer un OAP lésionnel.

Toxicité chronique : allergie cutanée et respiratoire, atteinte du SNC pour les professions très exposées, cancer des fosses nasales et des sinus, cancer broncho-pulmonaire (controversé).

Le formaldéhyde est classé dans le groupe 2A (cancérogène probable pour l'homme) par le CIRC (Centre International de Recherche contre le Cancer).

3-Diuron (28, 73, 74)

Numéro C.A.S : 330-54-1

Fonction : dérivé de l'urée, très utilisé comme désherbant en agriculture malgré sa rémanence de plusieurs mois, il est employé comme biocide dans les peintures à l'eau.

Cinétique : la pénétration cutanée est la voie d'absorption dominante. La biotransformation hépatique donne des dérivés méthémoglobinisants.

Toxicité: *Chez l'animal* : des effets embryo et foetotoxiques sont rapportés pour des doses très importantes, bien supérieures aux concentrations retrouvées dans les champs traités.

Chez l'homme : c'est un irritant cutané, oculaire et les voies respiratoires.

Les effets à long terme (cancérogénèse, reproduction) sont inconnus.

VME : 10 mg/m³.

4- Carbendazime (75)

Numéro C.A.S. : 10605-21-7

Fonction : le carbendazime est le fongicide le plus utilisé de la famille du benzimidazole.

Toxicité : *Chez l'animal* : il présente une faible toxicité aiguë.

Les études de la toxicité chronique divergent. Certains observent une anémie, une augmentation du poids du foie et une diminution du poids des testicules avec dégénérescence tissulaire et atteinte de la spermatogénèse après des expositions massives.

Après ingestion de fortes doses durant les deux premières semaines de gestation, des effets tératogènes ont été constatés.

Chez l'homme : il n'existe aucune publication d'intoxication aiguë ou chronique. L'aérosolisation du produit peut être irritante pour la peau, l'œil et les voies respiratoires.

5- Métaborate de baryum

Numéro C.A.S. : 13701-59-2

Fonction : le métaborate de baryum est utilisé comme biocide dans peintures à l'eau.

Toxicité : chez l'homme aucune information n'est disponible.

6-Insecticides organophosphorés (OP) (28)

Les détails de composition ne sont pas précisés dans les résultats de notre étude.

Fonction : pesticides en agriculture (faible rémanence), anti-parasitaires externes (antipuces, antipoux...) biocides dans les peintures à l'eau.

Cinétique: ce sont des composés peu volatils pour la plupart, très peu hydrosolubles mais très liposolubles et peu stables. Les voies de pénétration sont principalement cutanées et respiratoires (particules d'aérosol si pistolage). Les métabolites des OP présentent une activité anticholestérasique. La voie d'élimination principale est urinaire et inférieure à 48 heures.

Toxicité: elle est principalement neurologique et résulte de l'inhibition de l'acétylcholinestérase, entraînant des effets muscariniques (action parasympathique périphérique sur le muscle lisse) nicotiniens (action sur la plaque motrice des muscles squelettiques et action sympathique cholinergique) et centraux.

- La projection oculaire entraîne vision trouble, myosis serré et fasciculation des muscles oculomoteurs.
- L'inhalation d'aérosol entraîne une dyspnée asthmatiforme, voire un syndrome de Brooks.
- Les intoxications systémiques ne concernent pas les peintres (épandage en agriculture).
- La manipulation régulière des OP entraîne une irritation cutanée voire une sensibilisation.
- le pouvoir cancérigène est mal évalué (manque d'études épidémiologiques). Certains composés sont classés 2B par le CIRC.
- des effets tératogènes sont rapportés et expérimentalement certains OP ont une action sur la spermatogénèse.

7- Insecticides pyréthrinoïdes (28)

Les détails de composition ne sont pas précisés dans les résultats de notre étude. Les peintures peuvent contenir de la deltaméthrine, de l'alphaméthrine ou de la cyperméthrine. Ce sont des composés stables, peu volatils, peu hydrosolubles mais très liposolubles.

Fonction : pesticides en agriculture (très utilisés car efficaces à faibles doses et peu toxiques chez les mammifères, absence de rémanence), biocides dans les peintures à l'eau.

Cinétique: la pénétration dans l'organisme est possible par toutes les voies. La voie cutanée est limitée à 0,1% de la dose déposée sur la peau (faible bio-disponibilité des pyréthrinoïdes).

Toxicité : les pyréthrinoïdes sont très irritants pour la peau et les voies respiratoires.

Leur toxicité neuromusculaire n'est jamais observée en milieu professionnel en l'absence d'absorption systémique significative.

Les études de cancérogénèse animale sont négatives pour la plupart des composés. Les études sur la reproduction montrent que la deltaméthrine provoque des retards d'ossification chez la souris.

VME : 5 mg/m³.

8- Chlorure de benzalkonium (76,77,78,79)

Numéro C.A.S. 8001-54-5

Fonction : désinfectant (plaies superficielles), conservateur, biocide des peintures à l'eau.

Toxicité : irritant cutané, oculaire et respiratoire. Composé responsable d'allergies de contact.

Il est par ailleurs embryotoxique et foetotoxique chez l'animal.

C- Divers

Benzoate de soude (80,81,82)

Numéro C.A.S. : 532-32-1

C'est un dérivé de l'acide benzoïque.

Fonction : utilisé comme conservateur alimentaire et dans les produits cosmétiques, c'est un inhibiteur de corrosion pour les peintures à l'eau. Cependant certains le classent parmi les biocides, en raison de sa capacité à freiner la croissance des micro-organismes. Sa présence dans une composition permet de renoncer partiellement à l'emploi de biocides.

Cinétique/élimination : le benzoate est rapidement éliminé dans les urines après avoir été métabolisé en acide hippurique.

Toxicité : irritant cutané, oculaire et respiratoire en cas d'aérosolisation du produit.

Des cas d'asthme et d'urticaire sont répertoriés dans le cadre d'allergies alimentaires. Aucun cas de sensibilisation professionnelle n'est encore décrit.

Il n'existe aucune donnée concernant le potentiel cancérigène, mutagène ou sur la reproduction.

Ethylhexyl sodium sulfosuccinate (83,84)

Numéro C.A.S. : 577-11-7

Fonction : en thérapeutique c'est un lubrifiant ou un laxatif. Il est également retrouvé dans les détergents et les additifs alimentaires. Dans les peintures à l'eau c'est un additif utilisé comme surfactant (agent mouillant).

Toxicité: Chez *l'animal* : des lésions cutanées et ophtalmologiques sévères sont rapportées chez le lapin. L'exposition à de fortes doses entraîne une atteinte hépatique, rénale, pulmonaire, du SNC et du système digestif.

L'administration à des doses toxiques chez la rate gestante entraîne des malformations fœtales. Aucun effet mutagène n'a été observé expérimentalement.

Chez l'homme : des cas d'irritation oculaire et cutanée ont été rapportés, ainsi que quelques cas de sensibilisation cutanée.

Polyloxanes :

Numéro C.A.S. : ?

Fonction : ce sont des plastifiants retrouvés dans les peintures en phase aqueuse.

Nous n'avons trouvé aucune publication sur ces composés. Les plus proches sont les siloxanes (silicones).

Toxicité : les silicones sont des polymères stables synthétisés par réaction du chlorure de méthyl sur du silicium. On les emploie dans le domaine médical comme bio-matériau (prothèse mammaire, implants divers...) (28). La plupart des silicones qui ont été étudiées sont peu toxiques, mais parfois irritantes (85). Aucun effet toxique n'a été observé chez l'homme suite à l'utilisation professionnelle de polydiméthylsiloxanes (PDMS) (C.A.S : 63148.62.9) et ce durant de nombreuses années dans divers secteurs d'activités (86).

Methylchloroacétamide (87)

Numéro C.A.S. : 96-30-0

Fonction : additif divers des peintures à l'eau.

Toxicité : Chez *l'animal* : la DL50 est de 100 mg/kg chez la souris. Les détails autres que la dose létale n'ont pas encore été signalés.

Chez l'homme : aucune information n'est disponible. Un composé voisin, le Chloroacétamide ($\text{Cl-CH}_2\text{-CO-NH}_2$) est utilisé comme conservateur de colles. L'allergie cutanée professionnelle au Chloroacétamide des colles pour papier est connue depuis 1976 (88).

Tetrachloroisophthalonitrile (89,90,91)

Numéro C.A.S. : 1897-45-6

Fonction : le tetrachloroisophthalonitrile est un fongicide d'origine américaine employé en agriculture, plus connu sous différentes appellations : chlorothalonil ®, Daconil ®.... Il appartient à la famille des dérivés phtaliques.

Toxicité : Chez *l'animal* : c'est un irritant cutané modéré mais puissant au niveau ophtalmologique. L'administration chronique entraîne des tumeurs rénales et gastriques.

Chez l'homme : des cas d'allergie cutanée professionnelle ont été signalés (dont un cas chez un peintre) (88). L'anhydride phtalique relargué en cas de chauffage (décapage thermique) est asthmogène. Il est classé cancérigène probable chez l'homme (92).

Tetraazatetradecane-diamine (85)

Numéro C.A.S. : 4067-16-7

Fonction : la Tetraazatretradecane-diamine est une polyamine aliphatique. Jones et al (93) ont testé sur le rat plusieurs agents chélateurs aminés pour l'élimination rénale du cadmium. La Tetraazatretradecane-diamine fait partie des chélateurs aminés les plus efficaces.

Toxicité : Chez *l'animal* : par ingestion entérale, la DL50 chez le rat est de 1600mg/kg. Les tests de mutagénicité pratiqués sur les micro-organismes *Salmonella Typhimurium* sont positifs.

Chez *l'homme* : les polyamines aliphatiques sont asthmogènes (tableau Maladies Professionnelles n°49).

Polyphosphate de sodium (94)

C.A.S : 68915-31-1

Fonction : additif divers des peintures à l'eau.

Toxicité : Chez *l'animal* : la dose létale 50 chez la souris (ingestion) est de 7572 mg/kg

Chez *l'homme* : il n'existe pas d'information disponible.

Nitrite de sodium (95)

Numéro C.A.S. : 7632-00-0

Fonction : c'est un agent anti-rouille dans les peintures à l'eau.

Toxicité : Chez *l'animal* : effet méthémoglobinisant chez le chien. Pour l'instant il n'existe pas d'argument en faveur d'une toxicité chronique ni carcinogénicité. L'embryotoxicité est liée au potentiel méthémoglobinisant (tests sur des souris gestantes).

Chez *l'homme* : effet méthémoglobinisant (surtout chez l'enfant) en cas d'intoxication aiguë: relaxation des muscles lisses avec diarrhée, troubles digestifs et cardio-respiratoires, hypertension intracrânienne. Il n'existe pas d'information sur des effets chroniques.

Classification EU : Xn, R22, R25.

Hexylène glycol (96)

Numéro C.A.S. : 107-41-5

Fonction : solvant, agent mouillant, dispersant. Egalement employé dans les produits de nettoyage, liquides de freins, antigel, cosmétiques, savons.

Toxicité : c'est un irritant cutané modéré (mais il existe des cas de sensibilisation cutanée), irritant oculaire et des voies respiratoires en cas d'inhalation à partir de 500mg/m³.

Aucune information concernant le potentiel carcinogène, tératogène ou ses effets sur la reproduction.

Hexametaphosphate de sodium (97)

Numéro C.A.S : 10124-56-8

Synonymes : calgon...

Fonction : développement photographique, procédés alimentaires, amalgames dentaires, inhibiteur de corrosion. On note qu'il est uniquement retrouvé dans les peintures murales dans notre étude.

Toxicité : produit alcalin pouvant entraîner des lésions oculaires et cutanées.

La dose létale chez l'homme est évaluée à 50 g, conséquence d'une acidose métabolique.

Les tests d'embryotoxicité pratiqués chez la souris gestante sont négatifs. Chez l'homme il n'existe pas d'information concernant le risque cancérigène ou tératogène ou sur la reproduction.

Méthyl Ethyl Cétoxime (98,99)

Numéro C.A.S : 96-29-7

Synonymes : Methyl ethyl ketoxime (MEKO), 23-butanone oxime etc...

Fonction : agent anti-peau des peintures à l'eau.

Toxicité : Les oximes ont un pouvoir oxydant qui va d'une part interférer (tests in vitro) dans le mécanisme d'oxydation de l'hémoglobine, avec accumulation de HbFe³⁺ dans le globule rouge, et d'autre part entraîner une baisse du glutathion érythrocytaire, particulièrement prononcée avec la MEKO. Ces effets constatés in vitro sur le globule rouge ne sont pas retrouvés pour les hépatocytes.

Chez l'animal : un effet méthémogloninissant et des tumeurs hépatiques sont observés en cas d'inhalation ou injection sous cutanée à fortes doses.

Chez l'homme : il n'existe pas d'information disponible.

IV.3 Synthèse par organe et données de la littérature

Plusieurs études suédoises récentes (2,71,100) rapportent des effets de type irritation cutanée et des voies respiratoires. Quelques auteurs suspectent également un retentissement au niveau rénal et hématologique (101). Les effets pulmonaires (diminution du VEMS et de la CVF retrouvés lors de contrôles spirométriques) et rénaux (polyurie) ne seraient pas liés aux solvants organiques ou à l'ammoniac mais pourraient être dus aux isothiazolinones. Les éthers de glycol sont les plus susceptibles de donner des troubles hématologiques.

Pour l'instant les données manquent, et de l'avis même des auteurs, ces résultats doivent être confirmés par d'autres études. Les recherches faites jusqu'à présent n'ont pas encore individualisé clairement la responsabilité de chaque composant dans les différents troubles rapportés par les peintres. Cette difficulté tient probablement à plusieurs facteurs :

- La composition des peintures à l'eau est très complexe et sans cesse en évolution.
- La plupart des peintres utilisent ou ont aussi utilisé des peintures solvantées. Ce type de peinture présente également des risques pour la santé et biaise les analyses visant à individualiser les effets uniquement liés aux peintures à l'eau.

Les composés organiques volatils (COV) émis par les peintures à l'eau représentent des concentrations beaucoup plus faibles que ceux des peintures solvantées, mais ils sont de nature plus complexe.

Ils présentent un risque tout à fait spécifique dû à l'émission de COV par les micro-organismes (MCOV).

IV.3.1 Appareil respiratoire

Les troubles respiratoires sont liés à l'inhalation de substances volatiles et /ou d'aérosols. La pathologie suspectée en priorité avec l'emploi des peintures à l'eau est l'induction d'une hyperréactivité bronchique en raison des nombreux composés irritants respiratoires. Dans la littérature, aucune étude n'a pu démontrer le rôle de ces peintures dans la genèse d'un asthme. Pourtant l'étude des composés des peintures répertoriées dans notre étude révèle que de nombreux composants peuvent être des allergisants et toxiques respiratoires en particulier les biocides et les amines.

| | |
|---|--|
| Irritation, Hyperréactivité bronchique et Asthme | Benzoate de soude |
| | Insecticides pyréthrinoïdes |
| | Diuron |
| | Carbendazime |
| | Chlorure de benzalkonium |
| | Hexylène glycol |
| | formophénol, urée-formol |
| | Polyvinyle acryliques et métacryliques époxydique polyuréthanes (isocyanates) |
| | amines |
| | formaldéhyde |
| | Isothiazolones |
| Insecticides organophosphorés | |

Tableau IV.1 : récapitulatif des composés retrouvés dans notre étude ayant des effets pulmonaires

IV.3.1.1 Peinture à l'eau et hyperréactivité bronchique non spécifique (HRBNS)

Tous les effets liés au reste du travail viennent s'ajouter à ceux des produits contenus dans la peinture : la poussière, omniprésente et majorée lors de la préparation de la pièce, les fibres, parfois le tabac...

Concernant la peinture, le mécanisme d'agression serait double :

1°) mécanisme toxique irritatif avec les produits chimiques contenus dans la peinture à l'eau, et les COV émis par les solvants.

2°) mécanisme biologique avec les MCOV, il s'intégrerait parmi les risques biologiques autres qu'infectieux pouvant être la cause d'une HRBNS (102).

Dans une étude portant sur 207 peintres, Wieslander et al (100) ont réalisé des explorations fonctionnelles respiratoires (EFR) en début et fin de poste chez 18 jeunes peintres n'ayant jamais travaillé avec des peintures solvantées auparavant. Ils n'ont constaté aucune baisse des performances respiratoires.

Ensuite ils ont testé 44 peintres pris au hasard. Ceux-ci présentaient tous une chute du VEMS par rapport à la théorique attendue. La moitié des peintres asymptomatiques du groupe présentait une HRBNS légère, ce qui représente une prévalence cinq fois plus élevée que parmi la population générale (10 à 12 %).

On peut moduler ce résultat devant les chiffres obtenus par la DP20. En effet, 8 mg est la dose en dessus de laquelle on entre dans la catégorie "limite", proche de la normale. On parle d'hyperréactivité bronchique légère lorsque la DP20 se situe entre 8 et 12 mg/l.

➤ agression des voies respiratoires par mécanisme toxique ou irritatif

- la poussière .

- les fibres minérales artificielles, de verre ou de roche : lors des travaux de préparation de surfaces (tissé collé comme support avant le peinturage)

- l'ammoniac: asthmogène.

- les Composés Organiques Volatils: surtout les éthers de glycol, le Texanol ® (2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol, monoisobutyrate) et le TXIB (2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol, diisobutyrate). Ces données concordent avec celles retrouvées par Norbäck et (103).

Berlin et al (104) publient en 1995 le cas d'une employée de bureau présentant un rhume des foins et un érythème facial déclenché spécifiquement quand elle pénètre dans un immeuble fraîchement repeint avec de la peinture à l'eau. La batterie spécifique aux composants de la peinture utilisée dans les locaux où elle travaille est positive à l'Euxyl 400, un additif contenant du 2-(2-butoxyethoxy)ethanol et du BEE (diéthylèneglycol mono-*n*-butyl ether). Le BEE (ou Carbitol ®) est un composé fréquemment dans les peintures en phase aqueuse et des produits d'entretien. Il est très peu volatil et souvent retrouvé lors des analyses de contrôle de la qualité de l'air des locaux de travail. Lors du peinturage d'un papier peint, une grande quantité de peinture est utilisée en raison de son absorption par le papier. Les COV vont donc continuer à être relargués longtemps après l'application initiale de la peinture.

➤ agression du poumon par mécanisme biologique : risque biologique non infectieux

Wieslander et al (100) retrouvent une relation statistiquement significative entre les symptômes présentés par les peintres porteurs d'une HRB (n=31) ou atopiques (n= 28), avec le degré d'utilisation des peintures à l'eau, qu'ils ne retrouvent pas avec les peintures solvantées. Leurs résultats font suspecter l'implication des MCOV dans les signes d'HBR présentés par les peintres utilisant des peintures à l'eau.

L'ensemble des peintres utilisant toujours des peintures solvantées et étant exposés à des irritants aspécifiques (poussière...), il est difficile voire impossible d'individualiser des effets respiratoires uniquement aux peintures en phase aqueuse. Néanmoins la prévalence élevée d'HRBNS retrouvée dans cette étude, même pour de jeunes peintres n'ayant manipulé que des

peintures à l'eau, suggère que ces produits ont introduit un nouveau facteur de risque pouvant majorer ou favoriser l'apparition d'une HRBNS.

En plus des produits chimiques (isothiazolinones surtout), les MCOV pourraient aussi intervenir dans la genèse de cette HRBNS.

Le risque lié au développement des micro-organismes : un problème qui apparaît spécifique aux peintures en phase aqueuse :

Les facteurs d'humidité, de température, et la présence de substrats ou nutriments définissent les paramètres optimums de croissance pour les micro-organismes.

Les peintures à l'eau peuvent offrir ces conditions :

- *stockage dans de mauvaises conditions* : chaleur, humidité...
- *défaut de conservation* : pot déjà ouvert (utilisation en plusieurs fois), pot non étanche avant ouverture en cas de défaut au niveau du conditionnement.
- *quantité de biocides insuffisante* : certains utilisateurs ont remarqué que des lots de pots de peinture avaient une odeur de "pourri" inhabituelle, en raison de ce problème.

Les biocides (principalement isothiazolinones et dérivés) sont ajoutés afin de limiter la croissance des micro-organismes.

Norbäck et al (21) ont mesuré les MCOV émis par 20 lots de différentes peintures très courantes. Ils ont recherché les dix MCOV reconnus dans la littérature comme émis spécifiquement par des moisissures ou des bactéries usuelles en milieu intérieur : trans-1-10-diméthyl-trans-9-decanol (ou geosmin), 1,2,7,7-tetraméthyl-exo-bicyclo[2,2,1] heptane-2-ol (ou 2-méthyl-iso-borneol), 2-isopropyl-3-méthoxy-pyrazine, 3-octanone, 3-octanol, 3-méthyl-1-butanol, 3-méthyl-2-butanol, 1-octen-3-ol, 2-octen-1-ol et 3-méthylfurane.

Les taux de MCOV les plus élevés sont retrouvés pour des peintures dites "écologiques", pauvres en solvants et additifs (dont biocides). Les trois MCOV majoritaires sont le 1-octen-3-ol, le 2-octen-1-ol et le 3-méthylfurane.

- *1-octen-3-ol* (C.A.S: 3391-86-4) est un des deux indicateurs spécifiques (l'autre est le 2-ethyl-hexanol) de la croissance microbienne et des moisissures (105). Il est incriminé dans le "sick Building Syndrome" (syndrome des bâtiments malsains) et dans des réactions inflammatoires et augmentation des polynucléaires éosinophiles (85).

- *2-méthylfurane* (C.A.S : 534-22-5) est le composé le plus proche du 3-méthylfurane décrit dans la littérature. C'est un irritant oculaire (85).

- *2-octen-1-ol* : il n'existe pas d'informations disponibles.

Dans tous les échantillons prélevés, les concentrations pour les sept autres MCOV étaient au-dessous du seuil de détection, prises individuellement. Il se pose la question suivante : quelle est la concentration de la somme de ces MCOV et quel est son impact potentiel sur l'organisme humain ? Dans la littérature il existe peu d'informations sur ces composés. Les données disponibles portent sur le *3-octanone* et le *3-octanol* (85). Leurs effets entrent dans le cadre de ceux rapportés avec les peintures à l'eau : irritation cutanée, ophtalmologique et respiratoire.

Remarques :

1°) Les concentrations de MCOV émis par les peintures à l'eau sont plus de 10 000 fois inférieures à celles des COV totaux : la concentration des principaux MCOV varie de 0,01 à 1,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (les expositions les plus élevées en 1-octen-3-ol et 2-octen-1-ol étant mesurées pendant l'application de la peinture écologique citée précédemment) alors que la somme des COV (MCOV + COV « classiques ») varie de 880 à 32000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Hors tous les matériaux entrant dans la composition des bâtiments sont susceptibles d'émettre des COV, à partir des produits chimiques entrant dans leur composition.

2°) Malgré la différence de concentration, il pourrait y avoir une interaction entre ces MCOV et les COV totaux, c'est à dire des interactions entre l'émission des COV d'origine biologique avec ceux d'origine chimique (105).

Au total : l'émission de MCOV est un problème spécifique aux peintures dites « à l'eau ».

Les auteurs suggèrent que la mesure des MCOV pourrait être employée comme moyen de contrôle de qualité pour les peintures à l'eau.

Il n'existe pas encore de VLE pour les MCOV. Plus généralement en ce qui concerne les risques biologiques non infectieux, il n'existe encore aucune norme internationale concernant les concentrations maximales en bactéries et champignons à ne pas dépasser (CFU/ m^3) (colony forming units) (102). Pour certains auteurs des concentrations inférieures à 30 ng/m^3 de toxines dans l'air sont considérées comme dénuées de danger (106).

Les MCOV pourraient majorer ou favoriser l'apparition d'une hyperréactivité bronchique non spécifique. Pour autant rien ne prouve leur responsabilité dans l'étiologie d'un asthme, l'apparition d'une HRBNS n'apparaissant pas comme un facteur prédictif significatif d'une évolution future vers un asthme (102).

IV.3.1.2 La peinture à l'eau peut-elle entraîner un « Organic Dust Toxic Syndrome » (ODTS) ?

Un ODTS chez un peintre utilisant un pot contaminé par des micro-organismes est tout à fait possible, bien qu'aucun cas clinique n'ait été encore décrit et qu'aucune publication relative au risque pulmonaire lié à l'usage des peintures à l'eau n'évoque ce problème.

L'ODTS ou fièvre d'inhalation est caractérisé par sa richesse sémiologique générale qui l'emporte sur la discrétion habituelle des signes pulmonaires et radiologiques. Il met en cause des mécanismes multiples (102) dont :

➤ *Des endotoxines* : élaborées par les bactéries à gram négatif, elles sont libérées par les bactéries lors de leur lyse ou de leur multiplication. Ces substances ont un pouvoir antigénique faible et n'ont pas d'action spécifique. Selon la concentration inhalée, les effets peuvent être différents voire opposés. Le réservoir de bactéries à gram négatif en milieu professionnel est directement lié à leur concentration. Un pot de peinture ancien, mal stocké ou percé..., avec une quantité de biocides insuffisante ou inexistante, représente un milieu favorable à la prolifération des micro-organismes.

La fièvre des climatiseurs et humidificateurs appelée « fièvre du lundi » représente un exemple déjà connu des effets de la contamination d'un système de conditionnement d'air ou d'humidification par différents micro-organismes dont des bactéries à gram négatif. Dans ce cas la prévalence peut atteindre 50% des personnes exposées.

➤ *Certaines mycotoxines* : Les mycotoxines sont sécrétées par les moisissures (dont le groupe des *Aspergillus*, *Tricothécium*, *Penicilium*, *Fusarium*) dans des conditions d'humidité relative supérieure à 60%, température comprise entre 5 et 55°C avec un optimum entre 22° et 27°C. Un pot de peinture à l'eau présente ces caractéristiques.

Les mycotoxines sont également incriminées dans le syndrome de bâtiments malsains (sick building syndrome).

➤ *Activation du complément* par mécanisme non immunologique.

➤ *Rôle des β 1-3-glucanes, des peptidoglycanes, des actinomycètes thermophiles... ?*

IV.3.1.3 Peinture à l'eau et asthme (allergie et toxicité)

De nombreuses molécules contenues dans les peintures à l'eau peuvent entraîner un asthme, dans certaines conditions très spécifiques (pistolage, montée en température lors du décapage...). Mis à part les biocides, aucun composant n'est spécifique aux peintures à l'eau.

En 1992 Ulfarson et al (101) rapportent les effets irritants des isothiazolinones chez les peintres avec chute du débit expiratoire de pointe (VEMS) proportionnelle à la concentration en méthylisothiazolinone contenue dans les différentes peintures testées.

Cependant en 1996 Dahlqvist et Ulfarson (107) ne confirment pas ces résultats. Nous modulerons ces conclusions en raison du faible effectif de l'étude et du caractère sain des sujets testés. Les troubles recherchés se sont limités aux effets à court terme des biocides sur l'organisme, et les niveaux d'exposition étaient faibles: toutes les peintures ont été appliquées uniquement au rouleau-pinceau. Il n'y a pas eu de pistelage.

La genèse d'un asthme par les isothiazolones est possible. Dans les faits il existe maintenant des cas documentés d'asthmes aux isothiazolones (104). Cette famille de biocides fait par ailleurs partie de celle des allergènes cutanés prouvés et est à l'origine de nombreux eczéma professionnels.

Syndrome de brooks : cas clinique survenu au CHU de Grenoble :

Il s'agit d'un peintre (soudeur reconverti depuis 2 ans) de 36 ans, sans antécédents respiratoires, ayant présenté un syndrome de Brooks suite à la pulvérisation d'un enduit intérieur. Il manipulait toujours un seul produit et dans les mêmes conditions: pulvérisation sous forme d'aérosol très fin à l'aide d'un compresseur, à froid et sans manipulation de produits annexes (pas de solvants ni décapage chimique préalable des murs). Il ne bénéficiait d'aucun moyen de protection collective (travaillait fenêtres fermées) ni individuelle efficace (port d'un masque anti-poussière). Le produit manipulé contenait :

- de la résine : « copolymère versatate » (acétate de vinyl).
- un solvant : eau
- des charges : Ca CO₃
- des additifs : antimousse + cellulose bentonite (épaississant)+ conservateur + nitrate de Na (anti-rouille) à 100g/kg

Le jour de l'accident son activité était tout à fait similaire aux jours précédents. (Ils étaient trois sur le site mais affectés à des postes différents). Il a présenté sur les lieux de travail une première crise d'asthme proche de l'état de mal ayant nécessité une hospitalisation en urgence, avec DEP effondré à 200 avant aérosol de bêta 2 mimétiques et perte de connaissance d'un quart d'heure.

Il est sorti de l'hôpital sous Ventoline® et Solupred®. Dix jours plus tard et sans qu'il ait retravaillé son état s'aggrave à nouveau et nécessite une prise en charge par le SAMU avec traitement par Ventoline® et Médrol® en intra-veineux.

Il est vu en consultation de pathologie professionnelle deux jours plus tard: il persiste une dyspnée de repos avec quintes de toux et polypnée ainsi qu'une tachycardie à 100/min. L'élocution est perturbée par la dyspnée. Le contrôle spirométrique montre toujours un trouble obstructif expiratoire (TOE) important avec VEMS à 1,84 l/s / 3.65 th soit 50% de la théorique. La VC est mal donnée d'où un Tiffeneau difficilement interprétable.

Les contrôles à un et trois mois montrent la persistance du TOE avec réversibilité d'un litre après béta 2 mimétiques. L'état clinique s'améliore un peu. Le test à la méthacholine est reporté car le patient ne peut se passer de médicaments. Le patient présente par ailleurs des signes d'HRBNS (intolérance à la fumée de tabac, chaleur et humidité).

Six mois après l'accident il est à nouveau hospitalisé pour crise d'asthme sévère survenue suite à une surinfection bronchique. Onze mois après l'accident les valeurs spirométriques se sont améliorées avec un VEMS de base à 2,79 l soit 76% de la théorique et VEMS/CV à 74%, ces valeurs passant à 3,13 l et 78% sous béta 2 mimétiques. A treize mois de l'épisode initial il fait une nouvelle crise nécessitant l'intervention du SAMU. Le contrôle spirométrique après cet épisode aigu montre toujours un VEMS à 2,98 soit 84% de la théorique et un Tiffeneau à 68% non réversible sous béta 2 mimétiques à 3,05 l et 69%. A la consultation de contrôle il persiste un syndrome obstructif malgré son traitement de fond conséquent: Flixolide® 250: 8 bouffées/j, Serevent® 1 bouffée matin et soir, Ventoline® à la demande.

Au total : Ce patient sans antécédents pulmonaires a du être hospitalisé cinq fois en huit mois pour un tableau d'asthme aigu grave, survenu suite à la pulvérisation en milieu clos d'un enduit « à l'eau » sans autre exposition toxique retrouvée.

Un an et demi après l'accident il persiste un TOE important aux contrôles EFR, malgré un traitement conséquent par béta 2 mimétiques et corticoïdes. 3 ans après l'épisode initial il est toujours en AT, non consolidé, et n'a pas pu reprendre son activité antérieure.

Discussion :

La composition fournie par le fabricant du produit à l'origine de l'accident est incomplète et rend difficile la détermination de l'imputabilité d'un produit ou groupe de produits précis dans l'accident. Parmi les produits cités plusieurs peuvent être en cause:

- le conservateur : de nombreux biocides (cf chap. correspondant) peuvent être incriminés. Les produits suspecté en premier lieu sont les isothiazolones, en raison de leur fréquence dans les produits « à l'eau » et leurs propriétés irritantes respiratoires et asthmogènes.

- L'enduit contient probablement d'autres additifs non déclarés par le fabricant dont plusieurs sont susceptibles d'être des irritants respiratoires.

Ce patient n'avait pas de médecin du travail et le fabricant italien refusait de fournir la composition exacte. L'intervention de l'inspecteur des accidents du Travail de la CPAM a permis de récupérer les FDS des produits contenus dans l'enduit. L'analyse de ces fiches révèle que l'enduit contient plusieurs composants qui n'apparaissaient pas dans la fiche de composition fournie par le fabricant:

- résine : alkyde
- solvants : 2- butoxyéthanol (butylglycol)
diéthylène glycol
- additifs : copolymère acrylique (agent épaississant)
copolymère associé à de l'isobutane (agent émulsionnant)
biocide à base de formaldéhyde et d'isothiazolinone
ester polysaccharidique (surfactant).

Le formaldéhyde, l'isothiazolone et les monomères résiduels des résines sont autant de composants asthmogènes pouvant être responsables du syndrome de Brooks de ce patient.

Il est impossible de déterminer les concentrations exactes de chaque produit uniquement à partir des FDS des matières premières de l'enduit. Chaque additif est en général utilisé en faible concentration. L'usage systématique de plusieurs additifs va augmenter leur concentration globale. Le pistelage génère des micro-gouttelettes qui peuvent pénétrer profondément l'arbre bronchique et potentialiser les propriétés asthmogènes des produits.

Les circonstances de survenue et l'enchaînement symptomatologique présenté par le patient font évoquer un syndrome d'hyperréactivité bronchique aiguë ou syndrome de BROOKS.

Le syndrome de Brooks correspond à 8 critères:

1. Absence d'antécédents respiratoires.
2. Début des symptômes après une seule exposition.
3. Exposition à des gaz, fumées ou vapeurs à très forte concentration et de nature irritante.
4. Survenue des symptômes dans les 24 heures suivant l'exposition, et persistant pendant au moins 3 mois.
5. Symptômes de type asthmatiforme avec principalement toux, râles sibilants et dyspnée.
6. Explorations fonctionnelles respiratoires pouvant montrer un syndrome obstructif.
7. Test de provocation bronchique à la méthacholine positif attestant d'une hyperréactivité bronchique non spécifique (à prévoir pour ce patient).
8. Aucune autre cause respiratoire.

IV.3.1.3 Effets des solvants contenus dans les peintures à l'eau sur les performances respiratoires

Le pourcentage des solvants dans les peintures à l'eau est trois à trente fois moindre que dans les peintures solvantées. Dans une publication sur les peintures à l'eau, Wieslander et al en 1994 (18) ont mesuré des composés organiques volatils émis par les peintures à l'eau et rapportent que les concentrations retrouvées en COV sont inférieures à 1% aux valeurs de COV émises par celles les peintures solvantées

Amélioration au niveau respiratoire apporté par les peintures à faibles teneurs en solvants : comparatif entre les peintures à l'eau et les peintures solvantées :

Une étude comparative réalisée par Wieslander et al (108) sur 207 peintres (voir en annexe 3 les conditions de l'étude) met en évidence une amélioration des conditions de travail avec les peintures en phase aqueuse et un meilleur « confort » au plan respiratoire, mais émettent quelques réserves et retiennent les point suivants :

- ① L'ensemble des peintres est moins gêné sur le plan respiratoire avec les peintures aqueuses.
- ② Un petit nombre de peintres se plaint de gêne respiratoire avec les peintures à l'eau, et ce nombre double avec le temps (6 puis 12%) alors que le nombre de peintres gênés par les solvantées reste stable (43%).
- ③ Les auteurs retrouvent un effet de sélection lié à l'utilisation des peintures à l'eau. La proportion de peintres ayant dû stopper leur activité en raison d'une gêne respiratoire est trois fois supérieure parmi les utilisateurs de peintures à l'eau.

Conclusion : les peintures à l'eau ont amélioré les conditions de travail pour la plupart des peintres. Cependant, au vu de leurs résultats, les auteurs pensent que les peintures à l'eau pourraient entraîner une gêne respiratoire chez certains sujets.

Mise en évidence d'effets pulmonaires résiduels liés aux COV émis par les solvants des peintures à l'eau : comparatif entre les peintures à l'eau « ordinaires » et des peintures à l'eau sans émission de COV :

Beach et al (109) ont sélectionné 17 sujets asthmatiques, tous stables mais sous traitement. L'étude a été réalisée en double aveugle et les 2 types de peintures (« classiques » et « sans émissions de COV ») ont été appliquées uniquement au rouleau/pinceau durant 1 heure. Lors de l'application de la peinture à l'eau « classique », 13,6% des sujets ont ressenti une gêne respiratoire, non retrouvée lors de l'application des peintures à l'eau « sans solvants ».

Les auteurs concluent qu'en l'absence de modification des performances respiratoires (objectivées par les EFR et les tests à la méthacholine et l'absence d'effet retardé), le bénéfice des peintures à l'eau « sans émission de COV » est modeste. Cependant certaines personnes semblent être plus sensibles que d'autres. Pour celles-ci surtout, une durée d'exposition plus longue ou plus importante (cf pistolage) pourrait favoriser le déclenchement d'une crise d'asthme. D'après les auteurs, les peintures à l'eau « sans émission de COV » pourraient alors dans ce cas représenter le meilleur choix.

IV.3.2 peau

| | |
|----------------------|---|
| Irritants cutanés | (résidus monomères de résines) |
| | Polyvinyles |
| | Epoxydiques |
| | résines formophénol et urée formol |
| | (Isocyanates) |
| | Propylène glycol |
| | Solvants en général |
| | Amino-méthyl-propanol |
| | Isothiazolones |
| | Diuron |
| | Carbendazime (si aérosolisation) |
| | Ethylhexyl sodium sulfosuccinate |
| | Chloroacétamide |
| | Tetrachloroisophtalonitrile |
| | Insecticides organophosphorés |
| | Insecticides pyréthrinoïdes |
| | Chlorure de benzalkonium |
| | Hexylène glycol |
| | Benzoate de soude |
| Allergisants cutanés | Acrylates |
| | Polyvinyles |
| | Polyuréthanes (isocyanates) |
| | Bisphénol A |
| | Monomères acryliques et époxydiques |
| | Propylène glycol |
| | Formaldéhyde |
| | Amines |
| | Isothiazolones |
| | Insecticides organophosphorés |
| | Ethylhexyl sodium sulfosuccinate |
| | Tétraisophtalonitrile |
| | Benzoate de soude ? |
| | Chlorure de benzalkonium |
| Hexylène glycol | |

Tableau IV.2 : composants retrouvés dans notre étude ayant des effets cutanés

Dans la littérature, les troubles cutanés sont les pathologies les plus fréquemment décrites avec l'utilisation des peintures à l'eau. Le mécanisme d'agression est irritatif ou allergique.

Les auteurs incriminent surtout les biocides tels que les isothiazolones dont le pouvoir allergisant est bien connu.

D'autres produits sont également susceptibles de déclencher ou potentialiser ces troubles. L'étude de Fischer et al (71) sur 202 peintres utilisant des peintures à l'eau retrouvent les substances allergisantes suivantes :

- **métaux** : nickel des manches des outils. Il n'a paradoxalement pas été trouvé de sensibilisation au chrome, pourtant contenu dans les bases de mastics et les peintures anti-rouille.

- **biocides** : isothiazolinones : sur les 9 cas d'eczéma, 4 étaient attribués au Kathon ®.

Formaldéhyde

Chloroacétamide

N-(trichlorométhylthio)phthalimide : responsable de plusieurs cas d'allergies.

Tetrachloroisophthalonitrile : incriminé dans des cas d'allergies. Il ne serait plus utilisé par les fabricants actuellement (15). En pratique nous en avons trouvé dans notre étude.

- **colophane** : contenue dans les produits pour bois et les laques, elle est allergisante.

- **éthers de glycol** : le propylène glycol serait irritant et allergisant. Dans l'étude aucun peintre n'a présenté de signes à ce composé.

- **Résines** : elles sont théoriquement polymérisées. Seuls les résidus de monomères peuvent pénétrer à travers la peau. De l'avis même des auteurs cette piste n'est pas à retenir car le monomère le plus fréquent dans les produits à l'eau est le n-butylacrylate, qui est un allergène faible. L'étude n'a retrouvé aucune réaction positive, ni à ce composé, ni aux résines époxy.

Au total : étant donné la présence de nombreuses substances irritantes et/ou allergisantes comme les biocides, le contact direct entre la peinture et la peau doit être évité.

IV.3.3 Hématotoxicité, cancérogénèse, tératogénèse

| | |
|----------------|---|
| Hématotoxicité | Butyl glycol ? (certain chez l'animal) |
| | Nitrite de sodium (animal) |
| | Oximes (tests sur l'animal) |
| Cancérogénèse | Butyl glycol ? |
| | Formaldéhyde ? (gr 2A du CIRC) |
| | Insecticides organophosphorés ? (gr 2B du CIRC) |
| | Tetrachloroisophthalonitrile (animal) |
| Tératogénèse | N Méthyl pyrrolidone ? |
| | Carbendazime (animal) |
| | Chlorure de benzalkonium (animal) |
| | Nitrite de sodium (animal) |

Tableau IV.3 : composants retrouvés dans notre étude ayant des effets hématotoxiques, cancérogènes ou tératogènes

Dans la littérature peu d'articles évoquent un risque hématotoxique, cancérogène ou tératogène chez l'homme, et les résultats sont contradictoires :

En 1992, Ulfarson et al (101) retrouvent une augmentation légère mais significative du volume globulaire moyen sur les NFS des peintres. Ces résultats ne sont pas confirmés par les mêmes auteurs en 1996 (107).

Wieslander et al en 1994 (100) constatent une élévation du taux sanguin d'une protéine de l'inflammation, reliée statistiquement aux niveaux d'exposition au TXIB (composé non répertorié dans notre étude).

IV.3.4 Oeil

| | |
|---------------------|----------------------------------|
| Irritation oculaire | Résines styréniques |
| | Polyuréthannes si pistolage |
| | ammoniac |
| | triéthylamine |
| | Amino-méthyl propanol |
| | Diuron |
| | Carbendazime |
| | Benzoate de soude |
| | Ethylhexyl sodium sulfosuccinate |
| | Chlorure de benzalkonium |
| | Hexylène glycol |

Tableau IV.4 : composants retrouvés dans notre étude ayant des effets oculaires

IV.3.5 Divers

Appareil uro-néphrologique

L'étude de la toxicité des composés répertoriés dans notre étude ne met pas en évidence de risque rénal lié à l'utilisation des peintures en phase aqueuse, et aucune étude n'a confirmé de toxicité rénale des peintures à l'eau.

Cependant, Wieslander et al en 94 notent que 4% des 236 peintres interrogés se plaignent de polyurie lorsqu'ils travaillent avec des peintures à l'eau (18). Ces résultats retrouvés dans un premier temps chez une dizaine de peintres par Ulfarson et al en 92 (101) ne seront pas confirmés en 1996 (107).

Foie

Avec l'usage des peintures à l'eau Ulfarson et al (101) n'ont constaté aucune modification de la bilirubinémie ni du taux des transaminases.

Système nerveux

Les risques d'intoxications aiguës et chroniques du système nerveux central et périphérique sont négligeables voire nuls lors de l'application de peintures à l'eau. Dans ce domaine, ces peintures représentent une amélioration évidente par rapport aux peintures solvantées, étant donné les faibles concentrations en solvants : 3 à 30 fois moins que dans les peintures solvantées. Ainsi un certain nombre de pathologies classiquement décrites chez les peintres, comme le psycho-syndrome aux solvants, ne concernent pas les peintures à l'eau.

Appareil cardio-vasculaire

Aucun effet n'est décrit dans la littérature. Ulfarson et al (101), les seuls à avoir recherché ces effets, ne constatent aucune modification de la pression artérielle moyenne, ni de l'électrocardiogramme.

Système immunitaire :

Pas de modification du taux des IgG, IgM, IgE, IgA (101).

V – Prévention collective et individuelle

On constate encore une trop grande inertie dans le changement des méthodes de travail des peintres. Ceci peut être illustré par les résultats des questionnaires posés aux artisans peintres suivis périodiquement au CHU de Grenoble.

V.1 – utilisation des peintures à l'eau par les peintres suivis par la Caisse de Maladie et de Retraite (CMR) des Alpes

V.1.1- Présentation de l'étude

Une convention entre le CHU et la CMR des Alpes (de 4 départements) a été signée en 1993. Les peintres artisans de la région Rhône-Alpes (bâtiment + carrossiers-peintres) sont vus en consultation directement dans le service de pathologies professionnelles du CHU de Grenoble, ou dans des unités des CHR de Chambéry, Annecy et Valence.

Après un questionnaire technique et médical type, un examen clinique et un bilan complémentaire systématique (bilan sanguin, hépatique et urinaire, radiographie pulmonaire et Explorations Fonctionnelles Respiratoires), la consultation est conclue par une discussion sur d'éventuelles modifications à apporter au poste, à la technique, aux produits utilisés ou aux moyens de protections employés.

La découverte de pathologies extra-professionnelles chez certains peintres fait l'objet d'un courrier au médecin traitant pour une prise en charge médicale, et tous ceux parmi lesquels une origine professionnelle est évoquée sont invités à poursuivre les investigations dans le cadre des consultations de pathologies professionnelles.

Les peintres sont revus à l'issue de trois ans. Cette deuxième consultation permet de remettre à jour certaines données (changement d'activité...) et surtout d'évaluer l'impact de la première visite sur l'évolution des comportements et sur la mise en place de moyens de prévention efficaces (amélioration du poste, changement de techniques ou de produits, port de protections adaptées alors que ce n'était pas le cas 3 ans plus tôt etc).

En 1998 nous avons étudié les réponses des 236 peintres en bâtiment vus pour la deuxième fois, afin d'évaluer les modifications techniques éventuelles apportées depuis la première consultation.

V.1.2- Résultats

Parmi ces 236 peintres, 110 déclarent utiliser plus de peintures à l'eau que lors de leur première consultation trois ans plus tôt.

Type de peinture :

90% utilisent une peinture acrylique, 1% une vinylique et 9% un autre type (qualité non précisée).

Perception des peintres sur les risques toxiques des peintures en phase aqueuse :

26,4% des peintres pensent que les peintures « à l'eau » présentent un risque, alors que 36,4% estiment qu'il n'y a pas de risque. Plus de 37% ne savent pas ou ne se prononcent pas.

Raisons du changement en faveur des peintures à l'eau :

58,2% en raison de l'odeur moins forte qu'avec une solvantée.

33,6% pour des raisons de toxicité, considérant que ces peintures sont moins nocives que les peintures solvantées. Enfin 5,5% à cause du prix.

Conditions de stockage/conservation :

66,4% des peintres conservent leurs pots dans un local à part fermé, 5,5% dans un local à part non fermé et 2,7% dans la pièce de travail (22,7% de non réponse).

86% des peintres gardent des pots ouverts plus d'une journée. 4,5% une journée ou moins, 17,3% ne se prononcent pas.

Mode d'application :

L'ensemble des peintres applique la peinture au rouleau ou au pinceau.

93,3% n'ont pas modifié leurs méthodes de travail et utilisaient déjà le rouleau-pinceau lors de la première consultation trois ans plus tôt. 6,4 % ont changé leur mode d'application. La plupart ont diminué la fréquence du pistilage au profit du rouleau-pinceau.

Nettoyage:

91,2% n'ont pas modifié leur mode de nettoyage et 71,8% continuent de se laver les mains avec un solvant (bien qu'au moins un quart d'entre eux ait conscience de leur toxicité !).

V.1.3- Discussion

Le comparatif sur trois ans des consultations de la CMR des peintres artisans de la région Rhône-Alpes montre globalement peu d'évolution. On retiendra les éléments suivants :

Ce qui a peu ou pas changé :

1- Les produits : le risque solvant existe toujours pour l'ensemble des peintres, tant à cause de l'usage persistant des peintures solvantées que de l'utilisation de solvants pour le nettoyage ou divers travaux annexes. Plus de 90% des peintres utilisent encore du white spirit ou un autre solvant classique pour le nettoyage du matériel et la plupart se lavent également les mains avec.

2- Le mode d'application : l'application au rouleau-pinceau est majoritaire. Le pistolage représente moins de 5% de l'activité (surfaces irrégulières ou difficiles d'accès de type radiateur en général). Pourtant ce mode d'application ne doit pas être oublié car c'est celui qui présente le plus de risques au plan respiratoire.

Lors du pistolage les niveaux d'exposition pourraient être très élevés (aucune métrologie n'a été réalisée chez eux dans le cadre de ces consultations).

3- Les protections individuelles : à part le bleu de travail, les protections individuelles sont toujours quasi inexistantes: le port du masque en général reste exceptionnel (2% des peintres) et le masque à poussière continue à être utilisé pour le peinturage bien qu'il soit inefficace.

On note l'apparition, tout à fait marginale (pour un ou deux peintres) mais qui n'existait même pas trois ans plus tôt, du masque à cartouche + filtre.

On pourrait évoquer là un problème d'économie (un masque P1, et pour certains un masque de chirurgical, coûte moins cher qu'un masque à cartouche).

En pratique, l'absence de port de masque est sûrement liée à son inconfort et à l'idée que ces peintures sont sans aucun danger.

Les gants (10% des peintres en porteraient) et les crèmes barrières sont toujours peu utilisés.

Ce qui a changé :

Les résultats rendus par les enquêteurs indiquent une majoration très importante du risque éthers de glycol. Il est difficile de savoir si ces données sont exactes ou le résultat d'une meilleure information sur le contenu habituel des peintures à l'eau par les internes de consultation de pathologies professionnelles (et non les autres enquêteurs) ayant rempli cette rubrique ?

Le temps de peinture a tendance à diminuer, au profit d'autres activités comme le masticage et le ponçage (dont les supports de fibre de verre). Ceci entraîne, entre autres, une exposition aux poussières deux fois plus importante qu'auparavant. Cette modification de l'exposition ne s'est pas accompagnée d'une adaptation des protections respiratoires.

Conclusion

Au travers de l'illustration par la CMR nous constatons que les conseils proposés lors de la première consultation ont été peu suivis. La majorité des peintres de l'étude a plus de 40 ans et nombreux sont les plus de 50 ans. Il est généralement admis qu'avec l'âge il est plus difficile de changer ses habitudes de travail.

V.2 – Prévention technique

V.2.1 – Suppression des produits les plus toxiques

- Remplacement des dérivés de l'éthylène glycol par certains dérivés du propylène glycol (excepté l'isomère β du méthoxypropanol et son acétate).
- Réduction des concentrations en amines et interdiction d'employer des amines aromatiques cancérigènes (non retrouvées dans notre étude).
- Utilisation de biocides naturels (comme dans l'agriculture).
- Réglementation du conditionnement : en raison du problème posé par la prolifération des micro-organismes, pour certains la peinture à l'eau devrait être considérée comme un produit périssable avec date limite d'utilisation, et conditionnée en plus petite quantité. Ceci limiterait la prolifération microbienne et permettrait peut-être de réduire les quantités de biocide nécessaires (de plus cela faciliterait la manutention, certains pots étant aujourd'hui beaucoup trop lourds).
- Pour certains : utilisation de techniques de production stériles, pour les mêmes raisons.

V.2.2 – Travaux de préparation de surface : le cas du décapage

Pour le décapage chimique au dichlorométhane :

Protection respiratoire : dès que la concentration est détectable dans l'air, porter un masque à adduction d'air.

Protection cutanée : gants de protection (PVA (polyvinyl alcool), Teflon, « Responder », « Tychem 10000 », « Barricade », « Trelchem HPS »), bleu de travail et bottes. Avoir à proximité une fontaine pour les yeux en cas de contact oculaire.

N.B : Gants non recommandés : Latex (synthétique et naturel), néoprène, nitrile, polyéthylène, PVC.

☛ *Les solutions alternatives* (110, 111, 112)

Faire appel à des entreprises spécialisées. Sinon, choisir un décapant sans dichlorométhane (mais attention, certains produits contiennent d'autres composés potentiellement toxiques !), nettoyage à haute pression uniquement à l'eau. Prévoir un décapeur-aspirateur qui aspire et filtre l'eau avant évacuation, un système de recyclage de l'eau de lessivage (respect de l'environnement), une ponceuse mécanique munie d'un système efficace d'aspiration, un compresseur insonorisé.

Pour le décapage aux abrasifs : vérifier la nature de l'abrasif. Le « sablage » au jet pour le décapage des façades se faisant à l'air libre, l'abrasif utilisé ne doit pas contenir plus de 5% de silice libre (signalé sur l'emballage si dépassement de ces taux, selon arrêté du 14 janvier 1987). En cas de doute, contacter l'INRS qui dispose d'une liste de fournisseurs dont les produits abrasifs ont été vérifiés. Ils concernent des laitiers de la fonte (produit résiduel des hauts fourneaux surnageant au dessus de la fonte liquide et utilisé comme abrasif sous la forme de grenaille) des laitiers de la métallurgie du zinc, des cendres fondues de centrales thermiques et des produits minéraux.

En plus de ces produits spéciaux, on trouve également les produits habituels utilisés en grenailage qui sont principalement des grenailles de fonte et d'acier, les billes de verre etc, et surtout le corindon. Des informations techniques sont disponibles au travers de différents organismes tels que la C.E.T.I.M. (Centre technique des Industries mécaniques), l'I.T.I. (Institut du Traitement par Impact International), le S.A.T.S. (Syndicat national des Entreprises d'Application de Revêtement de Surfaces) ou le S.I.T.S. (Syndicat Général des Industries et Procédés pour les Traitements de surfaces).

Pour le ravalement de façades, technique de rénovation en expansion pour des raisons esthétiques et favorisées par les dégrèvements d'impôts, on emploie la projection conjointe d'abrasifs et d'eau (110). Les équipements de protection individuelle doivent inclure une cagoule à adduction d'air (s'assurer que l'air alimentant la cagoule ne soit pas prélevé dans une zone polluée). Dans le cas de l'utilisation d'un compresseur thermique, veiller à ce que la

prise d'air s'effectue à une distance suffisante du point de rejet des gaz d'échappement pour éviter la pollution par le CO. De plus, l'air fourni par un compresseur doit être convenablement épuré pour éliminer toutes traces d'huile et de vapeurs organiques. La zone de travail doit être balisée, en tenant compte des vents dominants. L'accès doit être interdit aux personnes non équipées d'une cagoule à adduction d'air.

V.3 – Propositions lors de l'utilisation des peintures à l'eau

V.3.1 - Prévention technique collective

Prévoir des conditions de travail adaptées, comme les cabines de peintures ou tunnels pour la peinture automobile. Ce type d'installation étant impossible dans le bâtiment, envisager des mesures permettant l'aération optimale des bâtiments.

V.3.2- Protection individuelle

A- Masques

Lors de la préparation des locaux et des opérations empoussiérantes, porter un masque de type P₁ efficace contre les particules fines non toxiques jusqu'à des concentrations maximales à 4 fois la VME (norme EN 149). Lors du peinturage, en théorie il faudrait porter un masque à cartouche filtrant les vapeurs organiques = type A, à bande brune.

En pratique : Le port d'un masque à cartouche est recommandé en particulier lors de situations à risque: travail en ambiance confinée (ex: réfection d'une salle de bain borgne) et reste obligatoire pour le pistolage. Dans ce dernier cas rajouter une deuxième cartouche de type K, à bande verte, protégeant contre l'ammoniac et ses dérivés, plus un filtre de type P₂.

B- Gants

Les gants en néoprène sont efficaces pour les éthers de glycol testés (113).

Les gants en nitrile paraissent moins performants vis à vis des éthers de glycol, nécessitant une " utilisation contrôlée " pour l'éther de méthyl glycol. Par ailleurs ils sont moins souples que les gants néoprène.

N.B : Ne pas utiliser des gants en PVA car ils sont solubles dans l'eau , ni des gants en caoutchouc ou en PVC car ils sont perméables aux solvants. Les crèmes barrières ne sont pas à conseiller, car celles efficaces vis-à-vis des solvants sont solubles dans l'eau.

V.3.3 - Formation/information

1°) Formation des peintres sur les produits toxiques contenus dans les peintures et les mesures préventives à prendre.

En raison de la difficulté à faire changer les mentalités, un développement de l'information et de la formation au risque et à sa prévention est à prévoir auprès des jeunes, en particulier dans les écoles d'apprentissage. Pourquoi ne pas l'envisager, au sein de telles structures, comme une matière à part entière avec des cours simples et concrets dispensés par des médecins du travail et faisant l'objet d'une évaluation en fin de formation? La sensibilisation au risque et à sa prévention auprès des jeunes devrait favoriser l'évolution des comportements.

Un certain nombre d'interventions auprès des artisans ont déjà eu lieu sur la région depuis 1995, sur l'initiative des médecins du service de pathologies professionnelles du CHU de Grenoble :

- Sensibilisation faite dans les deux écoles d'apprentissage à la Ravoire (1997).
- Sensibilisation de la CAPEB Isère et Savoie sous forme de conférences-débats
A trois reprises à Grenoble (1998)
A deux reprises en Savoie (1995 et 1996)
Une fois en Haute-Savoie (1997)
- Sensibilisation (conférence-débat) pour les plâtriers en Nord-Isère (1999).

Les salariés peuvent également être sensibilisés via les médecins du travail ayant participé aux FMC sur les peintures industrielles et leurs modes d'application.

2°) Information du grand public à travers une formation spécifique des vendeurs de peintures, indication des produits toxiques et leurs dangers sur les fiches techniques.

- Facilitation de l'accès à ces fiches en les distribuant systématiquement lors de l'achat d'un pot de peinture, ou étiquetage normalisé sur les pots.
- Mesures écologiques: pour certains, nettoyage des outils de travail dans un bac spécial, à traiter ensuite comme un déchet chimique.

Mesures d'hygiène

- ne pas fumer ni manger sur les lieux du chantier, prendre une douche en fin de poste.
- travailler dans des locaux aérés.
- ne pas se laver les mains avec des solvants (du fait de la pénétration cutanée).
- porter un bleu de travail.

V.4 – Surveillance des salariés

1°) à l'embauche :

En plus de l'examen clinique centré sur l'état respiratoire et cutané, faire systématiquement une EFR qui servira de référence et de suivi de dérive.

2°) en visite « annuelle » :

Prévoir une ERF tous les 2 ans, et des EFR étagées avec débitmétrie longitudinale en cas de manifestations respiratoires en relation avec l'exposition.

Faut-il mesurer des IBE ? Si oui lesquels ? Etant donné la grande variabilité des concentrations et du type d'éther de glycol retrouvés dans les peintures en phase aqueuse, en raison du risque de sous-estimation de l'exposition par des mesures atmosphériques seules, les IBE représentent le moyen de surveillance le plus adapté et le plus représentatif de l'exposition.

En pratique, la mise en place de cette surveillance serait une mesure très lourde à mettre en place dans l'activité quotidienne du médecin du travail. Ceux-ci risquent par ailleurs de se heurter au refus de l'entreprise en raison du coût engendré par cet examen supplémentaire qui ne fait pas partie des obligations légales pour l'employeur.

Enfin l'utilité de la mesure des IBE urinaires pour les éthers de glycol reste à démontrer pour les peintres en bâtiment (les taux de ces IBE figuraient parmi les plus faibles au sein des activités « à risque » testées dans l'étude de l'INRS de 1993 (19)).

Dans ces conditions et en raison des doutes qui persistent quant aux risques liés à l'exposition aux dérivés de l'éthylène glycol, pourquoi ne pas envisager dans un premier temps la mise en place d'un suivi longitudinal des peintres vus en consultation à la CMR du service de pathologies professionnelles du CHU de Grenoble, afin d'évaluer l'efficacité de cette surveillance, pour pouvoir proposer dans un deuxième temps une conduite à tenir adaptée pour le suivi des peintres dans les services de médecine du travail inter-entreprise.

En parallèle pour préciser les niveaux d'exposition des peintres, il faudrait également prévoir des campagnes de prélèvements atmosphériques en vases clos, type salles de bains ou cabines de peintures, avec dosages de composés comme les amines, la DMAE, le formaldéhyde, l'ammoniac...

THESE SOUTENUE PAR : Anne JEAN-WHITE

TITRE : **Risques toxiques professionnels liés à l'application des peintures à l'eau**

CONCLUSIONS

L'introduction des peintures à l'eau, notamment dans le secteur du bâtiment, est un réel progrès, tant pour les conditions de travail des peintres que pour l'environnement, en raison de la réduction massive des composés organiques volatils (COV) qu'elles émettent comparativement aux peintures classiques solvantées.

Cependant des publications récentes montrent qu'il existe encore des interrogations quant à leur toxicité, car elles contiennent de nombreux produits dont des éthers de glycol, des amines et des biocides. Les risques sont essentiellement cutanés, respiratoires (asthme notamment), avec une suspicion d'effets hématotoxiques.

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'un projet de toxicovigilance régional piloté par l'équipe de santé au travail du Laboratoire Génie de Prévention et Santé des Populations (GPSP) de Grenoble. Il porte sur le recueil et l'analyse de la composition de 220 fiches techniques, 270 fiches de données de sécurité et 70 fiches de composition, pour pouvoir identifier les dangers et prévenir les risques sanitaires en proposant des moyens de protection adaptés.

La discussion de ce travail porte dans un premier temps sur l'analyse du réseau de professionnels et surtout les difficultés d'obtention des fiches de compositions exactes en terme de formulation qualitative et pondérale, entraînant un biais de représentativité dans la connaissance exhaustive des peintures à l'eau. En effet, alors que l'Institut National de Recherche et de Sécurité est dépositaire des compositions des substances utilisées, une méconnaissance importante demeure au niveau des médecins du travail, ce qui limite les actions de prévention sur le terrain.

Dans un deuxième temps, pour chaque grande typologie de peintures (peintures intérieures et extérieures pour le bâtiment, peintures poly-fonctionnelles et peintures automobiles), nous

avons insisté sur la grande diversité des composants, leur complexité et leur multiplicité, et avons comparé nos résultats à ceux de la littérature, notamment des pays nordiques.

Dans une troisième partie, nous présentons la toxicité des peintures à l'eau, par composé et par tropisme d'organe. Certaines marques utilisent toujours des dérivés de l'éthylène glycol, principalement le butylglycol dont le potentiel hématotoxique et tératogène est prouvé chez l'animal et suspecté chez l'homme. Par ailleurs, toutes les peintures à l'eau contiennent plusieurs produits irritants cutanés et/ou respiratoires, dont certains présentent un potentiel asthmogène marqué. C'est le cas, entre autres, des amines aliphatiques et des biocides qui sont rajoutés pour limiter la prolifération des micro-organismes en milieu aqueux. Le risque est réel, même si les concentrations unitaires sont faibles, en raison de l'association de plusieurs de ces produits, notamment lors de l'aérosolisation de ces composés pendant l'application au pistolet de ces peintures. Enfin les composés organiques émis par les micro-organismes qui contaminent les pots ouverts ou mal conservés pourraient majorer ou favoriser l'apparition d'une hyperréactivité bronchique non spécifique (risque biologique non infectieux), introduisant un nouveau facteur de risque lié à l'emploi des peintures à l'eau.

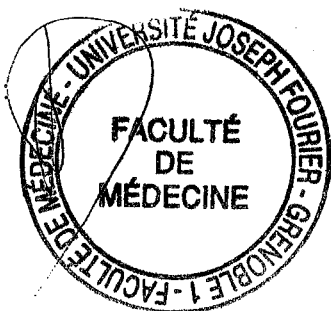
Afin d'éviter la survenue d'effets toxiques chez les professionnels, l'information et l'amélioration des conditions de travail sont nécessaires. L'analyse des questionnaires de 236 peintres quant à leur perception des risques et à l'utilisation des protections collectives et individuelles montre que des efforts sont encore à faire dans ce sens.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Grenoble, le 25.04.2000

LE DOYEN

J.L. DEBRU



LE PRÉSIDENT DU JURY :

PROFESSEUR J.M. MALLION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) KIFFER R. Les peintures et lasures bâtiment. In : Biennale des risques professionnels et prévention. Besançon : Sigma Coatings 1995 : 1 : 1-20.
- (2) WIESLANDER G, NORBACK D, EDLING C. Occupational exposure to water-based paint and symptoms from the skin and eyes. *Occup Environ Med* 1994 : 51: 181-6.
- (3) HANSEN MK, LARSEN M, COHR KH. Waterborne paints. *Scand J Work Environ Health* 1987: 13: 473-85.
- (4) CHARRETTON M. Peintures en phase aqueuse (ou peintures à l'eau), composition, risques toxicologiques, mesures de prévention. *Cahiers de notes documentaires* 1987 : 128 : 417- 28.
- (5) MARTINEAU P. Utilisation des systèmes de peintures hydrodiluable. In : Peintures industrielles et nouvelles technologies. La Documentation Professionnelle, Paris : Euroforum 1998: 10 p.
- (6) DIBIE J, HEBERT R, RAVIER, SMAGGHE G, TARGOWLA D, VICENTE P. Peintures et vernis. *Cahiers Med Inter Prof* 1974 : 55-56 : 6-27.
- (7) Petit Robert 1. Paris : Dictionnaires Le Robert, 1991 : 553, 633 et 1831 pour « Dispersion » « Emulsion », « Solution ».
- (8) Document de travail de la réunion de décembre 1996 avec Mr JOLY, Directeur FIPEC (Fédération des Industries des Peintures, Encres, Couleurs, Colles et Adhésifs) et ancien directeur de recherche CERIPEC (Centre d'Etudes et de Recherches des Industries des Peintures Encres et Codex).
- (9) Dictionnaire permanent Sécurité et conditions de Travail, Paris, Editions législatives et administratives, Etude « Substances dangereuses » 1997 : 2699-854.
- (10) FORAY JP. Rappel de la situation réglementaire en matière de pollution : quelles implications de la nouvelle directive COV-Solvants sur le secteur de la peinture industrielle ?. In : Peintures industrielles et nouvelles technologies. La Documentation Professionnelle, Paris Euroforum 1998 : 20 p.
- (11) GERIN M, BEGIN D, GOUPIL J, GARNEAU R, SACKS S. Peintures vernis et laques. In : GERIN M, BEGIN D. Substitution des solvants en milieu de travail, élaboration d'un outil pour l'intervention. Montréal : IRSTT, Université de Montréal 1995 : 46-72.
- (12) Centre d'Etude du Bâtiment et des Travaux Publics (CEBTP). Peintures en phase aqueuse : économique, l'eau reste le solvant le moins polluant. *Cahiers techniques du bâtiment* 1997 : 182 : 20-3.
- (13) INRS. Résumé des critères de classification des substances et préparations dangereuses. *Documents pour le Médecin du Travail* 1994 : 155 : 197-203.
- (14) PILLIERE F, REYNIER M, TRIOLET J. La fiche de données de sécurité : un document riche d'informations essentiel pour la prévention du risque chimique. *Cahiers de notes documentaires-Hyg et sécurité du travail* 1998 : 173 : 395-404.
- (15) VAN FAASSEN A, BORM P J A. Composition and health hazards of water-based construction paints: results from a survey in the Netherlands. *Environ Health Perspect* 1991 : 92 : 147-54.
- (16) CICOLELLA A. Les éthers de glycol, état actuel des connaissances et perspectives de recherche. *Cahiers de notes documentaires* 1992 : 148 : 359-77.
- (17) CICOLELLA A. Les risques des éthers de glycol, le point après le Symposium international de Pont à Mousson 19, 20, 21 avril 1994. *Liaison Toxicologie-chimie* 1995 : 5 : 17-25.

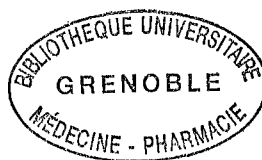
- (18) WAHLBERG K. Water paints : a hazard ? Newsletter. *Nation Board Occup Saf Health of Sweden* 1992 : 3 : 3-6.
- (19) VINCENT R, RIEGER B, SUBRA I, POIROT P. Exposure assessment to glycol ethers by atmosphere and biological monitoring . *Occup Hyg* 1996 : 2 : 79-90.
- (20) NORBÄCK D, WIESLANDER G, EDLING C, JOHANSON G. House painter's exposure to glycols and glycol ethers from water based paints. *Occup Hyg* 1996 : 2 : 111- 7.
- (21) NORBÄCK D, WIESLANDER G, STRÖM G, EDLING C. Exposure to volatile organic compounds of microbial origin during indoor application of water-based paints. *Indoor Air* 1995 : 5: 166-70.
- (22) NORDIC-CHEMICALS-GROUP, SODERLUND E. Health effects of selected chemical 2. Kathon and 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one and 2-methyl-isothiazolin-3-one. *Nord* 1993 : 29 : 75-104. (résumé).
- (23) NIELSEN H. Occupational exposure to isothiazolinones. *Contact Dermatitis* 1994 : 31 : 1 : 18-21.
- (24) CAVIGNEAU A. De la toxicité des peintures. *Surfaces* 1986 : 185 : 27-33.
- (25) Dr DAVID. Les peintures et lasures bâtiment. In : Biennale des risques professionnels et prévention. Besançon : Sigma Coatings 1995 : 2 : 1-12.
- (26) GERAUT C. Toxicité des résines époxydiques. *Encycl Med Chir* (Paris-France), Intoxications Pathologies du travail. 16541 A30, 9-1990.
- (27) FOUSSEREAU J, CAVELIER C. Les dermatites de contact par irritation et par allergie aux constituants de matières plastiques. *Documents pour le Médecin du Travail* 1992 : 50 : 264-86.
- (28) TESTUD F. Pathologie toxique en milieu de travail. 2^{ème} éd Lyon-Paris : Lacassagne Eska 1998.
- (29) GERAUT C. L'essentiel des pathologies professionnelles. Paris : Ellipses 1995.
- (30) INSERM Expertise collective. Ethers de glycol : quels risques pour la santé ? synthèse et recommandations. Editions INSERM, 1999, 51p.
- (31) PILLIERE F, CONSO F. BIOTOX Inventaire des laboratoires effectuant des dosages biologiques de toxiques industriels. 2^e éd, Paris : INRS 1997.
- (32) NAGANO K, NAKAYAMA E, KAYNO M et al. Mouse testicular atrophy induced by ethylene glycol monoalkyl ethers. *Japanese J Ind Health* 1979 : 21 : 29-35 (résumé).
- (33) TYL R, MILLICOVSKY G, DODD D, PRITTS I, FRANCE K, FISCHER L. Teratologic evaluation of ethylene glycol monobutyl ether in Fisher 344 rats and New-Zealand white rabbits following inhalation exposure. *Environ Health Perspect* 1984 : 57 : 47-48.
- (34) SMITH KN. Determination of the reproductive effects in mice of nine selected chemicals. NIOSH Cincinnati Etats-Unis 1983, 119 p (résumé).
- (35) HARDIN B, GOAD P, BURG J. Developmental toxicity of four glycol ethers applied cutaneously to rats. *Environ Health Perspect* 1984 : 57 : 69-74.
- (36) NELSON BK, SETZER J, BRIGHTWELL S et al. Comparative inhalation teratogenicity of four glycol ether solvents and an amino derivative in rats. *Environ Health Perspect* 1984 : 57 : 261-71
- (37) LOCH-CARUSO R, TROSKO JE, CORSOS I.A. Interruption of cell-cell communication in chinese hamster V79 cells by various alkyl glycol ethers : implication for teratogenicity. *Environ Health Perspect* 1984 : 57 : 119-123.
- (38) GHANAYEM B.I. An overview of the hematotoxicity of ethylene glycol ethers. *Occup Hyg* 1996 : 2 : 253-68.

- (39) GRANT D, SULSH S, JONES HB, GANGOLLI SD et al. Acute toxicity and recovery in the hematopoietic system of rats after treatment with ethylene glycol monomethyl and monobutyl ethers. *Toxicol Appl Pharm* 1985 : 77 : 2 : 187-200.
- (40) KRASAVAGE WJ. Subchronic oral toxicity of ethylene glycol monobutyl ether in males rats. *Fundam Appl Toxicol* 1986 : 6 : 2 : 349-55 (résumé).
- (41) WIER PJ, LEWIS SC, TRAUJL KA. A comparison of developmental toxicity evident at term post natal growth and survival using ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, and ethanol. *Teratogen Carcin Mut* 1987 : 7 : 1 : 55-64 (résumé).
- (42) BOWDEN HC, WILBY OK, BOTHAM CA, ADAM PJ, ROSS FW. Assessment of the toxic and potential teratogenic effects of four glycol ethers and two derivatives using the hydra regeneration assay and rat whole embryo culture. *Toxicol in vitro* 1995 : 9 : 5 : 773-81 (résumé).
- (43) NELSON BK, SETZER JV, BRIGHTWELL WS et al. Comparative inhalation teratogenicity of three glycol ether solvents in rats. Division of biomedical and behavioral science, NIOSH, Cincinnati. Sans date.
- (44) KEITH G, COULAIS C, EDORH A, BOTTIN MC, RIHN B. Ethylene glycol monobutyl ether has neither epigenetic nor genotoxic effects in acute treated rats and in subchronic treated rats and in subchronic treated v-HA-ras transgenic mice. *Occup Hyg* 1996 : 2 : 237-49.
- (45) GHANAYEM BI, BLAIR PC, THOMPSON MB, MARONPOT RR, MATTHEWS HB. Effects of age on the toxicity and metabolism of ethylene glycol monobutyl ether (2-butoxyethanol) in rats. *Toxicol Appl Pharmacol* 1987 : 91 : 2 : 222-34.
- (46) BURHAM I, GHANAYEM BI. Metabolic and cellular basis of 2-butoxyethanol-induced hemolytic anemia in rats and assessment of human risk in vitro. *Biochem Pharmacol* 1989 : 38 : 10 : 1679-84.
- (47) GHANAYEM BI, SANDERS JM, CLARK AM. Effects of dose, age, inhibition of metabolism and elimination on the toxicokinetics of 2-butoxyethanol and its metabolites. *J Pharmacol Exp Ther* 1990 : 253 : 1 : 136-43 (résumé).
- (48) GHANAYEM BI, SULLIVAN CA. Assessment of the haemolytic activity of 2-butoxyethanol and its major metabolite, butoxyacetic acid, in various mammals including humans. *Hum Exp Toxicol* 1993 : 12 : 4 : 305-11 (résumé).
- (49) TYLER TR. Acute and subchronic toxicity of ethylene glycol monobutyl ether. *Environ Health Perspect* 1984 : 57 : 185-191.
- (50) STRAUB WE, NELSON B. Health hazard evaluation determination report No. HHE-77-26-472, Rola company, Division of Pemcor, Inc., Punxsutawny, Pennsylvania. Hazard Evaluations and Technical Assistance Branch, NIOSH, Cincinnati, Ohio, HHE-77-26-472, 1978 (résumé).
- (51) HOURS M, DANANCHE B, CAILLAT-VALLET E, FEVOTTE J, PHILIPPE J, BOIRON O, FABRY J. Glycol ethers and myeloid acute leukemia : a multicenter case control study. *Occup Hyg* 1996 : 2 : 405-10.
- (52) JOHANSON G, FERNSTRÖM P. Influence of water on the percutaneous absorption of 2-butoxyethanol in guinea pigs. *Scand J Work Environ Health* 1988 : 14 : 95-100.
- (53) RETTENMEIR AW, HENNIGS R, WODARZ R. Determination of butoxyacetic acid and N-butoxyacetylglutamine in urine of lacquerers exposed to 2-butoxyethanol. *Int Arch Occup Environ Health* 1993 : 65 : 151-153.
- (54) UDDEN MM. Effects of butoxyacetic acid on human red cells. *Occup Hyg* 1996 : 2 : 283-90.
- (55) DAMGARD NIELSEN G., FRIMANN HANSEN L, WOLKOFF P. Chemical and biological evaluation of building material emissions. II. Approaches for setting Indoor Air Standards or Guidelines for Chemicals. *Indoor Air* 1997 : 7 : 17-32.

- (56) NORDIC CHEMICAL GROUP, WALLEN M. Health effects of selected chemicals 1. Methypyrilidinone. *Nord* 1992 : 6 : 75-89 (résumé).
- (57) INRS. N-Méthyl-2-pyrrolidone: Fiche toxicologique n° 213. Paris : INRS 1987, 4 p.
- (58) MALEK DE, MALLEY LA, SLONE TW et al. Repeated dose toxicity (28 days) in rats and mice with N-methylpyrrolidone (NMP). *Drug Chem Toxicol* 1997 : february-may : 20 (1-2) : 63-77 (résumé).
- (59) NORDIC CHEMICAL GROUP, KESSON B. N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). *Arbete och Hälsa* 1994 : 40 : 23p (résumé)
- (60) SOLOMON GM, MORSE EP, GARBO MJ, MILTON DK. Stillbirth after occupational exposure to N-methylpyrrolidone. A case report and review of the literature. *J Occup Environ Med* 1996 : 38 : 7 : 705-13.
- (61) BELEGAUD J. Les colorants industriels. *Encycl Méd Chir* (Paris, France). Intoxications Pathologies du travail, 16082 A10, 7-1987.
- (62) LAUWERYS R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 3^{ème} éd. Masson : Paris 1990.
- (63) CHEMINFO. 2-(Diméthylamino)ethanol. Hamilton (Ontario, Canada) Canadian Centre for Occupational Health and Safety, 1999, 13 p.
- (64) DAVIES C, MAIDMENT S, HANLEY P, GRIFFIN P, EVANS S, OGUNBIYI AO. Diméthylaminoethanol (DMAE). HSE. Risk assessment document, EH72/2, 1997, 56 p (résumé).
- (65) GDCh-Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance. Diethanolamine ; Triethanolamine. Hirzel, Stuttgart, 1997 (résumé).
- (66) CHEMINFO. Triethanolamine : fiche toxicologique. Hamilton (Ontario, Canada) Canadian Centre for Occupational Health and Safety, 1999, 12 p.
- (67) MACHLE W, SCOTT EW. Effects of mononitroparaffins and related compounds on blood pressure and respiration of rabbits. *Exp Biol Med* : 53 : 42-3 (résumé).
- (68) HSDB. 2-amino-2-méthylpropanol : fiche toxicologique. Bethesda (USA), National Library of Medicine, 1999, 3 p.
- (69) CHEMINFO. 2-Amino-2-méthyl-1-propanol : fiche toxicologique. Hamilton (Ontario, Canada) Canadian Centre for Occupational Health and Safety, 1999, 5 p.
- (70) CIPOLLA C, BESILARIO A, SASSI C et al. Airborne contact dermatitis from 2-amino-2-méthyl-1-propanol in a cosmetic company. *Arh Hig Rada Toksikol*, 1997 : 48 : 2 : 205-9 (résumé en anglais d'un article publié en italien).
- (71) FISCHER T, BOHLIN S, EDLING C, RYSTEDT I, WIESLANDER G. Skin disease and contact sensitivity in house painters using water-based paints, glues and putties. *Contact Dermatitis* 1995 : 32 : 39-45.
- (72) LAVAREILLE MD. Un asthme aux isothiazolones (famille des Kathons). *Arch Mal Prof* 1998 : 59 : 598-600.
- (73) SCHUYTEMA GS, NEBEKER AV. Comparative toxicity of diuron on survival and growth of pacific treefrog, bullfrog, red-leg frog, and African clawed frog embryos and tadpoles. *Arch Environ Contam Toxicol* ; 1998 : 34 : 4 : 370-6.
- (74) HSDB. Diuron : fiche toxicologique. Bethesda (USA), National Library of Medicine, 1999, 19 p.
- (75) INRS. Carbendazime : Fiche toxicologique n° 214. Paris : INRS 1992, 4 p.

- (76) CUSANO F, LUCIANO S. Contact allergy to benzalkonium chloride and glutaraldehyde in a dental nurse. *Contact Dermatitis* 1993 : 28 : 2 : 127.
- (77) CRAZZA M, VIRGILI A. Airborne allergic contact dermatitis from benzalkonium chloride. *Contact Dermatitis* 1993 : 28 : 3 : 195-6.
- (78) HSDB. Benzalkonium chloride : fiche toxicologique. Bethesda (USA), National Library of Medicine, 1999, 11 p.
- (79) RTECS. Ammonium, alkyldimethylbenzyl- chloride : fiche toxicologique. Cincinnati, NIOSH 1999, 7 p.
- (80) Dr DÖREN, Dr FREITAG, Dr STOYE. Peintures en phase aqueuse, une nouvelle approche des revêtements favorables à l'environnement. Paris : éd. Galvano Organo 1998.
- (81) CHEMINFO. Sodium benzoate : fiche toxicologique. Hamilton (Ontario, Canada) Canadian Centre for Occupational Health and Safety, 1999, 8 p.
- (82) HSDB. Sodium benzoate : fiche toxicologique. Bethesda (USA), National Library of Medicine, 1999, 6 p.
- (83) BIBRA Working Group. Dioctyl sodium sulphosuccinate. Toxic profile. The British Industrial Biological Research Association ; 1989 10 p. (résumé).
- (84) HSDB. bis (2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate : fiche toxicologique. Bethesda (USA), National Library of Medicine, 1999, 9 p.
- (85) SAX'S Dangerous Properties of Industrial Materials, 9th Edition, New York Van Nostrand Reinhold, 1995. Voir en particulier 3-octanone , 3-octanol , 1-octen-3-ol , 2-methylfuran . Voir en particulier Silicones et pentaethylenehexamine.
- (86) European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC). Polydiméthylsiloxanes linéaires, CAS n° 63148-62-9. Bruxelles : ECETOC, 1994.
- (87) RTECS. Acetamide 2-chloro-N-methyl : fiche toxicologique. Cincinnati : NIOSH 1991, 1 p.
- (88) FOUSSEREAU J. Allergènes divers pouvant être responsables d'eczémas en milieu de travail : fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle n°53. *Document pour le Médecin du Travail* 1990 : 43 : 233-8.
- (89) The pesticide manual. 10^e ed Clive Tomlin, Farnham (GB) : British Crop Protection Council, 1995. Voir en particulier « chlorothalonil ».
- (90) Index phytosanitaire. 30^e éd Paris : ACTA, 1994 . Voir en particulier « chlorothalonil ».
- (91) BROWER D, BROWER R, DE MIK G, MAAS C, VAN HEMMEN. Pesticides in the cultivation of carnations in greenhouses : part I – exposure and concomitant health risk. *Am Ind Assoc J* 1992 : 53 : 9 : 575-81.
- (92) Chlorothalonil . Solna (Sweden) : Swedish National Chemicals Inspectorate Library, Canadian Water Quality Guidelines : 1994 (résumé).
- (93) JONES MM, XU C, SINGH PK, WALKER EM. Cadmium mobilisation by nitrogen donor chelating agents. *J Toxicol Environ Health* 1996 : 48 : 1 : 71-80 (résumé).
- (94) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Polyphosphoric acids, sodium salts : fiche toxicologique. RTECS Issue : 99-3 , 2 p.
- (95) HSDB. Sodium nitrite : fiche toxicologique. Bethesda (USA), National Library of Medicine, 1999, 15 p.
- (96) Canadian Centre for Occupational Health and Safety . Hexylene glycol : fiche toxicologique. CHEMINFO Issue : 99- 4, 10 p.

- (97) HSDB. Sodium hexametaphosphate : fiche toxicologique. Bethesda (USA), National Library of Medicine, 1999, 7 p.
- (98) PALMEN NG, EVELO CT. Oxydative effects in human erythrocytes caused by some oximes and hydroxylamine. *Arch Toxicol* 1998 : 72 : 5 : 270-6.
- (99) RTECS. 2-Butanone, oxime : fiche toxicologique. Cincinnati NIOSH, 1999, 5 p.
- (100) WIESLANDER G, JANSON C, NORBACK D, BJORNSSON E, STALENHEIM G, EDLING C. Occupational exposure to water-based paints and self reported asthma, lower symptoms, bronchial responsiveness, and lung function. *Arch Occup Environ Health* 1994 : 66 : 261-7.
- (101) ULFARSON U, ALEXANDERSSON R, DAHLQVIST M, EKHOLM U, BERGSTRÖM B, SCULLMAN J. Temporary health effects from exposure to water-borne paints. *Scand J Work Environ Health* 1992 : 18 : 6 : 376-87.
- (102) PERDRIX A, MADON N, MAITRE A, PARAT S, MANN S, CLAVEL T. Risques biologiques autres qu'infectieux. *Encycl Méd Chir* (Paris, France) Toxicologie-Pathologie professionnelle 16-080-B-10, 1997.
- (103) NORBACK D, WIESLANDER G, EDLING C. Occupational exposure to volatile organic compounds, and other air pollutants from the indoor application of water-based paints. *Ann Occup Hyg* 1995 : 39 : 6 : 783-94.
- (104) BERLIN K, JOHANSON G, LINDBERG M. Hypersensitivity to 2-(2-butoxyethoxy)ethanol. *Contact Dermatitis* 1995 : 32 : 1 : 54.
- (105) NORBÄCK D, EDLING C, WIESLANDER G, RAMADHAN S. Exposure to VOC in the general Swedish population and its relation to perceived air quality and sick building syndrome. *Indoor Air* 1993 : 1 : 573-6.
- (106) DESCHAMPS S, MOMAS I, FESTY B. Quelques aspects du risque professionnel lié à l'inhalation d'endotoxines. *Arch Mal Prof* 1994 : 55 : 5 : 327-33.
- (107) DAHLQVIST M, ULFARSON U. The role of preservatives in water-borne products on health effects in house painters. *Occup Hyg* 1996 : 3 : 417-25.
- (108) WIESLANDER G, NORBÄCK D, EDLING C. Airway symptoms among house painters in relation to exposure to volatile organic compounds (VOCS)- a longitudinal study. *Ann Occup Hyg* 1997 : 41 : 2 : 155-66.
- (109) BEACH JR, RAVEN J, INGRAM C, BAILEY M, JOHNS D, WALTERS EH, ABRAMSON M. The effects on asthmatics of exposure to a conventional water-based and a volatile organic compound-free paint. *Eur Respir J* 1997 : 10 : 563-66.
- (110) INRS. Abrasifs de remplacement du sable siliceux. *Travail Sécurité* 1988 : 3 : 196-7.
- (111) Organisme Professionnel de Prévention du Bâtiment et des Travaux Publics (OPPBTP). Recueil de fiches toxicologiques, guide pratique. Boulogne-Billancourt : OPPBTP 1997.
- (112) DOUCET A. Risques du sablage. *Concours Médical* 1993 : 34 : 2979.
- (113) Société ANSELL EDMONT INDUSTRIAL[®]. Industrial Gloves. document commercial, AML London, année de publication non précisée.



ANNEXES

▪ Annexe 1: exemple de l'emploi des peintures à l'eau dans l'industrie : le cas de la SNCF (5)

La première évolution généralisée vers les peintures à l'eau a été engagée en 1987 sur les surfaces internes du TGV Atlantique en remplacement des peintures alkydes à solvant. Ce système est depuis largement utilisé sur les autres matériels : des produits hydrodiluable (sous-classe de peinture à l'eau) insonorisants sont en cours d'essai. Les surfaces intérieures sont peintes avec un système à deux couches d'hydrodiluable, primaire aux résines époxydiques et finition aux polyuréthanes. Une peinture hydrodiluable est aussi utilisée pour les plafonds et parois (zones particulièrement « agressées » par le service voyageur), ainsi que pour les revêtements de sièges. D'après le service de la direction du matériel « ces peintures ont en commun une grande facilité d'application, sur des supports pas toujours préparés de façon optimale. Elles présentent l'avantage de pouvoir réaliser les opérations de peinture en place, sans nuisances vis à vis de l'environnement proche comme c'était le cas avec les peintures solvantées ».

▪ **Annexe 2: Tableau récapitulatif des IBE pour les éthers de glycol (31)**

| | VALEUR POPULATION GENERALE | INDICES BIOLOGIQUES D'EXPOSITION (ACGIH) | VALEURS DE REFERENCE RFA (BAT) | VALEUR-GUIDE UTILISABLE EN FRANCE | JOUR DU PRELEVEMENT DANS LA SEMAINE | MOMENT DU PRELEVEMENT DANS LA JOURNEE |
|-----------------------------------|----------------------------|---|--|--|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Butylglycol sanguin | - | - | - | - | Indifférent | Fin de poste |
| Acide 2-butoxyacétique urinaire | - | - | 100mg/l en fin de poste et fin de semaine | - | Fin de semaine | Fin de poste |
| Acide oxalique urinaire | <50mg/g.c * | - | - | - | Indifférent | Fin de poste |
| Ethylène glycol sanguin | - | - | - | - | Indifférent | Fin de poste |
| Ethylène glycol urinaire | ≤ 1 ug/l | - | - | - | Indifférent | Fin de poste |
| Ethylglycol sanguin | - | - | - | - | Indifférent | Fin de poste |
| Acide 2-éthoxyacétique urinaire | - | 100 mg/g.c* en fin de poste et fin de semaine, pour une exposition au 2-ethoxyéthanol et ethoxyéthylacétate | 50 mg/g.c* en fin de poste, après plusieurs postes, pour une exposition au 2-ethoxyéthanol et ethoxyéthylacétate | 100 mg/g.c* en fin de poste et fin de semaine, pour une exposition à l'éther monoéthylique de l'éthylène glycol et à son acétate | Fin de semaine | Fin de poste |
| 1-méthoxy-2-propanol urinaire | - | - | - | - | Fin de semaine | Fin de poste |
| Méthylglycol sanguin | - | - | - | - | indifférent | Fin de poste |
| Acide 2-méthoxy acétique urinaire | - | Valeur à l'étude : Acide 2-méthoxyacétique urinaire en fin de poste et fin de semaine | - | - | Fin de semaine | Fin de poste |

* milligramme par gramme de créatinine urinaire

IBE pour les éthers de glycol d'après l'INRS

• **Annexe 3: étude comparative entre les peintures à l'eau et les peintures solvantées par Wieslander et al (108)**

Matériel et méthode : 207 peintres (sur 255 choisis au hasard parmi 415 participants) ont participé à cette étude longitudinale de 1989 à 1992. Au début de l'étude 14% ont des antécédents allergiques familiaux, 18% présentent des antécédents atopiques, 5% rapportent des crises d'asthme à l'âge adulte et 9% souffrent de rhume des foins. 21% sont des fumeurs au moment de l'étude.

32 peintres ont changé d'activité en cours d'étude.

Les conditions de travail sont restées stables durant les trois années :

- les fabricants de peinture n'ont rapporté aucun changement significatif dans la composition des produits employés par les peintres,
- les peintres ont utilisé principalement et de façon constante des peintures en phase aqueuse (à base de résines acryliques et latex) par rapport aux peintures en phase solvant peu utilisées (19h/semaine pour les peintures à l'eau contre 4h/semaine pour les solvantées),
- la peinture était appliquée au rouleau ou au pinceau, le pistolage était très rare.

Résultats : l'exposition moyenne à l'ensemble des VOC produits par les deux types de peinture (TCOV) est estimée à 57mg/m³ (intervalle allant de 1 à 380mg/m³).

La part respective de chaque type de peinture est de 97% avec l'application de peinture en phase solvant contre 3% avec une peinture en phase aqueuse. L'exposition moyenne aux TCOV lors du peinturage en intérieur avec des peintures solvantées est évaluée à 600mg/m³, et celle due aux peintures à l'eau à 4mg/m³ (d'après références).

Prenant pour base une semaine de travail de 40h, l'exposition aux TCOV a été calculée pour chaque sujet selon la formule suivante :

$$\text{TCOV} = 600 \times \text{SBTP}/40 + 4 \times \text{WBPT}/40$$

40= 1 semaine de travail

SBPT : temps moyen de travail par semaine avec une peinture solvantée.

WBPT: temps moyen de travail par semaine avec une peinture à l'eau.

Sur l'ensemble des peintres :

- 50 ont été exposés uniquement aux peintures à l'eau durant l'étude, avec une exposition aux TVOC estimée allant de 1 à 3 mg/m³.
- 90 ont eu une exposition mixte mais dominée par les peintures à l'eau (ratio non précisé) : exposition aux TVOC retrouvée de 30 à 50 mg/m³.
- 35 ont eu une exposition mixte mais dominée par les peintures solvantées : exposition aux TVOC retrouvée de 100 à 380 mg/m³.



SERMENT D'HIPPOCRATE

Qui diis memorum laudes, repemque fideles
 Ingenij dotes, Hippocraticae demur.
 Democriti auditor Phociae, ô, Coe propago,
 Certeus an quis te audieris opes!

En présence des Maîtres de cette Faculté, de mes chers condisciples et devant l'effigie d'HIPPOCRATE,

Je promets et je jure d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la Médecine.

Je donnerai mes soins gratuitement à l'indigent et n'exigerai jamais un salaire au dessus de mon travail. Je ne participerai à aucun partage clandestin d'honoraires.

Admis dans l'intimité des maisons, mes yeux n'y verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs, ni à favoriser le crime.

Je ne permettrai pas que des considérations de religion, de nation, de race, de parti ou de classe sociale viennent s'interposer entre mon devoir et mon patient.

Je garderai le respect absolu de la vie humaine.

Même sous la menace, je n'admettrai pas de faire usage de mes connaissances médicales contre les lois de l'humanité.

Respectueux et reconnaissant envers mes Maîtres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

