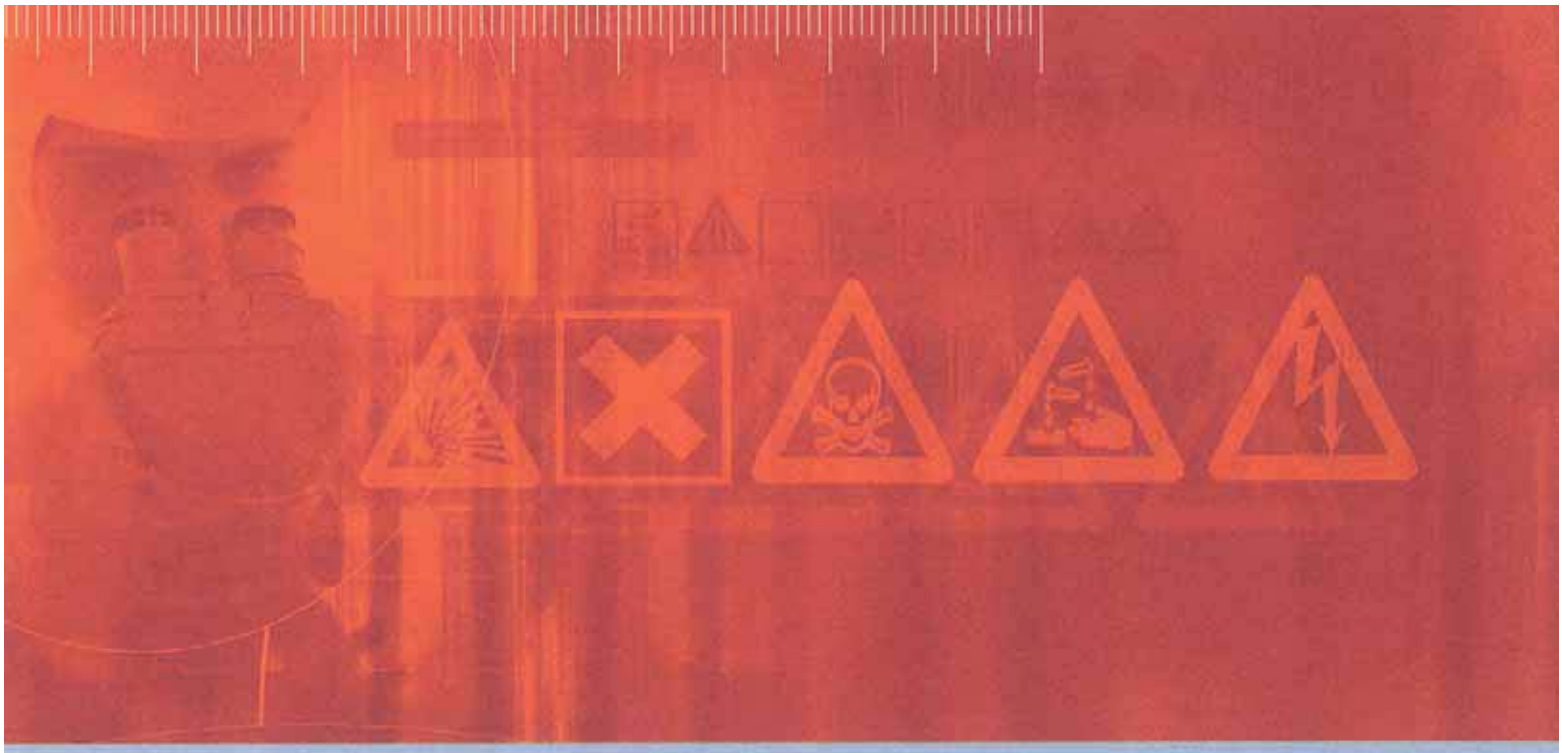


RAPPORT D'ÉTUDE 19/ 08 /2009

N° DRC-09-108407-10226A-

Résultats de mesures ponctuelles des émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés gazeux potentiellement toxiques issues de la fermentation d'algues vertes (ulves)

Mesures réalisées le 13 août 2009 à Saint-Michel en Grève (22)

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable

Résultats de mesures ponctuelles des émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés gazeux potentiellement toxiques issues de la fermentation d'algues vertes (ulves)

Mesures réalisées le 13 août 2009 à Saint-Michel en Grève (22)

MEEDM / DEB (Direction de l'Eau et de la Biodiversité)

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Christian Tauzède, Anne Morin, Hugues Biaudet, Hervé Adrien, Nicolas Chatellier, Claudine Villey, Yannick Dupuis et Karine Adam

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Karine ADAM	Anne MORIN	Christian TAUZIEDE
Qualité	Responsable d'études et de recherches à l'Unité Traitement et Procédés Propres et Durables de la Direction des Risques Chroniques	Responsable de la Mission Eau à la Direction des Risques Chroniques	Secrétaire général de l'INERIS
Visa		Dominique GOMBERT Directeur Adjoint Direction des Risques Chroniques	

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION 6

2. CONTEXTE DES MESURES 6

3. CAMPAGNE DE MESURE 7

3.1 Description de la méthodologie employée 7

3.2 Sélection des composés recherchés et méthodes de mesure 9

3.2.1 Hydrogène sulfuré 9

3.2.2 Autres composés soufrés 9

3.2.3 Autres composés détectables sur site 9

3.2.4 Identification des composés organiques volatils 10

3.2.5 Quantification en laboratoire du CH_4 et des COVt 10

3.3 Mise en œuvre et difficultés rencontrées 10

4. RESULTATS OBTENUS 10

5. COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS 13

6. LISTE DES ANNEXES 15

1. INTRODUCTION

La mort d'un cheval à Saint-Michel en Grève (Côtes d'Armor) le 28 juillet 2009 a relancé les discussions sur l'impact des marées vertes et notamment l'émission potentielle de fortes teneurs d'hydrogène sulfuré lors de la décomposition de ces algues.

L'INERIS a été sollicité le 11 août 2009 par le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie du Développement durable et de la Mer (MEEDM), en vue d'estimer les teneurs en hydrogène sulfuré (ou sulfure d'hydrogène, de formule chimique H_2S) et de déterminer la présence d'autres composés gazeux toxiques susceptibles d'être émis par les algues vertes (ulves) en cours de décomposition (fermentation) sur les plages bretonnes.

L'INERIS est ainsi intervenu le 13 août 2009 dans la baie de Saint-Michel en Grève.

2. CONTEXTE DES MESURES

En vue de déterminer les zones les plus critiques vis-à-vis des émissions liées aux phénomènes de décomposition des algues vertes, l'INERIS s'est appuyé sur les connaissances et compétences du CEVA (Centre d'Etudes et de Valorisation des Algues, situé à Pleubian, Côtes d'Armor).

Il était initialement prévu de comparer les émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés potentiellement toxiques pour différentes situations d'algues vertes en décomposition:

- algues vertes déposées sur le sable depuis plusieurs jours ;
- algues vertes déposées dans les rochers où leur ramassage s'avère difficile.

Le CEVA, en charge de la cartographie des dépôts d'algues, a informé l'INERIS qu'aucun dépôt n'était présent, au moment de son intervention, dans les baies de Saint-Brieuc et de Saint-Michel en Grève. En effet, en cette période estivale, d'importants efforts de ramassage systématique des algues sont consentis par les communes en vue notamment de limiter les nuisances olfactives qu'elles génèrent.

Il a néanmoins été décidé, d'un commun accord avec le CEVA, de réaliser cette campagne de mesures dans la baie de Saint-Michel en Grève, dans la zone même de l'accident du 28 juillet 2009. Ce secteur vaseux se situe à l'embouchure d'un cours d'eau, le Roscoat.

Avec l'appui de l'équipe de ramassage des algues de ce secteur, des mesures exploratoires par détecteurs portatifs ont été réalisées sur la plage de Saint-Michel en Grève et de Plestin les Grèves (dans des criques où les ramassages s'avèrent difficiles). Les algues vertes étaient majoritairement très fraîches (marée du jour) ou très anciennes. Dans ce dernier cas, il s'agissait uniquement de dépôts blancs

correspondant au desséchement des algues donc non sujets au phénomène de fermentation.

Les détections obtenues au-dessus de la vase présente à l'endroit de l'accident ont montré des teneurs en hydrogène sulfuré beaucoup plus importantes (d'un facteur 10 au moins) qu'en manipulant les algues vertes fraîches rencontrées dans différents secteurs :

- 5 à 10 ppmv[1] d'H_2S et 20 ppmv d'ammoniac (NH_3)[2] pour les algues vertes déposées par la dernière marée ;
- 200 ppmv d'H_2S et 200 ppmv d'ammoniac sur la vase.

Les engins de ramassage des algues ne peuvent pas s'approcher de la zone de l'accident, zone irriguée en permanence par le cours d'eau.

De ce fait, la mer recouvre ces algues de sable à marée montante. Ce mélange participe à la formation du sédiment de couleur noire observé sur place.

La campagne de mesures s'est déroulée le 13 août 2009 après-midi (à marée basse) dans la zone de l'accident. Elle s'est intéressée aux émissions issues des sédiments et des algues présents dans ce secteur.

3. CAMPAGNE DE MESURE

3.1 DESCRIPTION DE LA METHODOLOGIE EMPLOYEE

Plusieurs points de mesure ont été échantillonnés en vue d'évaluer la disparité des émissions gazeuses des sédiments (cf. figure n° 1). Pour des questions de sécurité des intervenants, seules les zones les moins sujettes à l'enlisement ont été considérées. Cinq points ont ainsi été étudiés :

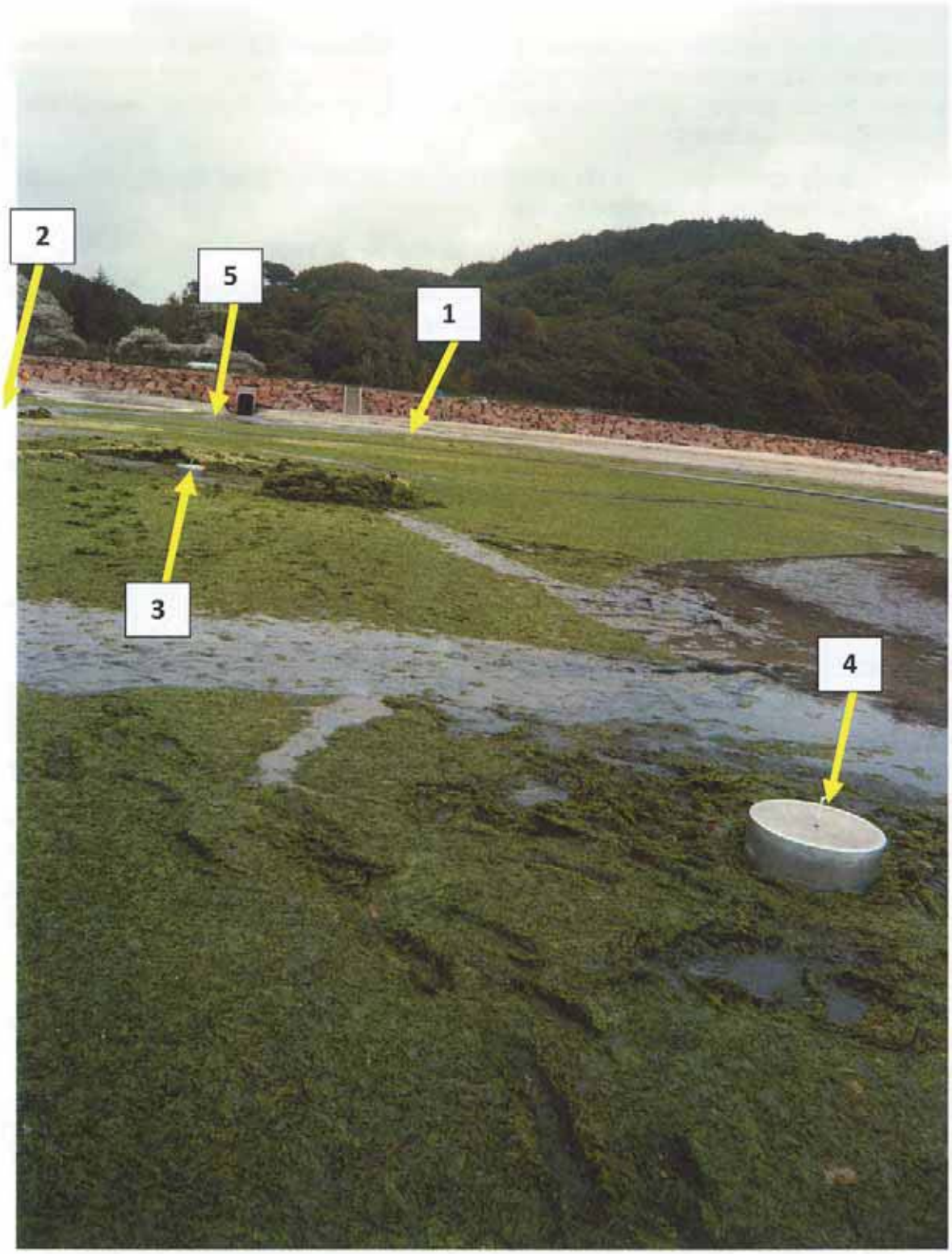
- trois points pour évaluer les émissions des sédiments : points n° 1, 2 et 4 ;
- un point pour évaluer les émissions des algues vertes fraîches : point n° 3 ;
- un point près de l'embouchure du cours d'eau, à l'endroit exact de l'accident : point n° 5.

En vue d'obtenir un gaz homogène et le moins dilué possible en isolant les mesures de l'influence des conditions météorologiques (vitesse et direction du vent), des petites chambres métalliques (diamètre de 50 cm, hauteur de 20 ou 50 cm) ont été placées aux différents points de mesure sélectionnés. La photographie de la figure n° 1 illustre les chambres et situe leurs emplacements approximatifs.

---

[1] ppmv : parties par million, en volume.

[2] A 25 °C et 101 kPa, 1 ppmv d'H_2S correspond à 1,4 mg/m^3 et 1 ppmv de NH_3 correspond à 0,7 mg/m^3.



N° Numéro du point de mesure

Figure n° 1 : Emplacement des points de mesures sur les sédiments à l'arrivée du ruisseau le Roscoat – le 13/08/09

3.2 SELECTION DES COMPOSES RECHERCHES ET METHODES DE MESURE

3.2.1 HYDROGENE SULFURE

Le composé principalement recherché est l'hydrogène sulfuré (H_2S). Plusieurs méthodes distinctes ont été employées afin de déterminer, lors des mesures préliminaires, les zones les plus émissives :

- détection multigaz portable ;
- tubes colorimétriques (0-2 000 ppmv).

Des prélèvements spécifiques en ampoules de verre (0,25 litre), préalablement mises sous vide, ont ensuite été réalisés en vue de déterminer en laboratoire la concentration précise en H_2S selon la méthode décrite ci-après. L'H_2S de l'ampoule a été piégé dans une solution d'hydroxyde de cadmium, entraînant la formation d'un précipité de sulfure de cadmium. Plusieurs réactifs (solution de chlorure ferrique et solution de N-N-diméthyl p. phényl diamine) ont été ajoutés à une fraction de la solution de piégeage, générant la formation de bleu de méthylène. La coloration bleue est d'autant plus intense que la concentration en hydrogène sulfuré est élevée (détermination à l'aide d'un spectrophotomètre réglé à 655 nm). La quantification a ensuite été réalisée à l'aide d'une gamme d'étalonnage.

3.2.2 AUTRES COMPOSES SOUFRES

Afin d'identifier la présence d'autres composés soufrés réduits[3] (H_2S, mercaptans, diméthylsulfure), des prélèvements en sacs adaptés[4] (20 litres) ont été réalisés. Pour des raisons de sécurité pendant le transport de ces échantillons volumineux vers le laboratoire, l'INERIS s'est limité à des prélèvements sur les zones les moins émissives.

De fortes dilutions ont été nécessaires pour permettre l'analyse de ces prélèvements par chromatographie gazeuse et détection par photométrie de flamme (CG/FPD). Ces dilutions ont permis de déterminer, dans le mélange gazeux émis, un ordre de grandeur des concentrations en espèces soufrées listées précédemment.

3.2.3 AUTRES COMPOSES DETECTABLES SUR SITE

Les appareils multigaz portables employés pour l'H_2S permettent également la détection d'autres gaz dans des gammes de concentrations correspondant aux concentrations limites admissibles au poste de travail : monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO_2), méthane (CH_4) et hydrocarbures et ammoniac (NH_3).

---

[3] Hors SOx.

[4] La nature du matériau constituant le sac limite l'adsorption sur ses parois des composés prélevés.

3.2.4 IDENTIFICATION DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

Afin de mettre en évidence la présence éventuelle de composés organiques, une caractérisation globale a été réalisée selon le protocole suivant :

- prélèvement à faible débit d'un volume connu des gaz à analyser ;
- piégeage des produits à analyser dans une cartouche garnie d'un support adsorbant (carbone graphitisé) ;
- récupération en laboratoire des produits par chauffage à 150 °C avec transfert direct des produits désorbés en tête de colonne chromatographique, séparation et identification de chaque composé par son spectre de masse et estimation de leur concentration (CG/SM).

Les seuils de détection de cette méthode sont estimés au ppbv (1/1000 ppmv) voire sont plus faibles pour certains composés.

3.2.5 QUANTIFICATION EN LABORATOIRE DU CH_4 ET DES COVT

Sur les prélèvements réalisés en sacs de 20 litres (cf. paragraphe 3.2.2), des analyses ont été réalisés en laboratoire par ionisation de flamme (FID) en vue de déterminer les teneurs en composés organiques volatils non méthaniques. La méthode d'analyse consiste à déterminer la concentration en composés organiques volatils totaux (COV_T, soit méthane et non méthaniques) et, en parallèle, à déterminer la concentration en méthane. On a ainsi accès, par différence, à la concentration en composés organiques volatils non méthaniques.

3.3 MISE EN ŒUVRE ET DIFFICULTES RENCONTREES

L'urgence de l'intervention et le contexte du site (accès difficile pour des engins, absence de source d'électricité...) ont nécessité le déploiement sur le terrain des méthodes et des moyens « légers » décrits précédemment. L'analyse des résultats obtenus à partir des différentes méthodes complémentaires employées permet cependant d'assurer que les ordres de grandeur des concentrations mesurées sont fiables.

4. RESULTATS OBTENUS

Les résultats sont présentés ci-dessous sous forme d'un tableau récapitulant l'ensemble des mesures réalisées sur les 5 points échantillonnés tels que présentés à la figure n°1.

Type de mesure	emplacement	1	2	2	3	3bis[5]	4	4[6]	5	5
	Heure	*17:20*	*17:00*	*20:00*	*16:55*	*18 :40*	*16:50*	*19:45*	*18:30*	*20 :20*
Détecteur multigaz	H_2S (ppmv)	20	Saturé (>100)	33	-	-	15 à 20	Saturé (>100)	20	70
	NH_3 (ppmv)	20	Saturé (>300)	14	4	-	40	Saturé (>300)	-	245
	CH_4 (% de la LIE[7])	-	2,8	2	-	-	-	-	-	-
	CO_2 (% vol)	-	0,6	1,4	-	-	-	-	-	-
Tubes colorimétriques	H_2S (ppmv)		~1000 et ~600					800		
	Méthylmercaptan (ppmv)	Traces (<1 ppm)	6					-		
	Heure		*17h05*				*19h38 19h39*	*19h50*		
Prélèvement en ampoule pour dosage en laboratoire	H_2S (ppmv)		1 030				<4 15	370		

[5] Déplacé, par rapport à l'emplacement 3, de quelques dizaines de cm et posé sur 20 cm algues fraîches.

[6] Après mise en dépression de la chambre par pompage.

[7] Limite Inférieure d'Explosivité. Cette valeur, pour le méthane, est de 5 % vol., soit 50 000 ppmv.

Type de mesure	emplacement	1	2	2	3	3bis	4	4	5	5
	Heure	*19h15*						*19h40*		
Prélèvement en sac pour dosage en laboratoire	H2S (ppmv)	~1						~400		
	Diméthylsulfure (ppmv)	~200						~ 2		
	Méthylmercaptan (ppmv)	ND (< 1)						ND (< 1)		
	CH_4 (ppmv)	120						850		
	COV_T (ppmv)	320						850		
	Heure	*19h37-20h*	*18h35-19h15*			*19h28-19h56*	*18h40-19h15*			*20h20-20h45*
Prélèvement sur charbon actif pour dosage en laboratoire (composés détectés)	DMS (ppmv)	> 50	0,17			0,02	1			1
	Dithiapentane (ppmv)	0,004	-			-	-			-
	1,2,4-trithiolane (ppmv)	0,002	-			-	-			-
	Toluène (ppmv)	0,005	0,01			0,02	0,003			0,02
	Paraffines	traces	-			traces	-			-
	DMSO (ppmv)	-	0,01			-	-			0,05
	Ethyl-2-hexanol (ppmv)	-	0,003			0,002	-			0,01
	Acide propanoïque	-	-			-	traces			-
	Chlorobenzène (ppmv)	-	-			-	-			0,003

5. COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

Les mesures réalisées le 13 août 2009 à Saint-Michel en Grève (22) montrent, d'un point de prélèvement à l'autre, une forte disparité dans la composition et les concentrations des gaz émis par les sédiments étudiés (vase).

Les composés détectés et les gammes de concentrations rencontrées sont :

- H_2S (hydrogène sulfuré) : de quelques ppmv à 1 000 ppmv ;
- NH_3 (ammoniac) : de moins de 1 ppmv à plus de 300 ppmv ;
- DMS (diméthylsulfure) : de moins de 1 ppmv à 200-300 ppmv ;
- Méthylmercaptan : de traces à 6 ppmv ;
- DMSO (diméthylsulfoxyde) : jusqu'à 0,05 ppmv ;
- Toluène : jusqu'à 0,02 ppmv ;
- Chlorobenzène : 1 mesure à 0,003 ppmv ;
- Autres composés soufrés (1,2,4-trithiolane et dithiapentane) : une mesure de l'ordre de 0,005 ppmv.

Cette disparité spatiale et temporelle peut probablement s'expliquer par :

- des quantités variables d'algues vertes dans les sédiments ;
- leur degré de décomposition plus ou moins avancé.

A ce stade, il n'est pas possible d'apprécier l'importance relative de chacune de ces causes. Enfin, le prélèvement lui-même (par mise en dépression plus ou moins importante de la chambre métallique) a pu influencer le résultat.

Deux tendances de composition semblent se dessiner :

- l'une avec de fortes teneurs en diméthylsulfure et de relativement faibles concentrations en hydrogène sulfuré, correspondant, a priori, à une fermentation peu avancée de la matière organique ;
- l'autre avec de fortes concentrations en hydrogène sulfuré, de faibles teneurs en diméthylsulfure et la présence de méthane plus marquée, l'ensemble traduisant une fermentation plus avancée.

Les principaux composés observés sur le site sont ceux qui ressortent d'un rapide survol de la littérature scientifique relative à la décomposition des algues. Par ailleurs, selon son expérience à travers différents prélèvements et observations sur des sites industriels (stations de traitement des eaux usées, par exemple) ou dans des ambiances particulières (égouts, ouvrages souterrains), l'INERIS n'a rencontré des concentrations en H_2S de 1 000 ppmv que rarement et cela, plutôt en milieu confiné.

Les mesures réalisées sur le site de Saint-Michel en Grève ont été limitées dans l'espace et dans le temps et ne peuvent, en l'état actuel des connaissances de l'INERIS, être généralisées. Elles ont néanmoins montré ponctuellement que le gaz émis par les sédiments contenant notamment des algues vertes en

décomposition pouvait être dangereux et qu'il convenait, en conséquence, d'en maîtriser les expositions.

Le principal composé mis en évidence, l'hydrogène sulfuré, est toxique par inhalation. A 1 000 ppmv, valeur observée localement sur le site, il peut être mortel en quelques minutes. A titre d'information, on trouvera en annexe des valeurs de référence correspondant aux seuils de toxicité aigue et aux valeurs limites admissibles au poste de travail.

Les résultats obtenus lors cette campagne de mesure complètent les données synthétisées par la DDASS des Côtes d'Armor en 2007[8], et renforcent ses préconisations en matière de gestion du risque. En particulier, on soulignera la nécessité :

- à titre conservatoire, d'interdire l'accès à la zone investiguée (la délimitation précise reste à faire) et d'identifier d'autres zones similaires dans lesquelles les algues vertes sont sujettes à des phénomènes de fermentation avancée ;
- d'équiper de systèmes de détection portables le personnel chargé du ramassage des algues vertes sur les plages ;
- de réaliser une évaluation des risques sur la filière complète du ramassage au traitement des algues vertes (épandage, compostage...).

Rappelons enfin que les zones rocheuses au sein desquelles les algues vertes sont susceptibles de s'accumuler et de stagner durablement n'ont pas pu faire l'objet d'investigations lors de cette campagne.

[8] *Synthèse des informations acquises à l'occasion d'études menées de 2004 à 2006 portant sur l'exposition par inhalation aux gaz de décomposition des algues vertes – Département des Côtes d'Armor.* DDASS des Côtes d'Armor - Service Santé-Environnement – Mai 2007.

6. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe A	Sulfure d'hydrogène : fiches INERIS, INRS et ICSC	18
Annexe B	Ammoniac : fiches INERIS, INRS et ICSC	16
Annexe C	Méthylmercaptan : fiches INRS et ICSC	12
Annexe D	Diméthylsulfure : fiche ICSC	6
Annexe E	Diméthylsulfoxyde : fiches INRS et ICSC	14
Annexe F	Toluène : fiches INERIS, INRS et ICSC	16
Annexe G	Chlorobenzène : fiches INRS et ICSC	14
Annexe H	Ethyl-2-hexanol : fiche ICSC	4
Annexe I	Acide propionique : fiche ICSC	6

ANNEXE A

Sulfure d'hydrogène : fiches INERIS, INRS et ICSC

(18 pages)

Hydrogène sulfuré

Identification

Formule Chimique	N°CAS	N°Index	N°EINECS	Dénominations (Designations)	Etat physique (*)
H_2S	7783-06-4	016-001-00-4	231-977-3	Acide sulfhydrique Sulfure d'hydrogène Dihydrogen monosulfide Dihydrogen sulfide Hydrogen sulfide Hydrosulfuric acid	Gaz

(*) *à T et P ambiante (20°C / 1 atm)*

Principales utilisations

Il est utilisé dans la production de soufre élémentaire, la fabrication d'acide sulfurique, de sulfures inorganiques (hydrogénosulfure de sodium), de composés organiques sulfurés (thiols) et d'additifs pour lubrifiants dans la production d'eau lourde pour l'industrie nucléaire et la purification des minerais en métallurgie.

Étiquetage

T+, F+, N | R12, R26, R50 | S1/2, S9, S16, S36, S38, S45, S61

Paramètres physico-chimiques

- Masse molaire (g/mol) 34,08
- Pression de vapeur (Pa)
  à 20°C ..... $1,8.10^6$
- Concentration de vapeur saturante à 20°C
  en g/m³ 25 170
  en ppm 17 725 350
- Densité de la phase vapeur
  (par rapport à l'air) 1,19

- Seuil de perception (SP) ..... 0,03 à 0,14 mg/m³
  ..... 0,02 à 0,1 ppm

- Solubilité dans l'eau à 20 °C (g/L) 3,98
- Température de fusion (°C) ..... -85,5
- Température d'ébullition (°C) ..... -60,3
- Température d'auto-inflammation (°C) 260
- Point éclair (°C) ..... (*)
- Limites d'explosivité (% dans l'air)
  Inférieure (LIE) 4
  Supérieure (LSE) 46

- Facteur de conversion (à 25°C / 1 atm)
  ..... 1 ppm = 1,40 mg/m³
  ..... 1 mg/m³ = 0,71 ppm

(*) Non concerné

INERIS
maîtriser le risque
pour un développement durable

Hydrogène sulfuré

Seuils des effets toxiques (Janvier 2000 / Août 2004)

Concentration	Temps (min.)				
	1	10	20	30	60
Seuil des effets létaux significatifs – **SELS**					
· mg/m³	**2 408**	1 077	**847**	736	580
· ppm	**1 720**	769	**605**	526	414
Seuil des premiers effets létaux – **SPEL**					
· mg/m³	2 129	**963**	759	661	521
· ppm	1 521	**688**	542	472	372
Seuil des effets irréversibles – **SEI**					
· mg/m³	448	210	161	140	112
· ppm	320	150	115	100	80
Seuil des effets réversibles – **SER**					
· mg/m³	ND	ND	ND	ND	ND
· ppm	ND	ND	ND	ND	ND

ND : Non déterminé

Justification scientifique

Effets létaux :

- Étude critique : Zwart *et al.*, 1990[1] et Vernot *et al.* 1972[2] (études de bonne qualité).
- Études expérimentales chez des souris, mesures de létalité.
  Première étude : trois, trois, sept et six concentrations d'exposition, quatre durées d'exposition (respectivement 5, 10, 30 et 60 minutes).
  Deuxième étude : quatre concentrations d'exposition, une durée d'exposition (60 minutes).
- Utilisation du logiciel probit-standard pour détermination des $CL_{x\%}$.
- Pas d'application de facteurs d'incertitude.

Effets irréversibles :

- Étude critique : Michal, 1950[3] et Kosmider *et al.*, 1967[4] (études de bonne qualité).
  Première étude : étude expérimentale chez des rats, toxicité oculaire, deux concentrations d'exposition, deux temps d'exposition (10 et 180 minutes).
  Deuxième étude : étude expérimentale chez des lapins, toxicité cardiaque, deux concentrations d'exposition, deux temps d'exposition (90 minutes et 30 minutes/ jour pendant 5 jours).
- Utilisation de la loi de Haber et moyenne entre les valeurs.
- Pas d'application de facteurs d'incertitude.

---

1 Zwart A., Arts J.H.E. and Klokman -.H., J.M. (1990) – Determination of concentration time mortality relationships to replace LC_{50} values. *Inhal Toxicol*, 2, 105-117

2 cité dans Mac EWAN J.D. and VERNOT E.H. (1976) – Toxic Hazards Research Unit Annual Technical Report. AMRL Report, N° AD-A031-860.

3 Michal F.V. (1950) – Eye lesions caused by hydrogen sulfide. *Cesk Oftamol*, 6, 5.

4 Kosmider S., Rogala E. and Pacholek A. (1967) – Electrocardiographic and histochemical studies of the heart muscle in acute experimental hydrogen sulfide poisoning. *Arch Immunol Ther Exp* (Warsz), 15, 5, 731-740.

Hydrogène sulfuré

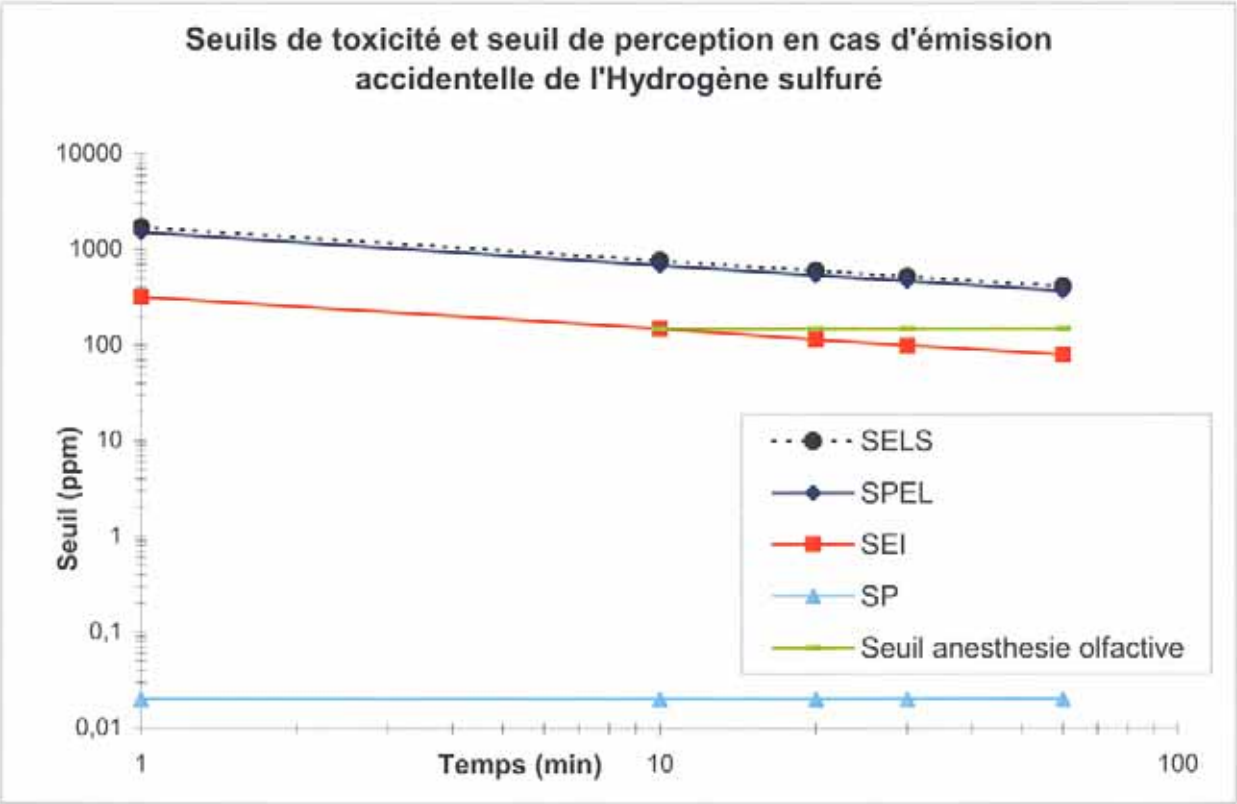
Effets réversibles :
La détermination des SER n'a pas été possible compte tenu des études disponibles.

Remarques importantes

Pour les effets irréversibles, les seuils ont été obtenus en faisant la moyenne entre les seuils obtenus chez les rats et chez les lapins.

La perception de l'odeur peut disparaître à forte concentration (>150 ppm, anesthésie olfactive).

Courbes des seuils SELS, SPEL, SEI et SP en fonction du temps d'exposition



Hydrogène sulfuré

Notes

INERIS
maîtriser le risque
pour un développement durable

Institut National de Recherche et de Sécurité

édition 2009 (*)

FICHE TOXICOLOGIQUE **FT 32**

Sulfure d'hydrogène

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, M. Reynier, O. Schneider)

H_2S

Numéro CAS
7783-06-4

Numéro CE (EINECS)
231-977-3

Numéro Index
016-001-00-4

Synonyme
Hydrogène sulfuré

CARACTÉRISTIQUES

Utilisations

Le sulfure d'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication d'acide sulfurique, de sulfures inorganiques (en particulier le sulfure et l'hydrogénosulfure de sodium), de composés organiques sulfurés tels que des thiols et des additifs pour lubrifiants. Il sert également pour la production d'eau lourde dans l'industrie nucléaire et en métallurgie pour l'élimination, sous forme de sulfures, des impuretés présentes dans certains minerais.

Sources d'exposition

Les sources naturelles de sulfure d'hydrogène sont variées ; il est notamment présent dans le charbon, le pétrole et le gaz naturel et se forme par fermentation anaérobie des substances organiques les plus diverses.
Par ailleurs, de nombreuses activités industrielles peuvent dégager du sulfure d'hydrogène résultant de réactions chimiques sur des composés soufrés.

En dehors des utilisations de ce gaz, il existe donc de nombreuses circonstances au cours desquelles les travailleurs peuvent être exposés, en particulier les suivantes :
- captage et épuration du gaz naturel ;
- raffinage et cracking de pétroles riches en soufre ;
- vulcanisation du caoutchouc ;
- fabrication de la viscose ;
- tanneries ;
- travaux dans les fosses d'aisance, les égouts et les stations d'épuration, en particulier lors de traitements en milieu acide.

T+ - Très toxique | F+ - Extrêmement inflammable | N - Dangereux pour l'environnement

SULFURE D'HYDROGÈNE

R 12 – Extrêmement inflammable.
R 26 – Très toxique par inhalation.
R 50 – Très toxique pour les organismes aquatiques.
S 9 – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer.
S 36 – Porter un vêtement de protection approprié.
S 38 – En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.
S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

231-977-3 – Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE et l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

SULFURE D'HYDROGÈNE

DANGER

H 220 – Gaz extrêmement inflammable.
H 330 – Mortel par inhalation.
H 400 – Très toxique pour les organismes aquatiques.

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

231-977-3.

Selon le règlement CE n° 1272/2008 intégrant les critères du SGH.

(*) Mise à jour partielle de l'édition 1997.

Propriétés physiques [1 à 5]

À température ambiante et pression atmosphérique, le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore, plus lourd que l'air, d'odeur fétide caractéristique (« œuf pourri »). La sensation olfactive n'augmente pas avec la concentration du gaz dans l'air ; il peut même arriver que l'odeur décelable à de très faibles concentrations (0,02 à 0,1 ppm) s'atténue ou même disparaisse à forte concentration (anesthésie de l'odorat au-dessus de 100 ppm).

Le sulfure d'hydrogène est soluble dans certains solvants organiques (notamment éthanol, acétone, oxyde de diéthyle, hydrocarbures, glycols) et dans l'eau (0,398 g/100 g de solution à 20 °C et 101 kPa). Les solutions obtenues sont faiblement acides et connues sous le nom d'acide sulfhydrique ; elles s'oxydent lentement en soufre et en eau sous l'action de l'oxygène dissous.

Les principales caractéristiques physiques du sulfure d'hydrogène sont les suivantes.

Masse molaire	34,08
Point d'ébullition	– 60 °C
Point triple	– 85,5 °C
Point critique	100,4 °C à 9 010 kPa
Densité du gaz (air = 1)	1,19
Poids spécifique du liquide	0,960 g/l à 60 °C et 1 737 kPa (pression saturante)
Pression de vapeur	1 780 kPa à 20 °C
Température d'auto-inflammation	260 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) *limite inférieure* *limite supérieure*	 4 % 46 %

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 1,4 mg/m³.

Propriétés chimiques [1 à 5]

À température ordinaire, le sulfure d'hydrogène est un composé stable. En l'absence de catalyseur, sa dissociation en hydrogène et soufre intervient à des températures très élevées.

Le sulfure d'hydrogène brûle dans l'air ou l'oxygène en donnant des fumées hautement toxiques d'oxydes de soufre. C'est un composé réducteur qui peut réagir dangereusement (risque d'inflammation spontanée et d'explosion) avec les agents oxydants.

Un grand nombre de métaux et d'alliages (aluminium, stellite, Inconel®, aciers inoxydables 304 et 316) peuvent être utilisés au contact du sulfure d'hydrogène anhydre. En présence d'humidité, seuls les aciers inoxydables type 316 et 18-8 chrome-nickel et l'aluminium ne sont pas attaqués. La résistance des caoutchoucs et des matières plastiques au sulfure d'hydrogène est variable.

Récipients de stockage

Le sulfure d'hydrogène est stocké dans des bouteilles en acier, soit pur et liquéfié sous pression, soit à l'état gazeux dilué dans d'autres gaz.

Valeurs limites d'exposition professionnelle

Des VLEP indicatives ont été établies pour le sulfure d'hydrogène.

VLEP / PAYS	Moyenne pondérée sur 8 h		Court terme	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
France (VLEP indicatives - circulaire)	5	7	10	14
États-Unis (ACGIH) (*)	10*		15*	
Allemagne (Valeurs MAK)	5	7,1		

(*) L'ACGIH propose d'abaisser les VLEP respectivement à 1 ppm (TLV-TWA) et 5 ppm (TLV-STEL) (proposition 2008).

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

■ Prélèvement au travers d'un échantillonneur (protégé de la lumière), constitué d'un tampon en cellulose humidifié juste avant le prélèvement (pour stabiliser l'hygrométrie) et de deux filtres en fibre de quartz imprégnés d'acétate de cadmium : conversion du sulfure d'hydrogène en sulfure de cadmium. Celui-ci est désorbé à l'aide de dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1,4-phénylènediamine en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Dosage du bleu de méthylène formé par spectrophotométrie [6].

■ Prélèvement au travers d'un échantillonneur spécial, comprenant un filtre (de diamètre 13 mm) en fibre de verre imprégné de carbonate de sodium (pour supprimer une possible interférence par le dioxyde de soufre) suivi d'un tube rempli de gel de silice traité au nitrate d'argent. Extraction du sulfure d'argent formé sur le gel de silice par un mélange de cyanure de sodium et de soude puis action du peroxyde d'hydrogène pour convertir le sulfure en sulfate. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec une détection conductimétrique [7].

■ Prélèvement sur un filtre en cellulose imprégné de nitrate d'argent : conversion du sulfure d'hydrogène en sulfure d'argent qui précipite. Dissolution du sulfure d'argent dans une solution alkaline de cyanure. Analyse du sulfure par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure [19].

■ Prélèvement au travers d'un échantillonneur constitué d'un préfiltre en polymère fluoré (PTFE) suivi d'un tube rempli de deux plages (400 mg/200 mg) de charbon actif. Extraction du sulfure et conversion en sulfate par un mélange d'ammoniaque et de peroxyde d'hydrogène. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [20].

■ Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques Draeger (Sulfure d'hydrogène 0.2/a, 0.2/b, 0.5/a, 1/d, 2a, 2b), RAE, MSA (H2S-0,1 et H2S-1) et Gastec (Sulfure d'hydrogène 4L, 4LL, 4LK) ou de tubes colorimétriques de longue durée : Draeger 10/a-D, avec prélèvement par diffusion passive. Certains tubes

colorimétriques peuvent donner une réponse de même nature pour d'autres substances interférentes (mercaptans, par exemple).

■ L'utilisation de détecteurs de gaz portatifs est également envisageable sous réserve de la validation de leur procédure d'étalonnage.

INCENDIE – EXPLOSION

Le sulfure d'hydrogène est un gaz extrêmement inflammable, qui peut former des mélanges explosifs avec l'air. D'autre part, le contact avec les produits oxydants peut être une source d'incendie et d'explosion.

En cas d'incendie, le dioxyde de carbone et les poudres chimiques pourront être utilisés comme agent extincteur, mais seulement si on est certain de pouvoir stopper l'émission de gaz. Dans le cas contraire, il est préférable d'éloigner de la flamme tout élément combustible et de laisser brûler.

En raison de la toxicité du sulfure d'hydrogène et des fumées émises, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection spéciales.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

Métabolisme – Toxicocinétique [8, 12, 13]

Le sulfure d'hydrogène est absorbé par inhalation. L'absorption cutanée est minime. Il est distribué chez le rat et le cobaye dans le cerveau, le foie, les reins, le pancréas et l'intestin grêle après fixation aux protéines plasmatiques, essentiellement à l'albumine.

Chez l'animal, le sulfure d'hydrogène serait métabolisé par trois voies principales :
– oxydation du sulfure en sulfate essentiellement dans le foie mais aussi dans les reins ;
– méthylation en méthanethiol et sulfure de diméthyle dans la muqueuse intestinale et le foie ; cette voie métabolique est utilisée lors de la dégradation du sulfure d'hydrogène produit par les bactéries intestinales ; son importance n'est pas connue dans le métabolisme du sulfure d'hydrogène exogène ;
– réaction avec les métalloprotéines (cytochrome oxydase, méthémoglobine, ferritine, catalase, peroxydase) et les protéines contenant un groupement disulfure (succinate-déshydrogénase).

L'élimination du sulfure d'hydrogène administré par voie intraveineuse est minimale dans l'air expiré (< 5 %) chez le chien, le lapin et le rat et s'arrête après 1 minute.

L'excrétion urinaire du sulfure d'hydrogène n'a pas été étudiée quantitativement. Toutefois, des études menées avec d'autres sulfures ont montré que l'excrétion des sulfates est essentiellement urinaire (50 % d'une dose orale de sulfure de baryum).

L'intoxication humaine a lieu essentiellement par voie respiratoire. Le sulfure d'hydrogène ne s'accumule pas dans l'organisme. Il n'est ni exhalé ni éliminé sous forme inchangée dans les urines, mais rapidement oxydé et éliminé par voies intestinale et urinaire sous forme de thiosulfates, sulfites et sulfates. Pour la surveillance biologique, les thiosulfates ont été proposés comme indicateurs d'exposition. Ils apparaissent dans l'urine après un temps de latence d'environ 17 heures. Malgré son manque de sensibilité, le dosage des ions sulfures dans le sang, effectué dans les 45 min après l'exposition, peut refléter la gravité d'une intoxication.

Mode d'action [8, 13]

Le sulfure d'hydrogène est un puissant inhibiteur de la cytochrome-oxydase mitochondriale en se fixant au fer trivalent contenu dans l'hème. La cytochrome-oxydase est la dernière enzyme de la chaîne des cytochromes qui transfère ses électrons à l'oxygène, le combinant à l'hydrogène pour former de l'eau. En présence de sulfure d'hydrogène, le transfert d'électrons à l'oxygène ne peut pas avoir lieu. Toute la chaîne de transport d'électrons est bloquée et la respiration tissulaire, source primaire d'énergie, est arrêtée engendrant une hypoxie qui endommage les organes fortement oxygéno-dépendants comme le cerveau, les reins et le cœur.

L'hypoxie tissulaire est aussi associée à la peroxydation des lipides, qui est la cause directe des modifications dans les neurotransmetteurs membranaires de la cellule nerveuse et de l'inhibition de la synthèse protéique.

La réaction avec d'autres métalloprotéines (peroxydase, catalase...) ou avec des protéines contenant un groupement disulfure (succinate-déshydrogénase) conduit soit à des inhibitions enzymatiques, qui contribuent à l'action toxique, soit à une détoxification (par capture des sulfures sur le fer de la méthémoglobine ou sur le pont disulfure du glutathion oxydé).

Enfin, le sulfure d'hydrogène aqueux est un acide faible dont le produit de dissociation HS^- forme, en milieu alcalin au niveau des muqueuses, du sulfure de sodium caustique, responsable de l'effet irritant.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë [8 à 10]

Le sulfure d'hydrogène est toxique par inhalation. Chez le rat, la CL50 est de 444 ppm pour une exposition de 4 heures ; chez la souris, elle est de 1 000 ppm pour une exposition de 30 minutes ou 100 ppm pour une exposition de 7 h 30.

Dans la majorité des espèces, l'inhalation est responsable :
– d'un effet local irritation des yeux, du nez et de la gorge à partir de 200 ppm pendant 1 heure. Des hémorragies nasales et buccales surviennent chez le chien après une exposition à 1 200 ppm ;
– d'effets systémiques : neurologiques centraux (excitation, convulsions, tremblements puis, après une exposition de plusieurs heures à 700 ppm ou immédiatement à 1 800 ppm, paralysie, collapsus et mort), respiratoires et cardiaques (augmentation des fréquences respiratoire et cardiaque dans les premières minutes de l'exposition puis ralentissement ; l'arrêt cardiaque suit l'arrêt respiratoire), stimulation des chimiorécepteurs carotidiens chez le chat (900 ppm, 5 min) ou le chien (1 700 ppm, 5 min) entraînant une contraction splénique (d'où une augmentation du nombre d'érythrocytes circulants et une stimulation des surrénales ayant pour conséquence une hyperglycémie).

L'examen histopathologique révèle :
– des lésions de la cornée : œdème des cellules de la couche superficielle du stroma cornéen (chez le rat après 10 min à 1 300 ppm ou 3 h à 54 ppm) ;
– une nécrose du cortex cérébral et une réduction du nombre de cellules de Purkinje dans le cortex cérébelleux chez le singe après 22 minutes à 500 ppm ; une réduction de la synthèse protéique cérébrale est observée chez la souris 24 et 48 heures après une exposition de 2 heures à 100 ppm ;
– une hyperémie hépatique modérée chez le singe exposé 22 minutes à 500 ppm ;
– un œdème pulmonaire dans la majorité des espèces.

Chez le lapin (exposé 5 min à 600 ppm ou 10 min à 400 ppm), le sulfure d'hydrogène provoque l'arrêt définitif des mouvements ciliaires des cellules de la trachée.

Toxicité subchronique, chronique [8, 9]

L'inhalation répétée de sulfure d'hydrogène induit :
– chez le rat et la souris, une inflammation de la muqueuse nasale, une baisse de poids corporel et du cerveau (80 ppm/j, 90 j) ;
– chez le rat, une hyperplasie des cellules sécrétrices thyroïdiennes, dépendante de la dose (14-28 ppm, 4 h/j, 5 j/sem, 4 mois) ;
– chez le lapin, des extrasystoles ventriculaires et des troubles de la repolarisation ventriculaire (71,4 ppm, 30 min/j, 5 j) ;
– chez le cobaye, une baisse des lipides et des phospholipides intracérébraux sans modification du taux de cholestérol (20 ppm/j, 11 j) ;
– dans de nombreuses espèces, des modifications d'activités enzymatiques cérébrales, pulmonaires, cardiaques, rénales et sériques.

Effets génotoxiques [8]

L'effet génotoxique du sulfure d'hydrogène gazeux n'a pas été étudié. Quelques études ont été menées avec du sulfure de sodium qui s'hydrolyse en milieu physiologique. Deux de ces études se sont révélées négatives (induction de mutation chez Micrococcus aureus et de micronoyaux dans la moelle osseuse de souris) et une troisième a montré un pouvoir mutagène faible pour Salmonella thyphimurium (dans des conditions expérimentales très particulières) et pour la drosophile.

Effets cancérogènes [8]

Aucune étude de cancérogenèse n'a été menée avec le sulfure d'hydrogène. L'administration de sulfure de sodium, par gavage chez le rat (9-18 mg/kg, 2 fois/sem, 56 sem puis 2 à 3 fois/sem, 22 sem) ne montre pas d'effet cancérogène ; cependant, le faible taux de survie des animaux ne permet pas de conclure.

Effets sur la reproduction [11]

Chez le rat, une exposition prénatale à une dose ne provoquant pas de toxicité maternelle (100 ppm, 6 h/j, du 6e au 20e jour de gestation) entraîne une baisse légère mais significative du poids corporel fœtal, sans anomalie externe.

Toxicité sur l'homme

Toxicité suraiguë, aiguë [8 à 10, 14 à 18]

Les effets observés sont essentiellement liés aux propriétés irritantes et anoxiantes de ce gaz. Aux concentrations supérieures à 1 000 ppm, le décès survient de façon très rapide en quelques minutes. À partir de 500 ppm, une rapide perte de connaissance est suivie d'un coma parfois convulsif, accompagné de troubles respiratoires (dyspnée et cyanose), d'un œdème pulmonaire, de troubles du rythme cardiaque (brady- ou tachycardie, fibrillation) et de modifications tensionnelles (hypotension le plus souvent). Si l'exposition n'est pas interrompue, la mort survient rapidement.

Par contre, si le sujet peut être retiré de la zone polluée et correctement traité, la récupération est le plus souvent rapide mais peut être marquée par une encéphalopathie réversible et des séquelles neuropsychiques (trouble du comportement, amnésie, hallucinations...) ou respiratoires (fibrose).

Au cours de ces intoxications, on note une acidose métabolique intense.

Des formes plus discrètes se caractérisent, dès 100 ppm, par une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires se traduisant par une conjonctivite, une rhinite, une dyspnée, voire un œdème pulmonaire retardé. Ces manifestations peuvent s'accompagner de céphalée, nausée, sialorrhée et perte de connaissance brève.

Dans un cas, des effets oculaires ont été rapportés ; il s'agissait d'une kératite et d'un œdème papillaire avec hémorragie rétinienne, qui furent réversibles.

Toxicité subaiguë, chronique [8 à 10, 16 à 18]

Les signes observés ne sont pas spécifiques et intéressent divers organes, en particulier :
– le système nerveux : céphalée, fatigue, insomnie, perte de la libido, troubles de la mémoire, ataxie et mouvements choréo-athétosiques ;
– l'œil : quelques heures après le début d'une exposition à de faibles doses apparaissent une irritation oculaire, avec sensation de brûlure, un inconfort et une photophobie ; dans quelques cas, un œdème cornéen peut survenir se traduisant par un halo autour des objets ; ces signes régressent 24 à 72 heures après l'arrêt de l'exposition ;
– le système digestif, dont l'atteinte est caractérisée par nausée, anorexie, douleurs abdominales et éventuellement diarrhée.

Enfin l'exposition répétée au sulfure d'hydrogène peut être à l'origine de bronchites irritatives et d'une irritation cutanée qui entraîne souvent un érythème douloureux et prurigineux.

Chez les femmes exposées de façon chronique, le taux d'avortements spontanés serait un peu plus élevé que dans la population générale.

RÉGLEMENTATION

Rappel : les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

Hygiène et sécurité du travail

1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)
- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au *JO*).

2. Aération et assainissement des locaux
- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Prévention des incendies et des explosions
- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*JO* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle
- Circulaire du 12 janvier 1995 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au *JO*).

5. Maladies de caractère professionnel
- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6. Classification et étiquetage

a) du sulfure d'hydrogène ***pur*** :

Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (*JOUE* L 353 du 31 décembre 2008), dit « Règlement CLP », introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du sulfure d'hydrogène harmonisés selon les deux systèmes (Directive 67/548/CEE et règlement) figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :
- selon la directive 67/548/CEE ou l'arrêté du 4 août 2005 (*JO* du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 (*JO* du 8 mai 1994)
  Extrêmement inflammable ; R 12
  Très toxique ; R 26
  Dangereux pour l'environnement ; N, R 50.
- selon le règlement (CE) n° 1272/2008
  Gaz inflammables catégorie 1 ; H 220
  Gaz sous pression (note U)
  Toxicité aiguë catégorie 2 ; H 330
  Danger pour le milieu aquatique, danger aigu catégorie 1 ; H 400.

Se reporter aux étiquettes en début de la fiche toxicologique.

b) des ***mélanges*** (*préparations*) contenant du sulfure d'hydrogène :
- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (*JO* du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE
  ou
- Règlement (CE) n° 1272/2008.

7. Entreprises extérieures
- Arrêté du 19 mars 1993 (*JO* du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de la population

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
  - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
  - étiquetage (cf. 6) ;
  - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :
- n° 1110 : substances et préparations très toxiques, fabrication industrielle.
- n° 1111 : substances et préparations très toxiques, emploi ou stockage.
- n° 1410 : fabrication de gaz inflammables
- n° 1411 : gazomètres et réservoirs renfermant des gaz inflammables.
- n° 1412 : gaz inflammables liquéfiés, stockage en réservoirs manufacturés.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure) :
- ADR, RID, ADNR : Sulfure d'hydrogène
  N° ONU : 1053
  Classe : 2

2. Transport par air
- IATA

3. Transport par mer
- IMDG

RECOMMANDATIONS

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très toxique et très inflammable. Des mesures de prévention et de protection particulièrement strictes s'imposent lors de son utilisation et de toute opération au cours de laquelle il peut apparaître.

I. Au point de vue technique

Stockage

■ Stocker les bouteilles de sulfure d'hydrogène à l'air libre ou dans des locaux frais, munis d'une ventilation efficace, à l'abri de l'humidité et de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flamme, étincelles...) et à l'écart

des produits incompatibles (oxygène, tout produit oxydant).

■ Fermer et étiqueter soigneusement les récipients.

■ Interdire de fumer.

■ Mettre le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.

■ Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le sulfure d'hydrogène. En outre :

■ Instruire le personnel des risques graves d'intoxication, d'incendie et d'explosion présentés par le sulfure d'hydrogène, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'accident feront l'objet d'exercices d'entraînement.

■ Interdire l'accès des zones où existe un risque d'exposition aux personnes non autorisées.

■ Effectuer en appareil clos ou sous hotte toute opération susceptible de dégager du sulfure d'hydrogène. Prévoir une aspiration du gaz à sa source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux, tenant compte du fait que le gaz, plus lourd que l'air, se rassemble dans les parties basses.

■ Prévoir également des appareils de protection respiratoire autonomes isolants pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, et pour les interventions d'urgence.

■ Contrôler en continu la teneur de l'atmosphère en sulfure d'hydrogène et donner l'alarme dès que la concentration dépasse le seuil compatible avec la sécurité du personnel (10 ppm dans un atelier). **Ne pas se fier à l'odeur, car le gaz provoque rapidement une anesthésie olfactive.** Si possible, maintenir la concentration à des valeurs notablement plus faibles que la valeur limite d'exposition pour assurer simultanément la salubrité du local et le confort des salariés.

■ Éviter l'exposition de la peau et des yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité.

■ Pour la manipulation et l'utilisation des bouteilles contenant le sulfure d'hydrogène, se conformer aux instructions du fabricant.

■ Soumettre les installations à un entretien préventif programmé, axé sur l'étanchéité. Ne jamais utiliser une flamme pour détecter les fuites.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs ou tout autre endroit susceptible de contenir ou ayant contenu du sulfure d'hydrogène sans appliquer strictement les précautions d'usage [21].

■ Dès que l'alarme est donnée :
– évacuer la zone contaminée, où seuls pourront dès lors pénétrer des opérateurs entraînés, munis d'un équipement de protection ;
– supprimer toute source d'ignition potentielle ;
– colmater la fuite et ventiler ;
– réduire les vapeurs par pulvérisation d'un brouillard d'eau ;
– empêcher l'évacuation du produit vers un caniveau, un égout ou tout endroit où son accumulation pourrait être dangereuse ;
– si la fuite provient d'une bouteille et ne peut pas être stoppée, déplacer celle-ci à l'air libre et laisser disperser le produit dans l'atmosphère.

■ Éviter les rejets de sulfure d'hydrogène dans l'environnement.

■ Dans tous les cas, traiter les déchets, résidus ou bouteilles endommagées dans les conditions autorisées par la réglementation (incinération sous contrôle rigoureux ou évacuation vers un site spécialisé).

Autres activités

La plupart des mesures préconisées ci-dessus sont applicables aux opérations où le sulfure d'hydrogène peut apparaître de manière inattendue, en particulier lors des interventions en espace confiné. Ces opérations devraient être réalisées uniquement par du personnel bien informé, respectant scrupuleusement les mesures de prévention, notamment :
– la présence de deux travailleurs au moins sur le lieu de travail ;
– le maintien, à proximité immédiate, d'un appareil de protection respiratoire pour chaque opérateur ;
– l'utilisation d'un système de détection du gaz.

II. Au point de vue médical

■ À l'embauchage, éviter d'exposer les personnes présentant des affections respiratoires, neurologiques ou oculaires chroniques.

■ Lors des examens ultérieurs, étudier ces diverses fonctions ; rechercher en particulier tout signe traduisant un effet irritant sur les muqueuses (oculaire et respiratoire) ou des troubles digestifs. En fonction des effets constatés, une radiographie pulmonaire ou des épreuves fonctionnelles respiratoires pourront être demandées.

■ En cas d'inhalation, faire évacuer immédiatement la victime de la zone polluée : les secouristes devront se mettre eux-mêmes à l'abri de tout risque d'intoxication (possibilité d'intoxications collectives mortelles) et d'explosion. Maintenir la victime au repos et en position latérale de sécurité si elle est inconsciente. Transférer en milieu hospitalier, par ambulance médicalisée, pour surveillance et traitement symptomatique.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau et consulter un ophtalmologiste.

BIBLIOGRAPHIE

1. Hydrogen sulfide - Fiche n° 313. In : base de données de sécurité CHEMINFO. Hamilton, Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité (CCHS), 1994.

2. Fiche de données de sécurité n° 037 - Sulfure d'hydrogène. Paris : L'Air liquide ; 1990.

3. Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, 3th ed. Vol. 22. New York : Wiley Interscience ; 1983 : 114-122.

4. Encyclopédie des gaz - L'Air liquide. New York : Elsevier ; 1976 : 933-940.

5. Matheson gas data book, 6th ed. Secausus : Matheson Gas Products ; 1980 : 408-415.

6. Hydrogène sulfuré. Fiche 014. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2004 (http://www.inrs.fr/metropol/).

7. Hydrogen Sulfide. Method 1008. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2006 (http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html).

8. Beauchamp RO et al. - A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. CRC Critical Reviews in Toxicology. 1984 ; 13 (1) : 25-97.

9. NIOSH Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to hydrogen sulfide. Cincinnati : DEHW (NIOSH) : 1977 : 149 p.

10. Environmental Health Criteria n° 19 - Hydrogen sulfide. Genève : OMS ; 1981 : 49 p.

11. Saillenfait AM, Bonnet P, De Ceaurriz J - Effects of inhalation exposure to carbon disulfide and its combination with hydrogen sulfide on embryonal and fetal development in rats. Toxicology Letters. 1989 ; 48 : 57-66.

12. Jappinen R, Tenhunen R - Sulphide poisoning : blood sulphide concentration and changes in haem metabolism. *British Journal of Industrial Medicine*. 1990 ; 47 : 283-285.

13. Savolainen H - Mécanismes de la toxicité de l'hydrogène sulfuré. Communication présentée au VIIe Symposium international sur la santé au travail dans la production de fibres artificielles organiques. Cahiers de Notes Documentaires. 1990 ; 139 : 453-455.

14. Schwander D - Œdème pulmonaire toxique après inhalation d'hydrogène sulfuré. *Cahiers d'Asthésiologie*. 1972 ; 20 (7) : 785-792.

15. Larcan A et al. - Intoxication collective gravissime par l'hydrogène sulfuré dans une tannerie. *Archives des Maladies Professionnelles*. 1963 ; 24 (6) : 550-553.

16. Ellenhorn MJ, Barceloux DG - Medical Toxicology. Diagnosis and treatments of human poisoning. New York : Elsevier ; 1988 : 836-840.

17. Glass DC - A review of the health effects of hydrogen sulphide exposure. *Annals of Occupational Hygiene*. 1990 ; 34 (3) : 323-327.

18. Jappinen R et al. - Exposure to hydrogen sulphide and respiratory function. *British Journal of Industrial Medicine*. 1990 ; 47 (2) : 824-828.

19. Hydrogen Sulfide. Method ID-141. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2006 (http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html).

20. Hydrogen sulfide. Method 6013. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 1994 (http://www.cdc.gov/niosh/nmam).

21. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS ; 2008.

Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr

 Édition 2009 - 500 ex. - Réalisation : N. Pellieux

Fiches internationales de sécurité chimique

SULFURE D'HYDROGENE

ICSC: 0165

SULFURE D'HYDROGENE
Hydrogène sulfuré
(bonbonne)
H_2S
Masse moléculaire : 34.1

N° CAS : 7783-06-4
N° RTECS : MX1225000
N° ICSC : 0165
N° ONU : 1053
N° CE : 016-001-00-4

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Extrêmement inflammable.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer.	Couper l'alimentation; en cas d'empêchement et sans danger à proximité, laisser le feu s'éteindre; sinon, pour l'éteindre: eau pulvérisée, poudre, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Les mélanges air/gaz sont explosifs.	Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions. Eviter l'accumulation de charges électrostatiques à l'état liquide (par mise à la terre, par exemple). NE PAS employer d'air comprimé pour remplir, vider ou manipuler.	En cas d'incendie: maintenir les bonbonnes à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		EVITER TOUT CONTACT!	DANS TOUS LES CAS, CONSULTER UN MEDECIN!
• **INHALATION**	Toux. Vertiges. Maux de tête. Respiration difficile. Nausées. Mal de gorge. Perte de conscience. Symptômes d'effets retardés (voir Notes).	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Position semi-assise. Respiration artificielle si nécessaire. Eviter le bouche-à-bouche. Consulter un médecin.
• **PEAU**	LORS DU CONTACT AVEC LE LIQUIDE: GELURES.	Gants de protection contre le froid.	EN CAS DE GELURES: rincer abondamment à l'eau, NE PAS retirer les vêtements. Consulter un médecin.
• **YEUX**	Rougeur. Douleur. Brûlures profondes graves.	Lunettes à coques, ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• **INGESTION**		Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Evacuer la zone dangereuse! Consulter un expert! Ventilation. (protection individuelle spéciale: appareil de protection respiratoire autonome).	A l'épreuve du feu. Séparer des oxydants forts.	Symbole F+ Symbole T+ Symbole N R: 12-26-50 S: (1/2-)9-16-28-36/37-45-61 Classe de danger ONU: 2.3 Classe de danger subsidiaire ONU: 2.1
VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS		
ICSC: 0165	Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1993	

Fiches internationales de sécurité chimique

SULFURE D'HYDROGENE

ICSC: 0165

DONNEES IMPORTANTES	**ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:** GAZ COMPRIME LIQUEFIE, INCOLORE , D'ODEUR CARACTERISTIQUE D'OEUFS POURRIS. **DANGERS PHYSIQUES:** Le gaz est plus lourd que l'air, et peut se propager au niveau du sol; inflammation à distance possible. **DANGERS CHIMIQUES:** La chaleur peut provoquer une violente combustion ou explosion. La substance se décompose en brûlant , produisant un gas toxique (dioxyde de soufre - voir ICSC # 0074). Réagit violemment avec les oxydants forts, en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. Attaque de nombreux métaux et certains plastiques. **LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP):** TLV: 10 ppm; 14 mg/m^3 (as TWA); 15 ppm; 21 mg/m^3 (STEL) (ACGIH 1997).	**VOIES D'EXPOSITION:** La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation. **RISQUE D'INHALATION:** Une concentration dangereuse de ce gaz dans l'air est très vite atteinte s'il s'échappe de son contenant. **EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:** La substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires. L'inhalation du gaz peut causer un oedème pulmonaire (voir Notes). L'évaporation rapide du liquide peut provoquer des gelures. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central. L'exposition peut entraîner une perte de conscience. L'exposition peut entraîner la mort. Les effets peuvent être retardés. L'observation médicale est conseillée. **EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:**
PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition : -60°C Point de fusion : -85°C Solubilité dans l'eau à 20°C : 0.5 g/100 ml Densité de vapeur relative (air = 1) : 1.19	Point d'éclair : Gaz Inflammable Température d'auto-inflammation : 260°C Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 4.3-46
DONNEES ENVIRONNEMENTALES	La substance est très toxique pour les organismes aquatiques.	

NOTES

Suivant le niveau de l'exposition, une surveillance médicale périodique est recommandée. Les symptômes de l'oedème pulmonaire ne se manifestent souvent qu'après quelques heures et sont aggravés par l'effort physique. Le repos et la surveillance médicale sont par conséquent essentiels. Un traitement spécifique est nécessaire dans le cas d'un empoisonnement avec cette substance. Des moyens appropriés et les instructions y afférentes doivent être disponibles. L'odeur n'est pas un signal fiable lorsque la valeur limite d'exposition est dépassée.

Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-826.

Code NFPA: H 3; F 4; R 0.

AUTRES INFORMATIONS

ICSC: 0165 **SULFURE D'HYDROGENE**

© PISSC, CE, 1993

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:	La CE de même que le PISSC ou toute presonne agissant au nom de la CE ou du PISSC ne sauraient être tenues pour responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de ces informations. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays. Traduction autorisée de l'International Chemical Safety Card (ICSC), publié par l'UNEP/ILO/WHO dans le cadre de la coopération entre le PISSC et la CE. Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques - Commission Européenne, 1993.

ANNEXE B

Ammoniac : fiches INERIS, INRS et ICSC

(16 pages)

Ammoniac

Identification

Formule Chimique	N°CAS	N°Index	N°EINECS	Dénominations (Designation)	Etat physique (*)
NH_3	7664-41-7	007-001-00-5	231-635-3	Hydroxide d'ammonium Ammonia Ammonia gas Anhydrous ammonia	Gaz

(*) *à T et P ambiante (20°C / 1 atm)*

Principales utilisations

Il est utilisé dans la fabrication de fertilisants agricoles, d'explosifs, de fibres textiles synthétiques, de produits d'entretien ménagers, de colorants. Il est également utilisé en synthèse organique, comme agent frigorigène et pour le traitement des métaux.

Étiquetage

T, C, N | R10, R23, R34, R50 | S1/2, S9, S16, S26, S36/37/39, S45, S61

Paramètres physico-chimiques

- Masse molaire (g/mol) 17,03
- Pression de vapeur (Pa)
  à 20°C ..... $8,57.10^5$
- Concentration de vapeur saturante à 20°C
  en g/m³ 5 990
  en ppm 8 436 620
- Densité de la phase vapeur
  (par rapport à l'air) 0,59

- Seuil de perception (SP) ..... 3,5 à 35 mg/m³
  ..... 5 à 50 ppm

- Solubilité dans l'eau à 20°C (g/L) ..... $5,24.10^1$
- Température de fusion (°C) . ..... -77,7
- Température d'ébullition (°C) ..... -33,4
- Température d'auto-inflammation (°C) 651
- Point éclair (°C) ..... (*)
- Limites d'explosivité (% dans l'air)
  Inférieure (LIE) 16
  Supérieure (LSE) 25

- Facteur de conversion (à 25°C / 1 atm)
  ..... 1 ppm = 0,70 mg/m³
  ..... 1 mg/m³ = 1,44 ppm

(*) Non concerné

INERIS maîtriser le risque pour un développement durable

Ammoniac

Seuils des effets toxiques (Août 2003 / Août 2004)

Concentration	Temps (min.)					
	1	3	10	20	30	60
Seuil des effets létaux significatifs – **SELS**						
· mg/m³	19 623	ND	6 183	4 387	3 593	2 543
· ppm	28 033	ND	8 833	6 267	5 133	3 633
Seuil des premiers effets létaux – **SPEL**						
· mg/m³	17 710	10 290	5 740	4 083	3 337	2 380
· ppm	25 300	14 700	8 200	5 833	4 767	3 400
Seuil des effets irréversibles – **SEI**						
· mg/m³	1 050	700	606	428	350	248
· ppm	1 500	1 000	866	612	500	354
Seuil des effets réversibles – **SER**						
· mg/m³	196	140	105	84	77	56
· ppm	280	200	150	120	110	80

ND : Non déterminé

Justification scientifique

Effets létaux :

- Étude critique : Appelman *et al.*, 1982[1] (cotation de Klimisch 1).
- Étude expérimentale chez le rat, mesure de la létalité. Cinq concentrations d'exposition pour chaque temps, quatre temps d'exposition (10, 20, 40 et 60 minutes).
- Utilisation du logiciel probit-standard pour détermination des $CL_{0,01}$.
- Utilisation d'un facteur d'incertitude (3 – inter-espèces).

Effets irréversibles :

- Études critiques : Wallace, 1978[2] et Silverman *et al.*, 1949[3] (études de bonne qualité).
- Études expérimentales chez des volontaires sains.
  Première étude : anomalies fonctionnelles respiratoires et irritation oculaire, une concentration d'exposition (500 ppm), un temps d'exposition (30 minutes).
  Deuxième étude : anomalies fonctionnelles respiratoires et irritation oculaire, plusieurs concentrations d'exposition (150 à 1 500 ppm), plusieurs temps de d'exposition (1 à 3 minutes).
- Deux couples concentration-temps (Wallace, 1978) et utilisation de loi de Haber (Silverman *et al.*, 1949).
- Pas d'utilisation de facteurs d'incertitude.

---

[1] Appelman L.M., ten_Berge W.F. and Reuzel P.G. (1982) – Acute inhalation toxicity study of ammonia in rats with variable exposure periods. *Am Ind Hyg Assoc J*, 43, 9, 662-665.

[2] Wallace D.P. (1978) – Atmospheric emissions and control ICI, Agricultural Division. Billingham, England, 51-55.

[3] Silverman L., James L., Whittenberger J.L. and Muller J. (1949) – Physiological response of man to ammonia in low concentrations. *J Ind Hyg Toxicol*, 31, 74-78.

Ammoniac

Effets réversibles :

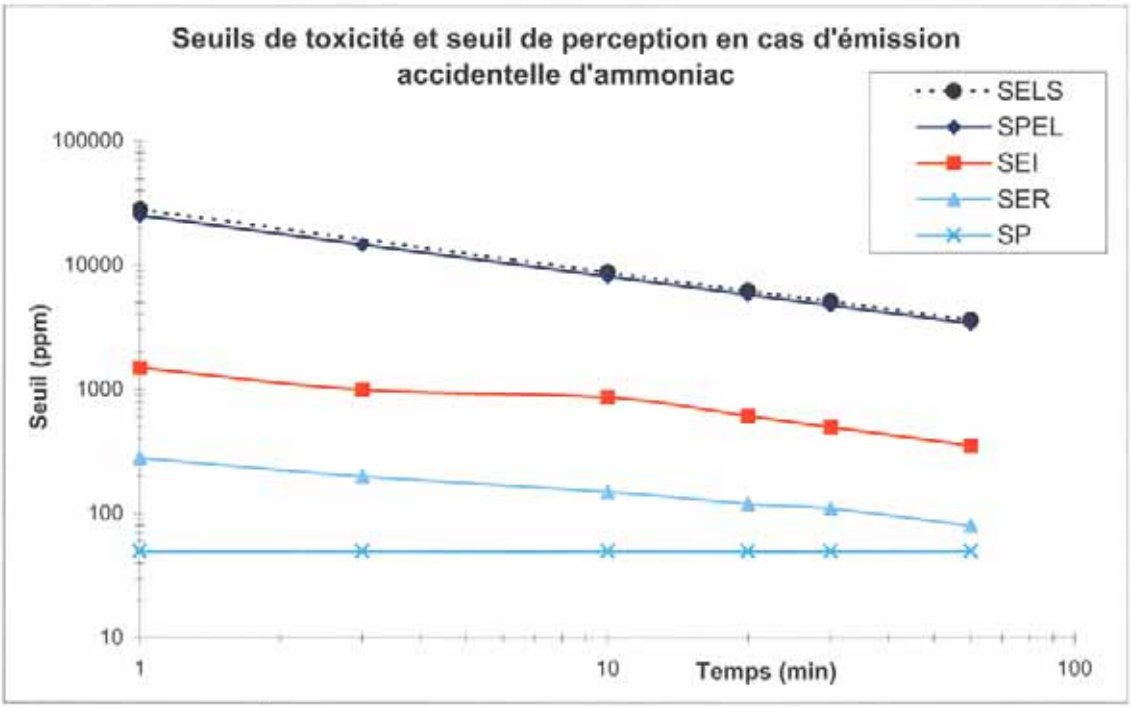
- Études critiques : Cole *et al.*, 1977[4] et Verbeck, 1977[5] (études de bonne qualité).
- Études expérimentales chez des volontaires sains.
  Première étude : anomalies fonctionnelles respiratoires, plusieurs concentrations d'exposition (72 à 495 ppm), un temps d'exposition (en moyenne 10 minutes).
  Deuxième étude : irritation des voies respiratoires supérieures, quatre concentrations d'exposition, jusqu'à 2 heures d'exposition.
- Utilisation de la loi de Haber (lecture sur papier logarithmique).
- Pas de facteurs d'incertitude.

■ Remarques importantes

Attention aux réactions vives, voire violente ou explosive, avec de nombreux composés.

Pour les effets irréversibles, les données toxicologiques des deux études critiques induisent une rupture de pente.

■ Courbes des seuils SELS, SPEL, SEI, SER et SP en fonction du temps d'exposition



[4] Cole T.J., Cotes J.E., Johnson G.R., Martin H.D., Reed J.W. and Saunders J.E., (1977). Ventilation, cardiac frequency and pattern of breathing during exercise in men exposed to O-chlorobenzylidene malononitrile (CS) and ammonia gas in low concentrations. *Q J Exp Physiol Cogn Med Sci*, 62, 4, 341-351.

[5] Verberk M.M., (1977). Effects of ammonia in volunteers. *Int Arch Occup Environ Health*, 39, 2, 73-81.

Ammoniac

Notes

édition 2007 (*)

FICHE TOXICOLOGIQUE **FT 16**

Ammoniac et solutions aqueuses

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

NH_3
Ammoniac (1)

NH_4OH
Ammoniaque (2)

Numéros CAS
7664-41-7 (1)
1336-21-6 (2)

Numéros CE (EINECS)
231-635-3 (1)
215-647-6 (2)

Numéros Index
007-001-00-5 (ammoniac anhydre) (1)
007-001-01-2 (en solution aqueuse ... %) (2)

Synonyme
Hydroxyde d'ammonium (2)

C - Corrosif

N - Dangereux pour l'environnement

AMMONIAQUE... (≥ 25%)

R 34 – Provoque des brûlures.
R 50 – Très toxique pour les organismes aquatiques.
S 26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 36/37/39 – Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.
S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

215-647-6 – Étiquetage CE.

T - Toxique

N - Dangereux pour l'environnement

AMMONIAC

R 10 – Inflammable.
R 23 – Toxique par inhalation.
R 34 – Provoque des brûlures.
R 50 – Très toxique pour les organismes aquatiques.
S 9 – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer.
S 26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 36/37/39 – Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.
S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

231-635-3 – Étiquetage CE.

CARACTÉRISTIQUES

Utilisations

- Fabrication des engrais.
- Pétrole et carburants.
- Traitement des métaux.
- Synthèse organique.
- Industrie du froid.
- Industrie des fibres textiles.
- Produits d'entretien.
- Industrie du papier.

(*) Mise à jour partielle de l'édition 1997.

Propriétés physiques [1 à 4, 9]

L'ammoniac est un gaz incolore à odeur piquante, plus léger que l'air. Il se liquéfie facilement.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	17,03
Point de fusion	−77,7 °C
Point d'ébullition	−33,3 °C
Densité (ammoniac liquide)	0,682 à −33,3 °C
Température critique	132 °C
Densité de vapeur (air = 1)	0,59
Tension de vapeur	860 kPa à 20 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) *limite inférieure* *limite supérieure*	 15% 28%
Limites d'explosivité dans l'oxygène (% en volume) *limite inférieure* *limite supérieure*	 15,5% 79%
Température d'autoinflammation	651 °C

L'ammoniac est très soluble dans l'eau (33,1% en poids à 20 °C). La dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Les solutions obtenues sont connues sous le nom d'ammoniaque.

Propriétés chimiques [1 à 8]

À température ordinaire, l'ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers 450-550 °C. En présence de certains métaux comme le fer, le nickel, l'osmium, le zinc et l'uranium, cette décomposition commence dès 300 °C et est presque complète vers 500-600 °C.

L'ammoniac brûle à l'air au contact d'une flamme en donnant principalement de l'azote et de l'eau.

L'ammoniac réagit, généralement violemment, sur de nombreux oxydes et peroxydes.

Les halogènes (fluor, chlore, brome, iode) réagissent vivement sur l'ammoniac et ses solutions aqueuses.

Des réactions explosives peuvent également se former avec l'aldéhyde acétique, l'acide hypochloreux, l'hexacyanoferrate (3-) de potassium.

La plupart des métaux ne sont pas attaqués par l'ammoniac rigoureusement anhydre. Toutefois, en présence d'humidité, l'ammoniac, gazeux ou liquide, attaque rapidement le cuivre, le zinc et de nombreux alliages, particulièrement ceux qui contiennent du cuivre. Il agit également sur l'or, l'argent et le mercure en donnant des composés explosifs.

Certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements peuvent être attaquées par l'ammoniac liquide.

Récipients de stockage

Le stockage de l'ammoniac s'effectue généralement dans des récipients en acier.

Valeurs limites d'exposition professionnelle

Des VLEP contraignantes dans l'air des locaux de travail ont été établies au niveau français pour l'ammoniac anhydre (art. R. 231.58 du Code du travail) :
- 10 ppm soit 7 mg/m³ (8 h) ;
- 20 ppm soit 14 mg/m³ (court terme).

À titre d'information, voici quelques VLEP indicatives :

- Union européenne
  20 ppm soit 14 mg/m³ (8 h)
  50 ppm soit 36 mg/m³ (court terme)
- États-Unis (ACGIH)
  25 ppm (TLV-TWA) ; 35 ppm (TLV-STEL)
- Allemagne (MAK)
  20 ppm soit 14 mg/m³

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Prélèvement sur un ensemble constitué d'un filtre en PTFE (pour retenir les sels d'ammonium particulaires en suspension dans l'air) et d'un tube contenant une couche de charbon traité à l'acide sulfurique (pour collecter l'ammoniac). Désorption du tube à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Dosage par chromatographie ionique avec suppression chimique [10].
- Prélèvement sur un ensemble constitué d'un filtre en fibre de quartz ou d'une autre membrane (qui retient les particules de sels d'ammonium en suspension dans l'air) et d'un filtre en fibre de quartz imprégné d'acide sulfurique et de glycérol (pour collecter l'ammoniac). Désorption dans l'eau déionisée. Dosage par chromatographie ionique avec suppression chimique [11].
- Appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques DRAEGER (Ammoniac 0.25, 2 ou 5/a), GASTEC (Ammoniac 3L, 3La ou Amines 180) et MSA (NH_3-2) pouvant couvrir différentes fractions de la gamme [0,25-100 ppm et plus].

RISQUES

Risques d'incendie

L'ammoniac, gaz relativement peu inflammable, peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 15 à 28% en volume.

Le contact de l'ammoniac avec certains produits tels que le mercure, les halogènes, le calcium, l'oxyde d'argent... est une source d'incendies et d'explosions.

Les feux provoqués par l'ammoniac sont difficiles à éteindre ; les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone et les poudres.

Il faut refroidir les récipients voisins exposés au feu en les arrosant avec de l'eau pour éviter les risques d'explosion.

Pathologie – Toxicologie

Toxicocinétique – Métabolisme [4, 12]

Au contact avec l'humidité, l'ammoniac est rapidement transformé en ammoniaque responsable de l'attaque caustique de la peau et des muqueuses. La pénétration du gaz dans l'arbre respiratoire a été étudiée chez l'animal et chez l'homme. La plus grande partie de l'ammoniac inhalé est retenue (transformée en ammoniaque) au niveau des voies aériennes supérieures. Chez le lapin, lorsque la concentration atmosphérique est de 2 000 ppm, celle mesurée au niveau de la trachée n'est plus que de 100 ppm.

L'absorption digestive, respiratoire ou percutanée de l'ion ammonium formé par la combinaison d'ammoniac et d'eau n'a pas fait l'objet d'étude. L'absorption d'ions ammonium est certainement faible. Elle n'est jamais responsable d'hyperammoniémie. Les ions ammonium absorbés sont transformés en urée et servent à la synthèse des acides aminés. L'excrétion est surtout rénale (il existe également une faible élimination sudorale).

Toxicologie expérimentale

Aiguë [4, 12 à 15]

La DL50 par voie orale chez le rat est de 350 mg/kg et chez le chat de 750 mg/kg.

La CL50, par inhalation, chez le rat est de 7 600 mg/m³, pour une exposition de 2 heures.

Chez la souris, la CL50 varie de 10 150 ppm pour une exposition de 10 minutes à 4 837 ppm pour une exposition de 1 heure ; elle est de 3 310 mg/m³ pour une exposition de 2 heures.

L'exposition à de fortes concentrations d'ammoniac produit une irritation intense, puis des lésions caustiques des muqueuses oculaires, des voies respiratoires et de la peau. À l'autopsie des animaux, on constate des ulcérations des épithéliums oculaires et respiratoires, un œdème aigu pulmonaire hémorragique et, parfois, des atélectasies. La rétention de l'ammoniac dans les voies aériennes supérieures est importante : les lésions hautes sont toujours plus importantes que les atteintes bronchiolaires et alvéolaires. Chez les survivants, les séquelles oculaires définitives (opacité cornéenne, cécité) sont fréquentes.

L'administration orale de solutions aqueuses d'ammoniac est responsable de lésions caustiques du tube digestif (ulcérations, hémorragies, perforations).

L'ammoniac et ses solutions aqueuses sont caustiques pour la peau et les muqueuses ; la gravité des lésions produites dépend de la quantité de la solution appliquée, de la concentration et du temps de contact. Les lésions oculaires sont particulièrement sévères, les ulcérations conjonctivales et cornéennes s'accompagnent presque toujours d'une iritis et, parfois, d'un glaucome. À terme, les séquelles invalidantes (opacités cornéennes, cataracte, glaucome) sont fréquentes. Les solutions hautement alcalines (pH > 11,5) sont très irritantes.

Quelle que soit la voie d'administration, l'intoxication systémique par l'ion ammonium ne semble pas participer au tableau observé.

Chronique [4, 12, 14, 16]

L'exposition répétée ou prolongée à l'ammoniac est responsable d'une irritation oculaire et respiratoire dans toutes les espèces testées. Elle apparaît dès 100 ppm. À concentration constante, lorsque l'exposition est poursuivie, une tolérance apparaît : les signes d'irritation s'amendent ou disparaissent. En raison de la forte rétention de l'ammoniac par les voies aériennes supérieures, les lésions sont toujours plus marquées à ce niveau. L'irritation chronique de l'arbre respiratoire favorise le développement d'infections broncho-pulmonaires.

Les signes d'intoxication systémique sont toujours discrets ou absents : élévation modérée de l'urée sanguine, vraisemblablement secondaire à l'absorption de l'ion ammonium.

Toxicité sur l'homme

Aiguë [4, 12, 15, 17 à 21]

L'ingestion d'une solution concentrée d'ammoniaque (pH > 11,5) est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétrosternales et épigastriques. Les vomissements sont fréquents ; ils sont habituellement sanglants. L'examen de la cavité buccopharyngée révèle, presque toujours, des brûlures sévères. La fibroscopie œsogastroduodénale permet de faire le bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique et une élévation des enzymes tissulaires témoignant de la nécrose. L'hyperleucocytose est constante. Les complications pouvant survenir dans les jours suivant l'ingestion sont :
– des hémorragies digestives,
– des perforations œsophagiennes ou gastriques,
– un choc, secondaire à une hémorragie abondante ou à une perforation,
– une acidose métabolique intense et/ou une coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation),
– une détresse respiratoire révélant un œdème laryngé, une destruction du carrefour aérodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œsotrachéale.

L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives.

L'exposition à l'ammoniac provoque, immédiatement, une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires. À concentrations élevées, on observe :
– une irritation trachéobronchique : toux, dyspnée asthmatiforme ; le bronchospasme est parfois intense, responsable d'emblée d'une détresse respiratoire,
– une atteinte oculaire : larmoiement, hyperhémie conjonctivale, ulcérations conjonctivales et cornéennes, iritis, cataracte, glaucome,
– des brûlures chimiques cutanées au niveau des parties découvertes,
– des ulcérations et un œdème des muqueuses nasale, oropharyngée et laryngée.

À court terme, le pronostic dépend de l'évolution des troubles respiratoires : bronchospasme et œdème laryngé, puis œdème aigu pulmonaire lésionnel (survenant habituellement entre la 6e et la 24e heure, après une phase de rémission apparente). Secondairement, l'hypersécrétion bronchique et la desquamation de la muqueuse sont responsables d'obstructions tronculaires et d'atélectasies ; la surinfection bactérienne est habituelle.

Les séquelles respiratoires (sténoses bronchiques, bronchiolite oblitérante, bronchectasies, fibrose pulmonaire) et oculaires (opacités cornéennes, cataracte, glaucome) sont fréquentes.

Les projections cutanées et oculaires d'ammoniaque sont responsables de lésions caustiques locales sévères, si une décontamination n'est pas rapidement réalisée. En cas de projection oculaire, les séquelles (opacités cornéennes, iritis, glaucome, cataracte) sont fréquentes.

Chronique [4, 22, 23]

L'exposition prolongée et répétée à l'ammoniac entraîne une tolérance : l'odeur et les effets irritants du gaz sont perçus à des concentrations plus élevées qu'initialement (le seuil de perception olfactif de l'ammoniac est très variable : quelques dixièmes de ppm à plus de 100 ppm).

Les effets de l'ammoniac sur la fonction respiratoire des travailleurs exposés au long cours ne semblent avoir fait l'objet que d'une étude ; la population était de petite taille (41 personnes), exposée depuis en moyenne 16 ans à l'ammoniac et à de brutales variations de température. Les concentrations atmosphériques du gaz ne sont pas précisées. Les seules anomalies constatées sont des diminutions (non significatives) de la capacité vitale et du VEMS.

Deux cas d'éruptions urticariennes chez des personnes exposées à des concentrations d'ammoniac élevées ont été décrites. Il n'est pas possible d'être certain du mécanisme allergique de ces manifestations.

Effet cancérogène [4, 24]

Un cancer de la cloison nasale est survenu après une brûlure par un mélange d'ammoniaque et d'huile. Il est impossible de faire la part de la responsabilité de l'ammoniaque dans la genèse de la tumeur.

Selon une équipe de la République démocratique allemande, la mortalité et l'incidence des tumeurs cancéreuses pulmonaires, laryngées, urinaires, gastriques et lymphoïdes étaient élevées dans une usine où l'ammoniac et des amines étaient manipulés. La publication est trop imprécise pour que la responsabilité de l'ammoniac puisse être déterminée.

RÉGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1. Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 232-12-23 à R. 232-12-29 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*JO* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Cuves et réservoirs

- Article R. 233-46 du Code du travail et circulaire du ministère du Travail du 11 avril 1952 (non parue au *JO*).

5. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Article R. 231-58 du Code du travail : décret du 9 février 2006 fixant des VLEP contraignantes (*JO* du 10 février 2006).
- Directive 2000/39/CE de la Commission du 8 juin 2000 (*JOCE* du 16 juin 2000).

6. Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

7. Classification et étiquetage

a) de l'ammoniac anhydre ***pur*** :

- Arrêté du 4 août 2005 (*JO* du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 qui prévoit la classification suivante :
  Inflammable, R 10
  Toxique, R 23 – Corrosif, R 34
  Dangereux pour l'environnement, R 50

b) de l'ammoniac en solution aqueuse :

- Arrêté du 8 juin 1998 (*JO* du 3 juillet 1998) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 qui prévoit la classification suivante :
  concentration ≥ 25 % C, R 34 – N, R 50
  10 % ≤ conc. < 25 % C, R 34
  5 % ≤ conc. < 10 % Xi, R 36/37/38

c) des ***préparations*** contenant de l'ammoniac :

- Arrêté du 9 novembre 2004 (*JO* du 18 novembre 2004). Des limites de concentration figurent à l'annexe 1 des substances dangereuses.

8. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (*JO* du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention (ammoniac anhydre).

Protection de la population

- Article L. 5132.2 et articles R. 5132-43 à R. 5132-73 du Code de la santé publique :
  - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
  - étiquetage (cf. 7) ;
  - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59) : ammoniac anhydre.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1135 : fabrication industrielle d'ammoniac.
- n° 1136 : emploi ou stockage de l'ammoniac.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

– ADR, RID, ADNR
Ammoniac anhydre
N° ONU : 1005
Classe : 2
Groupe d'emballage : I
Ammoniac en solution aqueuse (10% < NH_3 ≤ 35 %)
N° ONU : 2672
Classe : 8
Groupe d'emballage : I ou II
Ammoniac en solution aqueuse (35 % < NH_3 ≤ 50 %)
N° ONU : 2073
Classe : 2
Groupe d'emballage : I ou II
Ammoniac en solution aqueuse (NH_3 > 50%)
N° ONU : 3318
Classe : 2
Groupe d'emballage : I ou II

2. Transport par air

– IATA

3. Transport par mer

– IMDG

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique [25 à 28]

Stockage

■ Le stockage s'effectuera dans des locaux spéciaux, largement ventilés, soit par des ouvertures placées à la partie supérieure, soit par une cheminée de section suffisante et s'élevant au-dessus des immeubles voisins.

■ L'installation électrique sera du type étanche à l'abri de l'action corrosive des vapeurs d'ammoniac. Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur.

■ Ne pas fumer.

■ Les récipients seront placés verticalement, à l'abri des rayons solaires, de la chaleur et des produits susceptibles de réagir vivement avec l'ammoniac (cf. *Propriétés chimiques*). Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

■ Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, les solutions ne puissent se répandre au dehors.

■ Prévoir, à proximité et à l'extérieur, des équipements de protection, notamment des appareils de protection respiratoire isolants autonomes, un poste d'eau à débit abondant, des douches de sécurité et des fontaines oculaires en cas d'accident.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où sont manipulés l'ammoniac ou ses solutions aqueuses. En outre :

■ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

■ Effectuer en appareil clos toute opération industrielle. Ventiler convenablement les locaux de travail. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. Prévoir, à proximité, des appareils de protection respiratoire et des équipements de protection appropriés.

■ Éviter le contact avec la peau et les yeux. Mettre, à la disposition du personnel, vêtements de protection, gants et lunettes de sécurité. Les effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

■ Lorsqu'on utilise un appareil faisant intervenir de l'ammoniac, il faut s'assurer que les raccords sont étanches et les conduites en état de fonctionnement et qu'ils sont compatibles avec l'ammoniac.

■ Pour la manutention et l'utilisation des bouteilles de gaz comprimé, il faut se conformer aux indications données par le fabricant. Ces bouteilles ne doivent pas être soumises à une manipulation brutale ou à des chocs. Elles ne seront jamais chauffées.

■ Les fuites d'ammoniac peuvent être détestées, soit au moyen d'une solution de chlorure d'hydrogène, soit au moyen de chlore ou de dioxyde de soufre comprimés. En présence d'ammoniac, il se forme des fumées blanches. L'utilisation de bougies au soufre est à proscrire en raison du risque d'incendie.

■ En cas de fuites d'ammoniac, seul le personnel muni d'appareils respiratoires isolants restera dans la zone polluée. Toutes les sources possibles d'ignition seront éliminées. S'il n'est pas possible de colmater immédiatement la fuite, on dirigera sur elle de grandes quantités d'eau.

■ Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'ammoniac ou ses solutions aqueuses sans prendre les précautions d'usage [25].

■ L'évacuation des eaux résiduaires dans un égout ou une rivière ne pourra s'effectuer que lorsque leur pH aura été ramené entre 5,5 et 8,5.

■ Conserver les déchets ou les produits souillés dans des récipients prévus à cet effet. Les éliminer dans les conditions prévues par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical

■ Éloigner des postes comportant un risque d'exposition les sujets atteints d'affections cutanées, cardio-pulmonaires chroniques ou de troubles du tractus digestif supérieur.

■ Recommander aux porteurs de lentilles de contact d'utiliser des verres correcteurs lors des travaux où ils peuvent être exposés à des vapeurs ou aérosols du produit.

■ Lors des examens systématiques, rechercher des lésions cutanées, oculaires, dentaires et pulmonaires ainsi que des signes d'irritation digestive.

■ Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin. Lui préciser, si possible, le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est supérieur à 11,5.

■ En cas de contact cutané, laver immédiatement à l'eau pendant quinze minutes. Retirer s'il y a lieu les vêtements souillés et ne les réutiliser qu'après décontamination.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement à grande eau pendant quinze minutes. Toujours consulter un ophtalmologiste.

■ En cas d'inhalation de vapeurs ou d'aérosols, retirer la victime de la zone polluée, après avoir pris toutes les précautions nécessaires. Mettre en œuvre s'il y a lieu des manœuvres de réanimation. Laisser le sujet au repos en raison du risque d'accident respiratoire aigu retardé.

■ En cas d'ingestion de solutions diluées (pH inférieur à 11,5), en très faible quantité, faire boire un ou deux verres d'eau. S'il apparaît des douleurs rétrosternales et abdominales, des nausées et des vomissements, consulter un médecin.

■ En cas d'ingestion de solutions concentrées dont le pH est supérieur à 11,5 ou de solutions dont le pH n'est pas connu, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements ; faire transférer rapidement en milieu hospitalier.

BIBLIOGRAPHIE

1. KIRK-OTHMER – *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., New York, John Wiley and sons, vol. 2, 1992, pp. 638-688.
2. *Encyclopédie des gaz*. Paris, l'Air Liquide, 1976, pp. 951-972.
3. *Matheson gas data book*. Secaucus, Matheson gas products, 1980, pp. 23-33.
4. *Occupational health guideline for ammonia*. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1981.
5. PASCAL P. – *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris, Masson, 1956, tome X, pp. 76-155.
6. LELEU J. – *Réactions chimiques dangereuses*. Paris, INRS ED 697, 1987, pp. 36-37 et 39-40.
7. SAX N.I. – *Dangerous properties of industrial materials*. New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1984, p. 257.
8. BRETHERICK'S handbook of reactive chemicals hazards, 6e éd., vol. 1. Oxford, Butterworth-Heineman, 1999, pp. 1657-1661.
9. *Fire protection guide to hazardous materials*, 13e éd., Amy Beasley Spencer and Guy R. Colonna, PE, editors. NFPA International, 1997.
10. DFG, *Analyses of hazardous substances (Ammonia)*, Wiley-VCH, Volume 9, 2005.
11. Base de données *Métropol*. Métrologie des polluants. Fiche 013 (Ammoniac et sels d'ammonium). INRS. Consultable sur le site *http://www.inrs.fr*.
12. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. – *Patty's industrial hygiene and toxicology*, 3e éd., vol. II B. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 3045-3070.
13. RICHARD D., JOUANY J.-M., BOUDENE C. – *Toxicité aiguë par voie aérienne du gaz ammoniac chez le lapin*. C.R. Acad. Sci., 1978, 287, pp. 375-378.
14. DODDS K.T., GROSS D.R. – *Ammonia inhalation toxicity in cats. A study of acute and chronic respiratory dysfunction*. Arch. Env. Health, 1980, 35, pp. 6-14.
15. GRANT W.M. – *Toxicology of the eye*, 2e éd. Springfield, C.C. Thomas Publishers, 1974, pp. 121-128.
16. RICHARD D., BOULEY G., BOUDENE C. – *Effets de l'inhalation continue d'ammoniac chez le rat et la souris*. Bull. Eur. Physiopath. Resp., 1978, 14, pp. 573-582.
17. PONTAL P.G., BRUN J.-G., LORIMIER G. – *Brûlures caustiques du tractus digestif supérieur*. Rev. Méd., 1983, 4-5, pp. 191-195.
18. GAULTIER M. et coll. – *À propos de 3 cas d'intoxication aiguë par l'ammoniac. Évolution clinique et biologique*. Ann. Méd. Lég., 1964, 4, pp. 357-361.
19. WALTON M. – Industrial ammonia gassing. Brit. J. Ind. Med., 1973, 30, pp. 78-86.
20. TAPLIN G.V. et coll. – *Radionuclidic lung-imaging procedures in the assessment of injury due to ammonia inhalation*. Chest, 1976, 5, pp. 582-586.
21. FLUR K.E. et coll. – *Airway obstruction due to inhalation of ammonia*. Mayo Clin. Proc., 1983, 58, pp. 389-393.
22. EL SEWEFY A.Z., AWAD S. – *Chronic bronchitis in an Egyptian ice factory*. J. Egypt. Med. Assoc., 1971, 54, pp. 304-310.
23. MORRIS G.E. – *Urticaria following exposure to ammonia fumes*. Arch. Ind. Health, 1958, 13, p. 480.
24. SHIMKIN M.B. et coll. – *Appearance of carcinoma following single exposure to a refrigeration ammonia oil mixture. Report of a case and discussion of the role of carcinogenesis*. Arch. Ind. Hyg. Occur. Med., 1954, 9, pp. 186-193.
25. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.
26. *The handling and storage of liquid propellants*. Washington, Office of the director of defense research and engineering, 1963, pp. 39-56.
27. *American national standard safety requirements for the storage and handling of anhydrous ammonia*. New York, American National Standards Institute, 1972.
28. CICOLELLA A. – *Étude de l'action de l'eau sur une fuite d'ammoniac liquide non réfrigéré*. Travail et sécurité, nov. 1973, pp. 528-533.

Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr

Édition 2007 - 500 ex. - ISBN 978-2-7389-1473-6

Fiches internationales de sécurité chimique

AMMONIAC (ANHYDRE)

ICSC: 0414

AMMONIAC (ANHYDRE)
(bonbonne)
NH_3
Masse moléculaire : 17.03

N° CAS : 7664-41-7
N° RTECS : BO0875000
N° ICSC : 0414
N° ONU : 1005
N° CE : 007-001-00-5

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Inflammable.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer.	En cas d'incendie à proximité: tous les agents d'extinction sont autorisés.
EXPLOSION	Les mélanges air/gaz sont explosifs.	Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions.	En cas d'incendie: maintenir les bonbonnes à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		EVITER TOUT CONTACT!	
• **INHALATION**	Sensation de brûlure. Toux. Respiration difficile. Essoufflement. Mal de gorge. Symptômes d'effets retardés (voir Notes).	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Position semi-assise. Respiration artificielle si nécessaire. Consulter un médecin.
• **PEAU**	Rougeur. Brûlures cutanées. Douleur. Ampoules. LORS DU CONTACT AVEC LE LIQUIDE: GELURES.	Gants de protection contre le froid. Vêtements de protection.	EN CAS DE GELURES: rincer abondamment à l'eau, NE PAS retirer les vêtements. Consulter un médecin.
• **YEUX**	Rougeur. Douleur. Brûlures profondes graves.	Ecran facial, ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• **INGESTION**			

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Evacuer la zone dangereuse! Consulter un expert! Ventilation. NE JAMAIS arroser le liquide au jet. Rabattre le gaz avec de l'eau pulvérisée. (protection individuelle spéciale: tenue de protection chimique étanche aux gaz comprenant un appareil de protects).	A l'épreuve du feu. Séparer des oxydants, des acides, des halogènes. Conserver au froid. Conserver dans un local bien ventilé.	Symbole T Symbole N R: 10-23-34-50 S: (1/2-)9-16-26-36/37/39-45-61 Classe de danger ONU: 2.3 Classe de danger subsidiaire ONU: 8

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS	
ICSC: 0414	Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1993

Fiches internationales de sécurité chimique

AMMONIAC (ANHYDRE)

ICSC: 0414

DONNEES IMPORTANTES	**ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:** GAZ COMPRIME LIQUEFIE, INCOLORE , D'ODEUR ACRE. **DANGERS PHYSIQUES:** Le gaz est plus léger que l'air. **DANGERS CHIMIQUES:** Des composés sensibles aux chocs se forment avec les oxydes de mercure, d'argent et d'or. La substance est une base forte, qui réagit violemment avec les acides et qui est corrosive. Réagit violemment avec les oxydants forts et les halogènes. Attaque le cuivre, l'aluminium, le zinc et leur alliages. Se dissout dans l'eau en dégageant de la chaleur. **LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP):** TLV: 25 ppm; 17 mg/m^3 (TWA); 35 ppm; 24 mg/m^3 (STEL) (ACGIH 1997). MAK: 20 ppm; 14 mg/m^3; (1993).	**VOIES D'EXPOSITION:** La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation. **RISQUE D'INHALATION:** Une concentration dangereuse de ce gaz dans l'air est très vite atteinte s'il s'échappe de son contenant. **EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:** La substance est corrosive pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. L'inhalation de concentrations élevées peut causer un oedème pulmonaire (voir Notes). L'évaporation rapide du liquide peut provoquer des gelures. **EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:**
PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition : -33°C Point de fusion : -78°C Densité relative (eau = 1) : 0.7 à -33°C Solubilité dans l'eau à 20°C : 54 g/100 ml	Tension de vapeur à 26°C : 1013 kPa Densité de vapeur relative (air = 1) : 0.59 Température d'auto-inflammation : 651°C Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 15-28
DONNEES ENVIRONNEMENTALES	La substance est très toxique pour les organismes aquatiques.	

NOTES

Les symptômes de l'oedème pulmonaire ne se manifestent souvent qu'après quelques heures et sont aggravés par l'effort physique. Le repos et la surveillance médicale sont par conséquent essentiels. L'administration immédiate d'une thérapie inhalatoire appropriée (par ex., aérosol) devrait être envisagée par un médecin ou par une personne habilitée par lui. Orienter la bonbonne pour qu'elle fuie vers le haut et pour éviter ainsi l'échappement de gaz à l'état liquide.

Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-1.
Code NFPA: H 3; F 1; R 0.

AUTRES INFORMATIONS

© PISSC, CE, 1993

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:	La CE de même que le PISSC ou toute presonne agissant au nom de la CE ou du PISSC ne sauraient être tenues pour responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de ces informations. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

	Traduction autorisée de l'International Chemical Safety Card (ICSC), publié par l'UNEP/ILO/WHO dans le cadre de la coopération entre le PISSC et la CE. Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques - Commission Européenne, 1993.

ANNEXE C

Méthylmercaptan : fiches INRS et ICSC

(12 pages)

Institut National de Recherche et de Sécurité

édition 2007 (*)

FICHE TOXICOLOGIQUE **FT 190**

Méthanethiol
Éthanethiol
1-Butanethiol

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

CH_3-SH *Méthanethiol*

CAS n° 74-93-1
CE (EINECS) n° 200-822-1
Index n° 016-021-00-3
Synonyme : Méthylmercaptan

CH_3-CH_2-SH *Éthanethiol*

CAS n° 75-08-1
CE (EINECS) n° 200-837-3
Index n° 016-022-00-9
Synonyme : Éthylmercaptan

CH_3-$(CH_2)_2$-SH
1-Butanethiol

CAS n° 109-79-5
Synonymes :
n-Butylmercaptan
Butane-1-thiol

CARACTÉRISTIQUES

Utilisations

Les alcanethiols sont essentiellement des intermédiaires de synthèse dans la fabrication de la méthionine, des produits phytosanitaires, d'antioxydants, etc. L'éthanethiol est utilisé comme additif odorant pour gaz liquéfiés.

Propriétés physiques [1 à 7]

À pression atmosphérique et à 20 °C, le méthanethiol est un gaz plus lourd que l'air. L'éthanethiol et le 1-butanethiol sont des liquides volatils.

Ces composés sont incolores et présentent une odeur caractéristique très désagréable, détectable à très faible concentration (par exemple, le seuil olfactif de l'éthanethiol se situe au-dessous de 0,0005 ppm).

Ils sont légèrement solubles dans l'eau et très solubles dans les alcools, les éthers et les hydrocarbures.

F+ - Extrêmement inflammable — T - Toxique — N - Dangereux pour l'environnement

MÉTHANETHIOL

R 12 – Extrêmement inflammable.

R 23 – Toxique par inhalation.

R 50/53 – Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer.

S 25 – Éviter le contact avec les yeux.

S 60 – Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.

S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

200-822-1 – Étiquetage CE.

F - Facilement inflammable — Xn - Nocif — N - Dangereux pour l'environnement

ÉTHANETHIOL

R 11 – Facilement inflammable.

R 20 – Nocif par inhalation.

R 50/53 – Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer.

S 25 – Éviter le contact avec les yeux.

S 60 – Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.

S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

200-837-3 – Étiquetage CE.

Le méthanethiol, l'éthanethiol et le 1-butanethiol sont les plus connus des alcanethiols de formule générale $C_nH_{2n+1}SH$. Ils renferment le groupe caractéristique SH de la famille des thiols ou mercaptans.

(*) Mise à jour partielle de l'édition 1992.

Leurs principales caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau.

	Méthanethiol	Éthanethiol	1-Butanethiol
Masse molaire	48,11	62,13	90,19
Point de fusion	– 123 °C	– 148 °C	– 115,9 °C
Point d'ébullition	4,5-7,5 °C	35-36 °C	97-98 °C
Densité (D^{20}_{4})	0,868 (gaz liquéfié)	0,839	0,834
Densité du gaz (air = 1)	1,7		
Densité de vapeur (air = 1)		2,1	3,1
Température critique	196,8 °C	225,5 °C	290 °C
Pression critique	7 140 kPa	5 420 kPa	3 940 kPa
Tensions de vapeur	200 kPa à 26 °C 1 000 kPa à 83 °C	58,6 kPa à 20 °C 4 000 kPa à 80 °C	4,8 kPa à 20 °C 19 kPa à 50 °C
Point d'éclair (en coupelle fermée)	< – 18 °C	– 45 °C	0,5 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) : *– inférieure* *– supérieure*	 3,9 % 21,8 %	 2,8 % 18 %	 1 % –
Solubilité dans l'eau	23,3 g/l	6,76 g/l	0,6 g/l

Propriétés chimiques [1, 6 à 8]

Les alcanethiols sont stables à température ordinaire et ne se décomposent qu'à des températures élevées. La décomposition de l'éthanethiol a été étudiée sous atmosphère inerte : elle commence à 430 °C et devient complète vers 600 °C.

La décomposition en présence d'oxygène ou la combustion donne lieu à un dégagement de dioxyde de soufre toxique.

Les alcanethiols s'oxydent facilement et peuvent réagir violemment avec les produits oxydants. Ils donnent le disulfure correspondant et le dioxyde de soufre avec l'acide sulfurique concentré. Avec l'acide nitrique ou le permanganate de potassium, il se forme des acides sulfoniques.

L'oxydation en disulfure par une solution diluée d'hypochlorite de sodium ou de calcium a été proposée pour neutraliser l'odeur nauséabonde de ces composés.

Au contact du fer non passivé, du cuivre et de ses alliages, les alcanethiols donnent naissance à des sulfures complexes très inflammables.

Récipients de stockage

Les alcanethiols sont généralement stockés dans des récipients en acier inoxydable. Ils sont également compatibles avec l'aluminium et sous atmosphère sèche et inerte, avec le fer et l'acier préalablement passivés. Le cuivre et ses alliages sont à proscrire.

Certaines matières plastiques ne résistent pas à ces composés. Il est recommandé d'utiliser des joints ou revêtements en polyéthylène, polytétrafluoroéthylène ou polychlorotrifluoroéthylène.

Valeurs limites d'exposition professionnelle

PAYS	VLEP / Substances	Moyenne pondérée sur 8 heures	
		ppm	mg/m³
France (VLEP indicatives – circulaire)	Méthanethiol Éthanethiol Butanethiols (tous isomères)	0,5 0,5 0,5	1 1 1,5
États-Unis (ACGIH)	Méthanethiol Éthanethiol n-butanethiol	0,5 0,5 0,5	
Allemagne (valeurs MAK)	Méthanethiol Éthanethiol Butanethiol	0,5 0,5 0,5	1 1,3 1,9

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

■ Prélèvement sur filtre en fibre de verre imprégné d'acétate de mercure (qui stabilise l'alcanethiol – ou mercaptan – sous forme de mercaptide mercurique). L'alcanethiol est régénéré lors de l'étape de désorption par l'acide chlorhydrique, extrait dans le chlorure de méthylène et analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détection par photométrie de flamme (en mode soufre) [9, 10].

■ Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques DRAEGER (Mercaptan 0.1/a et 0.5/a), GASTEC (Mercaptans n°s 70 et 70L) ou MSA (Mercaptan éthylique-0,5) pouvant couvrir différentes fractions de la gamme [0,1 à 5 ppm et au-delà] mais qui ne font pas la différence entre le méthane-, l'éthane- et le butanethiol.

RISQUES

Risques d'incendie

■ Le méthanethiol est un gaz extrêmement inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'air.

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres et les mousses. Toutefois, il est conseillé avant tout de stopper l'arrivée du gaz et, si la chose est impossible, de ne pas éteindre le feu. Les bouteilles menacées seront refroidies au moyen de jets d'eau.

■ L'éthanethiol et le 1-butanethiol sont des liquides très inflammables dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

Les agents d'extinction préconisés sont l'eau pulvérisée, le dioxyde de carbone, les poudres et les mousses.

■ En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion de ces composés, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes et isolants et de combinaisons de protection spéciales.

Pathologie – Toxicologie

Toxicité expérimentale [11 à 14]

Aiguë

DL50 (orale, rat)	Éthanethiol 680 à 2 000 mg/kg
	1-Butanethiol 1 500 mg/kg
CL50 (rat)	Méthanethiol 1 350 mg/m³/4 h
	Éthanethiol 8 840 mg/m³/4 h
	1-Butanethiol 12 060 mg/m³/4 h

Les signes observés lors des expérimentations sont :
– dépression du système nerveux central avec, aux fortes concentrations, un coma parfois convulsif qui précède la mort des animaux ;
– augmentation de la fréquence respiratoire, suivie d'une dépression accompagnée de cyanose ;
– paralysie musculaire progressive.

Les troubles, lorsqu'ils n'entraînent pas le décès, persistent plusieurs jours.

L'examen histologique des animaux les plus atteints révèle quelques lésions rénales, essentiellement tubulaires, plus rarement glomérulaires. Le tissu hépatique est modifié de façon exceptionnelle.

En plus de ces signes, une irritation des muqueuses se traduisant par un larmoiement et un écoulement nasal est observée. Le méthanethiol provoque une grave irritation respiratoire pouvant conduire à l'œdème aigu du poumon. L'étude du tissu pulmonaire révèle la présence de zones hémorragiques. L'action est voisine de celle du sulfure d'hydrogène.

Lors des essais sur la peau et les yeux du lapin, l'irritation est d'intensité modérée et disparaît au bout de 24 à 48 heures.

Chronique

Les expérimentations connues sont peu nombreuses et concernent le méthanethiol et l'éthanethiol. Elles ne permettent pas d'évaluer une dose sans effet.

Dans tous les cas, les signes restent mineurs et intéressent les lignées sanguines (anémie, diminution des globules blancs). Une atteinte cardiovasculaire est rapportée avec l'éthanethiol.

Toxicité sur l'homme [13 à 16]

Aiguë

Les alcanethiols dégagent une odeur caractéristique qui est ressentie par les individus à de très faibles concentrations. Malgré une accoutumance de l'odorat, ceci permet souvent de prévenir les accidents.

La plupart des cas d'intoxication aiguë rapportés font suite à l'inhalation de méthanethiol. Les symptômes constatés sont une irritation pulmonaire (douleur thoracique et toux), des nausées, vomissements et diarrhées, puis des troubles de conscience, une dépression respiratoire et une cyanose avec sulfhémoglobinémie ou méthémoglobinémie (pouvant se compliquer d'hémolyse). Il est noté une sensibilité des sujets déficients en glucose-6-phosphate-déshydrogénase. Dans les cas les plus graves, l'irritation respiratoire peut conduire à un œdème aigu du poumon lésionnel. Une atteinte rénale transitoire peut ensuite apparaître.

Les autres alcanethiols ont un effet similaire mais survenant à des doses plus élevées. Les signes observés se réduisent souvent à des céphalées, une asthénie, des nausées et des vomissements.

Chronique

Il s'agit essentiellement de manifestations liées à l'effet irritant des produits sur la peau et les muqueuses oculaires et respiratoires,

RÉGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1. Règles générales de prévention des risques chimiques
– Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.
– Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au *JO*).

2. Aération et assainissement des locaux
– Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
– Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).
– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.
- Articles R. 232-12-23 à R. 232-12-29 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*JO* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 5 mars 1985 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au *JO*).

5. Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6. Classification et étiquetage

a) des alcanethiols ***purs*** :

Méthanethiol

- Arrêté du 4 août 2005 (*JO* du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :
  Extrêmement inflammable, R 12
  Toxique, R 23
  Dangereux pour l'environnement, R 50/53

Éthanethiol

- Arrêté du 27 juin 2000 (*JO* du 25 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :
  Facilement inflammable, R 11
  Nocif, R 20
  Dangereux pour l'environnement, R 50/53

b) des ***préparations*** contenant des alcanethiols :

- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (*JO* du 18 novembre 2004).

7. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (*JO* du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de la population

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
  - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
  - étiquetage (cf. 6) ;
  - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

Méthanethiol

- n° 1130 : substances et préparations toxiques, fabrication industrielle ;
- n° 1131 : substances et préparations toxiques, emploi ou stockage ;
- n° 1412 : gaz inflammables liquéfiés, stockage en réservoirs manufacturés ;
- n° 1414 : gaz inflammables, installations de remplissage ou de distribution ;
- n° 1171 : dangereux pour l'environnement, très toxiques et/ou toxiques pour les organismes aquatiques, fabrication industrielle de substances ou préparations ;
- n° 1172 : dangereux pour l'environnement, très toxiques pour les organismes aquatiques, stockage et emploi de substances ou préparations.

Éthanethiol

- n° 1432 : liquides inflammables, stockage en réservoirs manufacturés ;
- n° 1433 : liquides inflammables, installations de mélange ou d'emploi ;
- n° 1171 : dangereux pour l'environnement, très toxiques et/ou toxiques pour les organismes aquatiques, fabrication industrielle de substances ou préparations ;
- n° 1172 : dangereux pour l'environnement, très toxiques pour les organismes aquatiques, stockage et emploi de substances ou préparations.

Butanethiol

- n° 1432 : liquides inflammables, stockage en réservoirs manufacturés.
- n° 1433 : liquides inflammables, installations de mélange ou d'emploi.

(Voir aussi méthanethiol, éthanethiol.)

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADNR :

Mercaptan méthylique
N° ONU : 1064
Classe : 2

Mercaptan éthylique
N° ONU : 2363
Classe : 3
Groupe d'emballage : I

Mercaptan butylique
N° ONU : 2347
Classe : 3
Groupe d'emballage : II

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

En raison de la nocivité, de l'inflammation et de l'odeur désagréable des alcanethiols, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation de ces composés.

I. Au point de vue technique

Stockage

■ Le stockage s'effectuera dans un endroit frais, à l'air libre ou dans un local bien ventilé.

■ Le sol des locaux sera imperméable, incombustible et formera une cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel les liquides ne puissent pas se répandre au-dehors.

■ Le matériel électrique sera conforme à la réglementation en vigueur.

■ Il sera interdit de fumer.

■ Les récipients seront tenus éloignés de toute source d'ignition ou de chaleur, à l'abri des rayons solaires et à l'écart des substances oxydantes. Ils seront soigneusement fermés et porteront en caractères apparents l'indication de leur contenu.

■ Des appareils de protection respiratoire autonomes et isolants pour intervention d'urgence seront prévus à proximité immédiate des locaux.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où sont manipulés les produits. En outre :

■ Avertir le personnel des risques présentés par les alcanethiols, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

■ Utiliser les produits en système clos. Dans tous les cas, capter les vapeurs à leur source d'émission.

■ Pour la manipulation des récipients, se conformer strictement aux indications du fabricant.

■ Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimé pour effectuer le transvasement ou la circulation des liquides.

■ Ne jamais utiliser une flamme pour détecter les fuites de gaz. Celles-ci pourront être localisées au moyen de papiers réactifs ou d'une solution aqueuse contenant un tensio-actif.

■ Mettre à la disposition du personnel des appareils de protection respiratoire pour les travaux exceptionnels de courte durée ou les interventions d'urgence. Des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité seront également prévus. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

■ Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.

■ Observer une bonne hygiène corporelle.

■ Ne pas procéder à des travaux sur et dans les cuves contenant ou ayant contenu des alcanethiols sans prendre les précautions d'usage [18].

■ Éviter tout rejet de ces produits à l'égout ou dans l'atmosphère.

■ En cas de fuite ou de déversement accidentel, seul le personnel muni d'un équipement de protection adapté sera autorisé à rester dans la zone polluée. Éliminer toutes les sources d'ignition. Récupérer les produits liquides (par exemple en les épongeant avec un matériau absorbant). Conserver les déchets dans des récipients étanches spécialement prévus à cet effet.

■ Les déchets d'alcanethiols pourront être détruits par combustion dans un incinérateur muni d'un épurateur. Lorsque les quantités à détruire sont importantes, éliminer les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical [16,17]

■ À l'embauchage, rechercher les affections respiratoires et cutanées chroniques.

■ Par la suite, l'examen portera surtout sur la recherche d'intolérances cliniques (tube digestif, peau et poumons).

■ En cas de projections cutanées ou oculaires, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant quinze minutes. Retirer les vêtements souillés. Si une douleur persiste, consulter un médecin.

■ En cas d'inhalation, retirer la victime de la zone polluée et la maintenir au calme et au repos. Si elle ne respire pas, entreprendre une ventilation assistée avec oxygénothérapie si possible. Transférer en milieu hospitalier en vue d'un traitement symptomatique (coma, convulsions, œdème aigu du poumon) avec recherche de méthémoglobinémie et de signes d'hémolyse.

■ En cas d'ingestion, tenter de faire vomir si le sujet est parfaitement conscient. Administrer du charbon médical activé et hospitaliser si la quantité ingérée est importante. Le traitement sera symptomatique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Budavari S (ed) – The Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals, 13e éd. Whitehouse Station, NJ : Merck and Co ; 2001.

2. Méthylmercaptan. Fiche de données de sécurité. Paris La Défense : Arkema France ; 2005.

3. Éthylmercaptan. Fiche de données de sécurité. Paris La Défense : Arkema France ; 2003.

4. n-Butylmercaptan. Fiche de données de sécurité. Paris la Défense : Arkema France ; 2004.

5. Toxic and hazardous industrials chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazard data. Tokyo : International Technical Information Institute ; 1979 : 92, 213, 342.

6. Encyclopédie des gaz. Paris : L'air liquide ; 1976 : 305-310.

7. Matheson gas data book. East Rutherford (New Jersey) : Matheson gas products ; 1971 : 377-380.

8. Grignard V – Traité de chimie organique. Paris : Masson et Cie ; 1948, tome VI : 1037-1054.

9. OSHA Sampling and Analytical Methods. Méthode 26, METHYL MERCAPTAN. Salt Lake City ; 1981. Consultable sur le site http://www.osha.gov/.

10. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed. Cincinnati, Ohio ; 1994. Méthode 2542- MERCAPTANS, METHYL-, ETHYL-, and n-BUTYL. Consultable sur le site : http://www.cdc.gov/niosh/nmam.

11. Registry of toxic effects of chemical substances ; éd. 1980. Cincinnati : NIOSH ; 1 : 399 et 746 ; 11 : 63.

12. Farichild EJ, Stokinger HE – Toxicologic studies on organic sulfur compounds. *Ind. Hyg. J.* ; juin 1958 : 171-188.

13. Clayton GD, Clayton FE – Patty's industrial hygiene and toxicology. New York : John Wiley and sons ; 1981 ; vol. 2 A : 2061-2075.

14. Criteria for a recommended standard... Occupational exposure to n-alkane mono thiols, cyclohexanethiol, and berizenethiol. Cincinnati : NIOSH ; 1978.

15. Grant WM – Toxicology of the eye Springfield. Charles C. Thomas ; 1974 : 208, 462-463.

16. Lauwerys R – Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Paris : Masson, 2e éd. ; 1982 : 238.

17. Sittig M – Hazardous and toxic effects of industrial chemicals. Park Ridge : Noyes data corporation ; 1979 : 290-292.

18. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS

Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr

Édition 2007 • 500 ex. • ISBN 978-2-7389-1526-9

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

METHYLMERCAPTAN

ICSC: 0299

Méthanethiol
Mercaptométhane
Sulfhydrate de méthyle
Thiométhanol
CH_3SH
Masse moléculaire: 48.1
(bonbonne)
(bonbonne)
(bonbonne)

N° ICSC : 0299
N° CAS : 74-93-1
N° RTECS : PB4375000
N° ONU : 1064
N° CE : 016-021-00-3
06.05.2003 Revu en réunion

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Extrêmement inflammable.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer.	Couper l'alimentation; en cas d'empêchement et sans danger à proximité, laisser le feu s'éteindre; sinon, pour l'éteindre: poudre, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Les mélanges air/gaz sont explosifs.	Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions.	En cas d'incendie: maintenir les bonbonnes à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		OBSERVER UNE HYGIENE STRICTE!	
• **INHALATION**	Toux. Mal de gorge. Vertiges. Maux de tête. Nausées. Vomissements. Perte de conscience.	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Respiration artificielle si nécessaire. Consulter un médecin.
• **PEAU**	LORS DU CONTACT AVEC LE LIQUIDE: GELURES.	Gants de protection contre le froid.	Retirer les vêtements contaminés. Consulter un médecin. EN CAS DE GELURES: rincer abondamment à l'eau, NE PAS retirer les vêtements.
• **YEUX**	Rougeur. Douleur.	Lunettes de protection fermées ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• **INGESTION**			

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE

Evacuer la zone dangereuse! Consulter un expert! Ventilation. NE PAS laisser ce produit contaminer l'environnement. (Protection individuelle: appareil de protection respiratoire autonome).	A l'épreuve du feu. Séparer des oxydants forts et des acides. Conserver au froid.	Polluant marin. Symbole F+ Symbole T Symbole N R: 12-23-50/53 S: 2-16-25-60-61 Classe de danger ONU: 2.3 Classe de danger subsidiaire ONU: 2.1

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS

ICSC: 0299

Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1999

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

METHYLMERCAPTAN

ICSC: 0299

DONNEES IMPORTANTES

ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:
GAZ INCOLORE , D'ODEUR CARACTERISTIQUE.

DANGERS PHYSIQUES:
Le gaz est plus lourd que l'air et peut se propager au niveau du sol; inflammation à distance possible.

DANGERS CHIMIQUES:
La substance se décompose en brûlant , produisant des fumées toxiques comprenant des oxydes de soufre et du sulfure d'hydrogène . Réagit violemment avec les oxydants forts. Réagit avec l'eau, la vapeur d'eau ou les acides, produisant un gaz inflammable et toxique.

LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP):
TLV: 0.5 ppm TWA; (ACGIH 2004).
MAK: 0.5 ppm, 1.0 mg/m³;
Classe de limitation des taux les plus élevés: II(2); Classe de substances pouvant présenter un risque pendant la grossesse: IIc;
(DFG 2004).

VOIES D'EXPOSITION:
La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation.

RISQUE D'INHALATION:
Une concentration dangereuse de ce gaz dans l'air est très vite atteinte s'il s'échappe de son contenant.

EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:
La substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central , entraînant une respiration affaiblie. L'exposition à des concentrations élevées peut entraîner une perte de conscience. L'exposition à des concentrations élevées peut entraîner la mort. Les effets peuvent être retardés. L'observation médicale est conseillée.

EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:

PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition : 6°C Point de fusion : -123°C Densité relative (eau = 1) : 0.9 Solubilité dans l'eau à 20°C : 2.3 g/100 ml	Tension de vapeur à 26.1°C : 202 kPa Densité de vapeur relative (air = 1) : 1.66 Point d'éclair : Gaz Inflammable Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 3.9-21.8
DONNEES ENVIRONNEMENTALES	La substance est très toxique pour les organismes aquatiques. Il est fortement recommandé de ne pas laisser ce produit contaminer l'environnement.	

N O T E S

Orienter la bonbonne pour qu'elle fuie vers le haut et pour éviter ainsi l'échappement de gaz à l'état liquide. Cette fiche a été mise à jour partiellement en octobre 2004. Voir sections: Limites d'exposition professionelle, Classification Européenne et Intervention en cas d'urgence.

Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-20G2TF.

Code NFPA: H 4; F 4; R 0.

AUTRES INFORMATIONS

Valeurs limites d'exposition professionnelle d'application en Belgique.	

ICSC: 0299 **METHYLMERCAPTAN**

(C) PISSC, CCE, 1999

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:	La CCE de même que le PISSC, les traducteurs ou toute personne agissant au nom de la CCE ou du PISSC ne sont pas responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de cette information. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

ANNEXE D

Diméthylsulfure : fiche ICSC

(6 pages)

Fiches internationales de sécurité chimique

SULFURE DE DIMETHYLE

ICSC: 0878

SULFURE DE DIMETHYLE
Sulfure de méthyle
Diméthylsulfure
$C_2H_6S/(CH_3)_2S$
Masse moléculaire : 62.1

N° CAS : 75-18-3
N° RTECS : PV5075000
N° ICSC : 0878
N° ONU : 1164

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Extrêmement inflammable. Emission de fumées (ou de gaz) irritantes ou toxiques lors d'incendie.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer.	Poudre, AFFF, mousse, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Les mélanges air/vapeur sont explosifs.	Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions. NE PAS employer d'air comprimé pour remplir, vider ou manipuler. Employer des outils antidéflagrants.	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE			
• **INHALATION**	Perte de conscience.	Ventilation.	Air frais, repos. Respiration artificielle si nécessaire. Consulter un médecin.
• **PEAU**		Gants de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer et laver la peau abondamment à l'eau et au savon. Consulter un médecin.
• **YEUX**		Lunettes de protection.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• **INGESTION**		Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. Consulter un médecin.

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Evacuer la zone dangereuse! Consulter un expert! Ventilation. Recueillir le liquide répandu dans des récipients hermétiques. Absorber le liquide restant avec du sable ou avec un absorbant	A l'épreuve du feu. Séparer des oxydants forts. Conserver au froid.	Récipient incassable; mettre les récipients fragiles dans un emballage incassable fermé. Classe de danger ONU: 3 Classe d'emballage ONU: I

inerte et emporter en lieu sûr. NE PAS rejeter à l'égout. (protection individuelle spéciale: appareil de protection respiratoire autonome).		

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS

ICSC: 0878

Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1993

Fiches internationales de sécurité chimique

SULFURE DE DIMETHYLE

ICSC: 0878

DONNEES IMPORTANTES	**ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:** LIQUIDE INCOLORE A JAUNE , D'ODEUR CARACTERISTIQUE. **DANGERS PHYSIQUES:** La vapeur est plus lourde que l'air et peut se propager au niveau du sol; inflammation à distance possible. **DANGERS CHIMIQUES:** La substance se décompose en chauffant fortement et en brûlant , produisant des fumées toxiques et corrosives (du sulfure d'hydrogène et des oxydes de soufre). Réagit violemment avec les oxydants forts, en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. **LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP):** Pas de TLV établie.	**VOIES D'EXPOSITION:** La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses vapeurs et par ingestion. **RISQUE D'INHALATION:** Aucune indication ne peut être donnée sur la vitesse à laquelle une concentration dangereuse dans l'air est atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C. **EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:** L'exposition peut entraîner une perte de conscience. **EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:**
PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition : 37°C Point de fusion : -98°C Densité relative (eau = 1) : 0.85 Solubilité dans l'eau : faible (0.6 g/100 ml) Densité de vapeur relative (air = 1) : 2.14	Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.6 Point d'éclair : -38°C Température d'auto-inflammation : 206°C Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 2.2-19.7
DONNEES ENVIRONNEMENTALES		

NOTES

Une concentration élevée dans l'air provoque un déficit en oxygène avec un risque de perte de conscience ou de mort.

Code NFPA: H 2; F 4; R 0.

AUTRES INFORMATIONS

© PISSC, CEC, 1993

NOTICE LEGALE IMPORTANTE: La CE de même que le PISSC ou toute presonne agissant au nom de la CE ou du PISSC ne sauraient être tenues pour responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de ces informations. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

	Traduction autorisée de l'International Chemical Safety Card (ICSC), publié par l'UNEP/ILO/WHO dans le cadre de la coopération entre le PISSC et la CE. Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques - Commission Européenne, 1993.

ANNEXE E

Diméthylsulfoxyde : fiches INRS et ICSC

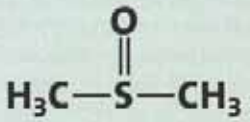
(14 pages)

Institut National de Recherche et de Sécurité

édition 2009

FICHE TOXICOLOGIQUE **FT 137**

Diméthylsulfoxide



C_2H_6OS

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M.-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, O. Schneider)

Numéro CAS
67-68-5

Numéro CE (EINECS)
200-664-3

Synonymes
Méthylsulfoxyde
DMSO

CARACTÉRISTIQUES

Utilisations [1 à 4]

- Solvant pour la polymérisation de l'acrylonitrile et le filage de fibres synthétiques.
- Solvant pour la cellulose, les esters et éthers cellulosiques, les polyuréthanes...
- Solvant pour produits phytopharmaceutiques.
- Solvant d'extraction, notamment dans l'industrie pétrolière.
- Milieu réactionnel de synthèses organiques et de nombreuses réactions.
- Solvant de nettoyage industriel utilisé également dans l'industrie électronique, décapant peintures.
- Autres applications : agent antigel pour fluides hydrauliques, agent de cryoconservation en biologie et médecine, produits pharmaceutiques médicaments vétérinaires.

Propriétés physiques [1 à 7]

Le diméthylsulfoxyde est un liquide incolore, inodore ou d'odeur légèrement alliacée selon la pureté, fortement hygroscopique.

Il est miscible à l'eau en toutes proportions et soluble dans de nombreux solvants organiques (éthanol, acétone, oxyde de diéthyle, hydrocarbures aromatiques...). Il dissout un grand nombre de produits organiques, dont certains polymères et des composés minéraux.

Ses principales caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Masse molaire	78,13
Point de fusion	18,5 °C
Point d'ébullition	189 °C
Densité (D^{20}_{4})	1,10
Densité de vapeur (air = 1)	2,7
Pressions de vapeur	0,6 hPa à 20 °C 4 hPa à 50 °C 45 hPa à 100 °C
Viscosité	2,14 mPa.s à 20 °C
Point d'éclair (coupelle fermée)	87 °C
Température d'auto-inflammation	300-302 °C
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air) : *limite inférieure* *limite supérieure*	 2,6 % 28,5 % ; 42 % ; 63 % (variable selon les sources)
Coefficient de partage octanol/eau ; log Pow	– 1,35

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 3,24 mg/m³.

DIMÉTHYLSULFOXYDE

Cette substance doit être étiquetée conformément à la directive 67/548/CEE (ou l'arrêté du 20 avril 1994 modifié) ou au règlement CE n° 1272/2008.

Propriétés chimiques [4 à 6]

Le diméthylsulfoxyde est un produit stable dans les conditions normales. Il commence à se décomposer lorsqu'il est chauffé longuement à 150 °C. La décomposition a surtout lieu au-dessus de 190 °C en donnant des produits tels que méthanethiol, formaldéhyde, disulfure de diméthyle, diméthylsulfone, sulfure de méthyle, oxydes de soufre.

Le diméthylsulfoxyde réagit avec de nombreux composés chimiques. Il se décompose violemment au contact des chlorures de cyanuryle, d'acétyle, de benzoyle, de benzènesulfonyle, de benzyle, de tolyle, de dérivés halogénés du phosphore ou du soufre (chlorure de phosphoryle, de thionyle, trichlorure de phosphore...). La réaction avec les acides perchlorique et periodique peut conduire à des explosions. Le diméthylsulfoxyde réagit dangereusement avec l'hydrure de sodium et avec les oxydants puissants tels que les perchlorates, nitrates, permanganate de potassium solide.

Le diméthylsulfoxyde n'est pas corrosif à l'état pur, mais certains métaux peuvent être attaqués par le produit en solution aqueuse.

Récipients de stockage

Le stockage s'effectue habituellement dans des récipients en acier inoxydable. Le polyéthylène et le polypropylène sont également utilisables pour de petites quantités.

Le cuivre, l'acier ordinaire, le zinc, le caoutchouc naturel et certaines matières plastiques sont à éviter.

Valeurs limites d'exposition professionnelle

Aucune VLEP spécifique n'a été établie pour le diméthylsulfoxyde en France, en Allemagne, au niveau de l'Union européenne ou par l'ACGIH (États-Unis).

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

La méthode suivante est envisageable, mais elle n'a pas été validée [17] :
– prélèvement par pompage de 10 litres d'air à un débit de 0,1 l/min au travers d'un tube rempli de deux plages de charbon actif (100/50 mg),
– désorption par un mélange de dichlorométhane et de méthanol (95/5),
– dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme.

INCENDIE – EXPLOSION [3, 4]

Le diméthylsulfoxyde est un liquide modérément inflammable (point d'éclair : 87 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

Par contact avec certains composés, il peut provoquer incendie et explosions (cf. propriétés chimiques).

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres et les mousses spéciales. En général, l'eau en jet direct n'est pas recommandée, car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou refroidir les fûts exposés ou ayant été exposés au feu.

En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion du diméthylsulfoxyde, les intervenants qualifiés seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE [2]

La toxicité générale du diméthylsulfoxyde est faible, les effets décrits ont toujours été obtenus lors d'administrations de quantités importantes de cette substance. Cependant, il faut tenir compte de sa capacité à dissoudre de nombreux produits chimiques et à faciliter leur pénétration dans l'organisme (par voie orale ou cutanée).

Toxicocinétique et métabolisme

Le diméthylsulfoxyde est bien absorbé par la peau et le tractus gastro-intestinal ; il se distribue largement dans l'organisme, est transformé dans le foie et les reins et éliminé principalement dans l'urine sous forme inchangée et sous forme de diméthylsulfone.

Chez l'animal

Absorption

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) est bien absorbé par voie orale et cutanée ; la voie inhalatoire n'a pas été testée.

Chez le rat exposé par voie orale ou cutanée au ^{35}S-DMSO (0,55 g/kg [0,5-11 µCi]), la concentration plasmatique atteint son maximum respectivement en 0,5 heure ou 2 heures, puis décline avec une demi-vie d'environ 6 heures. Chez le singe exposé par voie orale (3 g/kg, dans l'eau de boisson, pendant 14 jours), le plateau sanguin est atteint en 4 jours ; la demi-vie d'élimination sanguine après arrêt de l'exposition est d'environ 38 heures.

Distribution

La molécule se distribue largement dans l'organisme avec des niveaux plus importants dans les reins, le foie, la rate, les poumons, le cœur et les testicules. Après 24 heures, la concentration de molécules radiomarquées est minimale dans le plasma et les tissus.

Métabolisme

Le diméthylsulfoxyde est métabolisé principalement dans le foie et les reins ; le métabolite principal est la diméthylsulfone ($DMSO_2$).

Élimination

Le diméthylsulfoxyde est éliminé en 24 heures, sous forme inchangée et sous forme de $DMSO_2$, dans l'urine (67 % de la dose orale et cutanée) et les fèces (10 % de la dose orale et 4 % de la dose cutanée) ; une faible quantité de sulfure de diméthyle est éliminée dans l'air expiré.

Après exposition orale prolongée chez le singe, l'excrétion urinaire est de 60 % sous forme inchangée et 26 % sous forme sulfone ; il n'y a pas d'excrétion fécale. L'excrétion de sulfure de diméthyle (DMS) n'a pas été quantifiée, mais elle est décelable par l'odeur alliacée de l'air expiré.

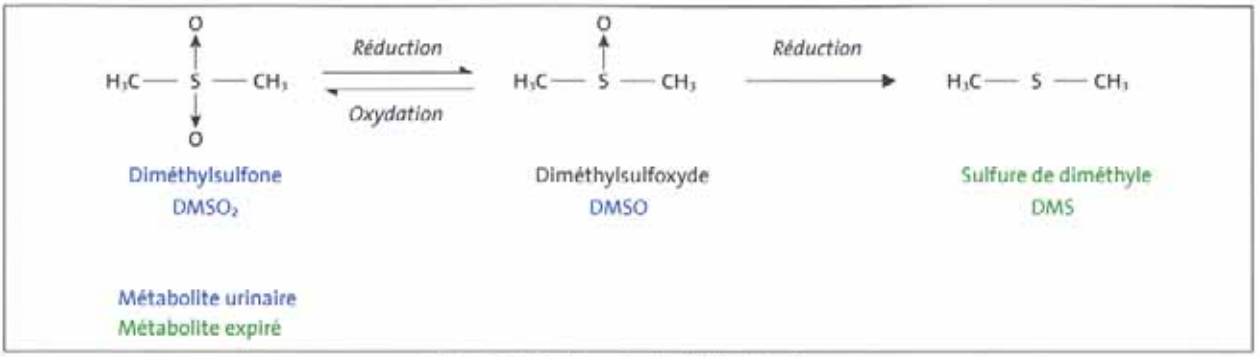


Fig 1. Métabolisme du diméthylsulfoxyde

Chez l'homme

Le diméthylsulfoxyde se comporte chez l'homme comme chez l'animal :

– absorption : il est bien absorbé par voies orale et cutanée, avec un pic plasmatique atteint en 4 à 8 heures et une demi-vie d'élimination de 20 heures et 11-14 heures respectivement. Le passage percutané, mesuré *in vitro* à travers la peau humaine, est de 176 g/m²/h ;

– distribution : il est largement distribué dans l'organisme ;

– métabolisme : le pic plasmatique de $DMSO_2$ est observé entre 72 et 96 heures après exposition et décline avec une demi-vie de 60 à 72 heures ;

– élimination : il est éliminé dans l'urine sous forme inchangée (13 % de la dose cutanée et 51 % de la dose orale) et sous forme de diméthylsulfone (18 % de la dose cutanée et 10 % de la dose orale). L'excrétion urinaire de diméthylsulfoxyde débute immédiatement après l'exposition et se poursuit pendant 120 heures ; le métabolite n'apparaît dans l'urine qu'après 20 heures, et on l'y retrouve pendant 20 jours ; une faible proportion (3 %) est expirée sous forme de sulfure de diméthyle. Aucune élimination fécale n'a été trouvée.

Après une administration répétée par voie orale (0,5 g/kg/j pendant 14 jours), le plateau de concentration sanguine est atteint après 9 jours ; après arrêt de l'exposition, la concentration diminue pendant 72 heures. L'excrétion urinaire du diméthylsulfoxyde est linéaire pendant toute l'exposition avec un total de 53,7 % de la dose administrée ; celle du $DMSO_2$ est exponentielle avec un total de 17,2 % après 20 jours.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

Le diméthylsulfoxyde est peu toxique chez l'animal en exposition aiguë.

Voie	Espèce	DL_{50}/CL_{50}
Orale	Rat	28 300 mg/kg
	Souris	21 400 mg/kg
Cutanée (Immersion corps entier)	Rat	⊕ 40 000 mg/kg
	Souris	⊕ 50 000 mg/kg
Inhalatoire (Mélange d'aérosol et de vapeurs)	Rat	> 5 000 mg/m³/4 h

Tableau I. DL_{50}/CL_{50} du diméthylsulfoxyde

Les symptômes observés, après administration de doses létales par voie orale, sont ceux d'une atteinte du système nerveux central (ataxie, faiblesse musculaire, baisse de l'activité motrice, bradypnée) ainsi qu'une polyurie. Après administration par inhalation, aucune létalité ou signe clinique ne sont observés jusqu'à la concentration de 5 330 mg/m³/4 h ; au niveau pulmonaire, on note quelques aires d'œdème. Les animaux exhalent une odeur caractéristique d'ail.

Le diméthylsulfoxyde est très faiblement irritant pour la peau ou l'œil du lapin (érythème cutané ou rougeur de la conjonctive, disparaissant en 3 jours). Une instillation oculaire répétée pendant 6 mois ne provoque aucune modification.

Ce n'est pas un sensibilisant cutané pour la souris et le cobaye.

Toxicité subchronique, chronique

Le diméthylsulfoxyde a une faible toxicité en exposition répétée ; il induit essentiellement une baisse de la prise de poids et des lésions oculaires.

Des expositions répétées au diméthylsulfoxyde de différentes espèces animales par diverses voies ne produisent qu'une faible toxicité systémique. En dehors d'une baisse de la prise de poids et d'effets hématologiques discordants selon les études, qui pourraient être secondaires à l'augmentation de la diurèse, l'effet le plus courant, à forte concentration, est une modification du potentiel réfractif de la pupille. Cette modification est observée, après exposition orale, à des doses de 3 000 mg/kg/j pendant 18 mois chez le rat et de 1 000 mg/kg/j pendant 2 ans chez le chien ; après exposition cutanée, le même effet est observé à 1 000 mg/kg/j pendant 30 jours chez le lapin, 118 jours chez le chien et 18 semaines chez le porc. Le singe, exposé à des doses orales allant jusqu'à 9 000 mg/kg/j pendant 18 mois, semble réfractaire aux effets oculaires du diméthylsulfoxyde. La NOAEL par voie orale et cutanée est estimée à 1 000 mg/kg/j, en excluant les effets oculaires. La NOAEC par inhalation, pour une exposition du rat de 90 jours, peut être établie à 1 000 mg/m³ pour l'irritation du tractus respiratoire et à 2 800 mg/m³ pour la toxicité systémique.

Effets génotoxiques

Les tests, réalisés* in vitro *et* in vivo*, ont montré, en général, des résultats négatifs. Quelques résultats positifs sont obtenus à forte concentration.

In vitro		
Test	**Activation métabolique**	**Résultats**
Ames : *Salmonella typhimurium TA97, 98, 100, 1535, 1537, 1538*	± S9 de rat et de hamster	Négatif
Induction de prophage : *Escherichia Coli WP2$_s$ (λ)*	± S9	Positif (≥ 0,62 %)
SOS chromotest : *Escherichia coli*	– S9	Négatif
Aberrations chromosomiques : *cellules ovariennes de hamster chinois*	± S9	Négatif
Échanges entre chromatides sœurs : *cellules ovariennes de hamster chinois*	± S9	Négatif
Gain de chromosome pendant la méiose ou la mitose : *Saccharomyces cerevisiae*		Négatif
In vivo		
Test	**Dose**	**Résultats**
Recombinaison mitotique : *Drosophila melanogaster*	12,8-128 mM	Négatif
Mutation létale récessive liée au sexe et perte du chromosome sexuel : *Drosophila melanogaster*	0,2-10 µg/animal, inj. intra-abdominale	Négatif
Micronoyau : *moelle osseuse de rat*	0-200-1 000-5 000 mg/kg, intapéritonéal (i.p.), 5 inj.	Négatif
moelle osseuse de souris	5 ml/kg, i.p. ou 2 000 mg/kg, i.p.	Négatif
Cassure simple brin de l'ADN : *souris (foie, reins, poumon, rate, testicules, cerveau)*	1 950-5 800 mg/kg i.p.	Faiblement positif dans les reins (forte dose)
Aberrations chromosomiques : *moelle osseuse de rat*	1-10-50-100 %, 5 inj. i.p.	Positif (cassures chromatidiennes)
Échanges entre chromatides sœurs : *moelle osseuse de souris gestante*	2,5-10 ml/kg, i.p. inj. au 13e jour de gestation	Négatif
foie fœtal de souris		
Létalité dominante : *souris*	5 000-7 500-10 000 mg/kg, i.p. 2 inj.	Négatif

Tableau II. Effet génotoxique du diméthylsulfoxyde

Le DMSO est largement utilisé comme solvant dans les tests de génotoxicité *in vitro*.

Effets cancérogènes

Il n'y a pas d'étude standardisée du potentiel cancérogène du diméthylsulfoxyde chez l'animal.
Des études d'initiation/promotion, par voie orale chez le rat, n'ont pas montré de potentialisation de l'effet cancérogène du diméthylbenzanthracène.

L'administration par voie cutanée, chez la souris, d'un cancérogène solubilisé dans le diméthylsulfoxyde, utilisé comme solvant, donne des résultats contradictoires :
– un doublement du nombre de tumeurs cutanées provoquées par le benzo(a)pyrène en comparaison avec l'acétone utilisée comme véhicule ;
– pas d'augmentation des tumeurs dues au diméthylbenz(a)anthracène sans étape de promotion ; une étape de promotion avec du phorbol myristate dans le diméthylsulfoxyde réduit la fréquence des tumeurs cutanées ;
– une diminution du temps de latence d'apparition des tumeurs cutanées déclenchées par le méthylcholanthrène (0,5 %), par comparaison avec le benzène utilisé comme solvant.

Chez le rat, au contraire, il provoque une augmentation du temps de latence et une baisse du nombre de papillomes cutanés occasionnés par le diméthylbenz(a)anthracène.

Effets sur la reproduction

Le diméthylsulfoxyde, administré par voie orale, n'est pas toxique pour la fertilité ou le développement des animaux à des doses non toxiques pour les mères.

Fertilité

Par voie orale, le diméthylsulfoxyde n'a aucune action sur la fertilité chez le rat (0-100-300-1 000 mg/kg/j, avant et pendant l'accouplement, pendant la gestation et jusqu'au 21e jour post-partum). Par inhalation (2 800 mg/m^3, 90 j), aucun effet n'a été observé sur le cycle œstral, la morphologie et les comptages spermatiques ou les organes reproducteurs du rat.

Des études de toxicité chronique chez le rat, le chien ou le singe, par voie orale ou cutanée, n'ont pas mis en évidence de lésion des organes reproducteurs.

Développement

Par voie orale, chez le rat (gavage, 200-1 000-5 000 mg/kg/j, 6 h/j, du 6e au 15e jour de gestation), le diméthylsulfoxyde induit une légère toxicité maternelle, objectivée par une baisse de la prise de nourriture et de poids, à la plus forte dose et, chez le fœtus, à cette même dose, une légère baisse de poids associée à un retard d'ossification des côtes qui sont probablement liés à la toxicité maternelle. Chez le lapin (gavage, 100-300-1 000 mg/kg/j du 7e au 28e jour de gestation), la toxicité maternelle n'est pas accompagnée de fœtotoxicité. Aucun effet tératogène n'a été montré par cette voie.

L'administration, par voie intrapéritonéale, de doses massives pendant la gestation entraîne, chez le rat (5 000-8 000-10 000 mg/kg/j, du 6e au 12e jour de gestation) et la souris (5 000-8 000-10 000-12 000 mg/kg/j, du 6e au 12e jour de gestation) des malformations fœtales (paroi abdominale, système nerveux central, pattes, mâchoire et queue).

Voie	Espèce	NOAEL pour les mères	NOAEL pour les fœtus
Orale	Rat	1 000 mg/kg/j	1 000 mg/kg/j
	Lapin	300 mg/kg/j	1 000 mg/kg/j
Intrapéritonéale	Rat, Souris		5 000 mg/kg/j

Tableau III. Doses sans effet adverse observé pour la reproduction.

Toxicité sur l'homme

Le diméthylsulfoxyde a fait l'objet de nombreuses études chez l'homme en raison de son emploi comme solvant de médicaments ou comme médicament. Des effets aigus ou chroniques (neurologiques, digestifs et hématologiques) ont été observés à forte dose lors de ces utilisations, mais pas lors d'expositions professionnelles.

Toxicité aiguë [3, 8 à 10]

En application cutanée, une irritation locale avec sécheresse, érythème est toujours observée, avec occasionnellement une action urticante et vasodilatatrice résultant de la libération d'histamine par dégranulation mastocytaire. Un cas d'intoxication aiguë a été rencontré chez une femme ayant appliqué sur sa peau, en deux fois, à 1 heure et demie d'intervalle, une dose totale estimée à 1,8 g/kg et qui a développé en 24 heures une asthénie, une cyanose ainsi qu'une dyspnée. Les examens complémentaires ont révélé une sulfhémoglobinémie élevée, l'ensemble des signes a été réversible en 3 jours.

Une étude expérimentale humaine sur les effets aigus oculaires induits par l'instillation de diméthylsulfoxyde a montré qu'à des concentrations supérieures à 50 % il induit une vasodilatation locale et des sensations de brûlures oculaires. Ce phénomène n'est pas retrouvé pour des concentrations de 10 et 30 %.

Toxicité subaiguë, chronique [8 à 16]

En dehors des effets locaux, des signes généraux ont été décrits soit après administration cutanée répétée de médicaments, soit à la suite d'une exposition cutanée chez des volontaires (1 g/kg pendant 14 ou 90 jours). Il s'agit principalement de troubles neurologiques (céphalées, ébriété, sensation de douleur oculaire) et digestifs (nausées, gorge sèche, vomissements, diarrhée, constipation, perte d'appétit et odeur alliacée de l'haleine). Au niveau hématologique, une éosinophilie est fréquemment constatée.

De façon plus exceptionnelle, notamment après traitement par injection, une encéphalopathie et une désorientation temporo-spatiale sont rapportées, ainsi qu'une altération de la conduction nerveuse au niveau des petites fibres périphériques, une diminution de la réponse centrale à des stimuli classiques (douleur) et une augmentation du seuil de douleur.

Des signes grippaux avec dyspnée et toux et une sensibilité aux infections sont notés au cours de traitements prolongés. Par contre, aucune atteinte rénale ou hépatique n'a été décrite.

L'application cutanée répétée de diméthylsulfoxyde induit de façon assez fréquente des effets locaux : prurit, démangeaison, œdème, érythème, exfoliation ou hyperpigmentation localisée au site d'application.

Les atteintes oculaires (cataracte, myopie...), décrites chez l'animal et qui ont conduit en 1965 la FDA (Food Drug Administration) à interdire aux États-Unis l'utilisation du diméthylsulfoxyde en thérapeutique, n'ont jamais été constatées chez l'homme même après injections intraveineuses répétées.

Effets génotoxiques, cancérogènes, effets sur la reproduction

Il n'existe aucune donnée publiée.

RÉGLEMENTATION

Rappel : les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

Hygiène et sécurité du travail

1. Mesures de prévention des risques chimiques
- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au *JO*).

2. Aération et assainissement des locaux
- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Prévention des incendies et des explosions
- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*JO* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Maladies de caractère professionnel
- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

5. Maladies professionnelles
- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 84.

6. Classification et étiquetage

a) du diméthylsulfoxyde ***pur*** :
- Arrêté du 20 avril 1994 modifié (*JO* du 8 mai 1994) ou directive 67/548/CEE
  ou
- Règlement (CE) n° 1272/2008 (*JOUE* L 353 du 31 décembre 2008).

b) des ***mélanges*** (*préparations*) contenant du diméthylsulfoxyde :
- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (*JO* du 18 novembre 2004)
  ou
- Règlement (CE) n° 1272/2008 dit « Règlement CLP ».

Protection de la population

– Article L. 5132.2 du Code de la santé publique.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :
- n° 1431 : liquides inflammables, fabrication industrielle ;
- n° 1432 : liquides inflammables, stockage en réservoirs manufacturés ;
- n° 1433 : liquides inflammables, installations de mélange ou d'emploi ;
- n° 1434 : liquides inflammables, installations de remplissage ou de distribution.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)
- ADR, RID, ADNR : le diméthylsulfoxyde n'est pas nommément désigné dans ces textes.

2. Transport par air
- IATA

3. Transport par mer
- IMDG

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

Stockage

■ Stocker le diméthylsulfoxyde dans des locaux bien ventilés, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (flammes, étincelles, rayons solaires...) et à l'écart des oxydants puissants et autres produits incompatibles (cf. propriétés chimiques). Le sol de ces locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas d'écoulement accidentel le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

■ Mettre le matériel électrique en conformité avec la réglementation en vigueur.

■ Interdire de fumer.

■ Conserver dans des récipients soigneusement fermés et correctement étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le diméthylsulfoxyde. En outre :

■ Instruire le personnel des risques présentés par ce produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

■ Ne pas fumer, boire ou manger sur les lieux de travail.

■ Éviter l'inhalation de vapeurs ou d'aérosols. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs et aérosols à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire. Leur choix dépend des conditions de travail. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type A. Pour les interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.

■ Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple en caoutchouc butyle, en polychloroprène ; les matières telles que caoutchouc naturel, polychlorure de vinyle, polyalcool vinylique, Viton® sont déconseillées [18]) ainsi que des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

■ Ne pas procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du diméthylsulfoxyde sans prendre les précautions d'usage [19].

■ Éviter les rejets de solvant dans l'environnement.

■ En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant non combustible, puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés, munis d'un équipement de protection approprié.

■ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet. Éliminer les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (incinération contrôlée, par exemple).

II. Au point de vue médical

■ L'aptitude d'un sujet à la manipulation de DMSO sera déterminée en prenant en compte les différents produits manipulés dont la pénétration dans l'organisme pourrait être favorisée par le diméthylsulfoxyde. De même, en cas d'accident, il faudra tenir compte des éventuels produits dissous dans ce solvant.

■ À l'embauchage et lors des visites ultérieures, rechercher plus particulièrement une atteinte cutanée et oculaire. Aucun examen complémentaire n'est indispensable.

■ En cas de projection cutanée, laver immédiatement à grande eau. Retirer les vêtements souillés. Si des signes locaux ou généraux apparaissent, consulter un médecin.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau pendant 15 minutes, si la concentration est supérieure à 50 % consulter un spécialiste.

■ En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer le sujet de la zone contaminée. Avertir un médecin en cas de troubles.

■ En cas d'ingestion, avertir un médecin en cas de troubles. Une hospitalisation pourra être décidée pour une surveillance et un traitement symptomatique.

BIBLIOGRAPHIE

1. The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 14th ed. Whitehouse Station : Merck and Co ; 2006.

2. Dimethylsulfoxide. In : SIDS Initial Assessment Report for SIAM 26, 2008 (http://cs3-hq.oecd.org/scripts/hpv/).

3. Dimethylsulfoxyde. In : HSDB. NLM, 2006 (http://www.toxnet.nlm.nih.gov).

4. Dimethylsulfoxyde (Update 2004). In : CHEMINFO. Hamilton : CCHST ; 2008 : CD-ROM.

5. Dimethylsulfoxyde. Fiche IPCS. ICSC 0459, 2000 (http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html).

6. Urben PG, Pitt MJ (eds) - Bretherick's handbook of reactive chemicals hazards. 6th ed. Vol 1. Oxforfd : Butterworth-Heineman ; 1999 : 2140 p.

7. Bégin D, Lavoué J, Gérin M - La substitution des solvants par le diméthylsulfoxyde. Montréal : IRSST ; 2002 : 71 p.

8. Willhite CC. Katz PI - Dimethylsulfoxide. Toxicology updates. *Journal of Applied Toxicology*. 1984 ; 4 : 155-160.

9. Cézard C, Mathieu-Nolf M - Dérivés organiques soufrés. Paris : Éditions Techniques, Encyclopédie médico-chirurgicale ; 2005, 16058 U 10.

10. Robin LF - Toxicology update of dimethylsulfoxide. *Annals of New York Academy Science*. 1983 ; 411 : 6-10.

11. Brodyn RD - The human toxicology of dimethylsulfoxide. *Annals of New York Academy Science*. 1975 ; 243 : 497-509.

12. Garcia CA - Ocular toxicology of dimethylsulfoxide and effects on retinitis pigmentosa. *Annals of New York Academy of Science*. 1983 ; 411 : 48-51.

13. Bennett WM et al. - Lack of nephrotoxicity of dimethylsulfoxide in man and laboratory animals. *Annals of New York Academy of Science*. 1983 ; 411 : 43-47.

14. Bond GR et al. - Dimethylsulfoxide induced encephalophathy. *Lancet*. 1989, i ; 8647 : 1134-1135.

15. Knudsen LE - Dimethylsulfoxide. Arbets Miljö Institutet, coll. Arbete och Hälsa, 1991 : 50.

16. Grant MG - Toxicology of the eyes, 3rd ed. Springfield : Charles C. Thomas ; 1986 : 352-355.

17. Dimethyl sulfoxide. OSHA SLTC In-House File. In : Chemical sampling Information. OSHA, 2007 (http://www.osha.gov/index.html).

18. K, Mansdorf SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th ed. Hoboken : John Wiley and sons ; 2007 : 203 p.

19. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS ; 2008.

Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr

 Édition 2009 - 500 ex. - Réalisation : N. Pellieux

Fiches internationales de sécurité chimique

DIMETHYLSULFOXYDE

ICSC: 0459

DIMETHYLSULFOXYDE
Méthylsulfoxyde
DMSO
C_2H_6O-S
Masse moléculaire : 78.1

N° CAS : 67-68-5
N° RTECS : PV6210000
N° ICSC : 0459

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Combustible.	PAS de flammes nues.	Poudre, eau pulvérisée, mousse, dioxyde de carbone, (voir Notes).
EXPLOSION	Au-dessus de 89°C, des mélanges air/vapeur explosifs peuvent se former.	Au-dessus de 89°C, système en vase clos, ventilation et équipement électrique protégés contre les explosions.	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		EVITER LA FORMATION DE BROUILLARDS! OBSERVER UNE HYGIENE STRICTE!	
• **INHALATION**	Maux de tête. Nausées. Vomissements. Perte de conscience.	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Respiration artificielle si nécessaire. Consulter un médecin.
• **PEAU**	PEUT ETRE ABSORBEE ! Peut accélerer l'absorption cutanée d'autres substances. Peau sèche. (voir Notes). Peut entraîner des effets systémiques - haleine à l'odeur d'ail et troubles de la perception des couleurs ainsi que les effets décrits par ingestion. (Suite, voir Inhalation).	Gants de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer et laver la peau abondamment à l'eau et au savon. Consulter un médecin.
• **YEUX**	Rougeur. Troubles de la vue.	Lunettes à coques.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• **INGESTION**	Nausées. Vomissements. Somnolence.	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	NE PAS faire vomir. Consulter un médecin.

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Ventilation. Recueillir autant que possible dans des récipients hermétiques le liquide répandu. Absorber le liquide restant avec du sable ou avec un absorbant inerte et emporter en lieu sûr. Une attention spéciale doit être portée	Séparer des oxydants forts. Conserver au froid. Conserver à l'abri de la lumière. Conserver dans un local bien ventilé.	

pour éviter l'absorption cutanée. (protection individuelle spéciale: appareil de protection respiratoire à filtre A/P2 pour vapeurs organiques et poussières nocives).		

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS

ICSC: 0459

Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1993

Fiches internationales de sécurité chimique

DIMETHYLSULFOXYDE

ICSC: 0459

DONNEES IMPORTANTES	**ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:** LIQUIDE INCOLORE, HYGROSCOPIQUE. **DANGERS PHYSIQUES:** La vapeur est plus lourde que l'air et peut se propager au niveau du sol; inflammation à distance possible. **DANGERS CHIMIQUES:** La substance se décompose en chauffant fortement au-dessus de 150°C ou en brûlant , produisant des fumées toxiques. Réagit violemment avec les oxydants forts comme les perchlorates. **LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP):** Pas de TLV établie.	**VOIES D'EXPOSITION:** La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses aérosols, à travers la peau et par ingestion. Egalement sous forme de vapeur! **RISQUE D'INHALATION:** Aucune indication ne peut être donnée sur la vitesse à laquelle une concentration dangereuse dans l'air est atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C. **EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:** La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. L'exposition à des concentrations élevées de la substance peut provoquer une diminution de conscience. **EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:** Un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite. Un contact répété ou prolongé peut causer une sensibilisation cutanée. La substance peut avoir des effets sur le foie , entraînant une insuffisance fonctionnelle.
PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition : 189°C Point de fusion : 18.5°C Densité relative (eau = 1) : 1.1014 Solubilité dans l'eau : miscible Tension de vapeur à 20°C : 59.4 Pa	Densité de vapeur relative (air = 1) : 2.7 Point d'éclair : 89°C c.f. Température d'auto-inflammation : 215°C Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 2.6-42.0 Coefficient de partage octanol/eau tel que log Poe : -1.35 (calculé)
DONNEES ENVIRONNEMENTALES		

NOTES

Une attention spéciale doit être portée aux matières toxiques présentes dans le DMSO en raison de l'augmentation de l'absorption par la peau.

Code NFPA: H 1; F 1; R 0.

AUTRES INFORMATIONS

ICSC: 0459	DIMETHYLSULFOXYDE

© PISSC, CE, 1993

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:	La CE de même que le PISSC ou toute presonne agissant au nom de la CE ou du PISSC ne sauraient être tenues pour responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de ces informations. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays. Traduction autorisée de l'International Chemical Safety Card (ICSC), publié par l'UNEP/ILO/WHO dans le cadre de la coopération entre le PISSC et la CE. Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques - Commission Européenne, 1993.

ANNEXE F

Toluène : fiches INRS et ICSC

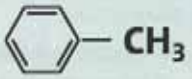
(16 pages)

édition 2008 (*)

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 74

Toluène



C_7H_8

Numéro CAS
108-88-3

Numéro CE (EINECS)
203-625-9

Numéro Index
601-021-00-3

Synonyme
Méthylbenzène

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, O. Schneider)

CARACTÉRISTIQUES

Utilisations [1 à 3]

- Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux produits : benzène et xylènes, phénol, nitrotoluène, diisocyanate de toluylène (TDI), chlorure de benzyle, benzaldéhyde, acide p-toluènesulfonique, vinyltoluène, etc.
- Solvant pour peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles, cires, etc. ; solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique, l'industrie pharmaceutique.

Par ailleurs, le toluène est utilisé, non isolé, en mélange avec le benzène et les xylènes, comme additif de carburants pour en améliorer l'indice d'octane. Il est présent dans certains produits pétroliers.

Propriétés physiques [1, 2, 3, 5]

Le toluène est un liquide incolore, mobile, d'odeur aromatique.

Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,535 g/l à 25 °C), miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol...), soluble dans l'acide acétique glacial.

C'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (huiles, graisses, résines...).

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	92,14
Point de fusion	– 95 °C
Point d'ébullition	110,6 °C
Densité (D^{20}_{4})	0,867
Densité de vapeur (air = 1)	3,14
Pressions de vapeur	3 kPa à 20 °C 3,8 kPa à 25 °C
Point d'éclair (en coupelle fermée)	4 °C
Température d'auto-inflammation (données variables dans la littérature : la valeur la plus basse est de 480 °C)	535 °C
Coefficient de partage (octanol/eau) ; log Pow	2,65
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) *limite inférieure* *limite supérieure*	 1,2 % 7,1 %

À 20 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 3,83 mg/m³.

F - Facilement inflammable

Xn - Nocif

TOLUÈNE

R 11 - Facilement inflammable.

R 38 – Irritant pour la peau.

R 48/20 – Nocif : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.

R 63 – Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.

R 65 – Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.

R 67 – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.

S 36/37 – Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.

S 62 – En cas d'ingestion, ne pas faire vomir. Consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.

203-625-9 – Étiquetage CE.

SGH : voir § Réglementation – Classification et étiquetage.

(*) Mise à jour partielle de l'édition 2004.

Propriétés chimiques [1, 2, 3]

Le toluène est un produit stable dans les conditions normales d'utilisation.

Il réagit avec de nombreux composés organiques. Les réactions peuvent être violentes avec des produits tels que l'acide nitrique concentré, le dichlorure de soufre, le trifluorure de brome, des mélanges acide nitrique/acide sulfurique. Le toluène peut former des mélanges explosifs avec le tétranitrométhane.

Il peut réagir vivement avec les oxydants forts (risque d'incendie et d'explosion).

Il ne corrode pas les métaux usuels. Par contre, certaines matières plastiques subissent des dégradations au contact du toluène : caoutchouc naturel, caoutchouc nitrile, polychloroprène, polyéthylène, PVC notamment, mais pas les polymères fluorés.

Récipients de stockage

Le stockage du toluène s'effectue généralement dans des récipients métalliques.

Le verre est également utilisé pour de petites quantités ; les bonbonnes seront protégées par une enveloppe plus résistante, convenablement ajustée.

Les emballages en matière plastique (à l'exception des polymères fluorés) sont déconseillés.

Valeurs limites d'exposition professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes dans l'air des locaux de travail ont été établies en France pour le toluène (art. R. 231-58 du Code du travail) :
50 ppm soit 192 mg/m³ (8 h)
100 ppm soit 384 mg/m³ (court terme)

Autres VLEP :

VLEP / PAYS	Moyenne pondérée sur 8 heures		Court terme (15 minutes)	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
Union européenne	50	192	100	384
États-Unis (ACGIH)	20	–	–	–
Allemagne (valeurs MAK)	50	190	–	–

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

■ Prélèvement au travers d'un tube rempli de charbon actif ou d'un autre adsorbant (Anasorb® 747). Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme après désorption au sulfure de carbone seul [21, 22, 23, 27] ou en mélange avec du N,N-diméthylformamide [26] ou du méthanol et du dichlorométhane [25].

■ Prélèvement passif par diffusion sur un badge rempli de charbon actif ou d'un autre adsorbant (Anasorb® 747). Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme après désorption au sulfure de carbone seul [24, 28] ou en mélange avec du N,N-diméthylformamide [26].

■ Prélèvement au travers d'un tube à désorption thermique rempli d'adsorbant solide Chromosorb ou Tenax TA. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme après désorption thermique [29].

■ Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques Draeger (Toluene 5/b, 50/a), Gastec (Toluene 122 et 122L) ou MSA (Tol-5) pouvant couvrir différentes fractions de la gamme [1-1 000 ppm].

INCENDIE – EXPLOSION [1, 2]

Le toluène est un liquide très inflammable (point d'éclair en coupelle fermée = 4 °C). Les vapeurs sont plus denses que l'air. Elles peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mousses spéciales.

L'eau n'est pas recommandée ; on pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu important.

Refroidir à l'aide d'eau pulvérisée les fûts exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection spéciales.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE [1]

Toxicocinétique – Métabolisme [3, 6]

Le toluène suit un métabolisme comparable chez l'homme et l'animal : il est bien absorbé par les tractus gastrointestinal et respiratoire et, à un degré moindre, par voie cutanée ; il se distribue dans les tissus riches en lipides, en particulier le cerveau ; il est éliminé tel quel dans l'air expiré et, après transformation, dans l'urine, majoritairement sous forme d'acide hippurique.

Absorption

Chez l'homme et l'animal, l'absorption respiratoire est rapide, le toluène apparaît dans le sang après 10 à 15 minutes d'exposition, avec une forte corrélation, pendant et après l'exposition, entre la concentration alvéolaire et la concentration sanguine. L'absorption (environ 50 % de la concentration) est fortement influencée par le taux de ventilation pulmonaire. Chez le rat, les pics sanguin et cérébral sont atteints après 53 et 58 minutes respectivement.

Le toluène est absorbé complètement par le tractus gastrointestinal de l'homme et du rat avec, chez ce dernier, une vitesse inférieure à l'absorption pulmonaire : le pic sanguin est atteint après 2 heures.

Il est absorbé lentement à travers la peau humaine (14 à 23 mg/cm²/h) avec des variations individuelles impor-

tantes. Chez l'animal, le taux de pénétration cutanée est faible pour le toluène liquide et pratiquement inexistant pour la forme vapeur (4,6 µg/cm²/h pour la souris nude exposée à 1 000 ppm). Sur la peau de rat, *in vitro*, la pénétration est de 0,78 µg/cm²/min.

Distribution

Dans le sang, le toluène est réparti entre les globules rouges, où il est fixé à l'hémoglobine, et le sérum avec une partition 1:1 chez l'homme et 1:2 chez le rat.

Le toluène se distribue dans les tissus riches en lipides et fortement vascularisés comme le cerveau, en particulier la matière blanche, la moelle osseuse, la moelle épinière, le foie, le tissu adipeux et les reins. La concentration dans le cerveau semble plus importante que dans le sang ; le tissu adipeux joue le rôle de réservoir. Le toluène passe aisément la barrière placentaire du rat, sa concentration dans le fœtus est environ 75 % de celle du sang maternel. Il est secrété dans le lait maternel chez l'homme et l'animal.

Métabolisme

Le toluène (80 % de la dose absorbée) est oxydé dans le foie par les monooxygénases à cytochrome P450 (CYP2E1, CYP2B6, CYP2C8, CYP1A2, et CYP1A1), en alcool benzylique, benzaldéhyde puis acide benzoïque qui est conjugué avec la glycine, pour former l'acide hippurique (83-94 % des métabolites urinaires), ou avec l'acide glucuronique, pour former le benzylglucuronide (3 à 9 % des métabolites urinaires). Une faible partie (environ 1 %) est oxydée en ortho-, méta-, et para-crésol qui sont conjugués avec des sulfates ou l'acide glucuronique (voir figure 1). Les acides S-benzylmercapturique et S-p-toluylmercapturique sont des métabolites urinaires mineurs, identifiés chez l'homme.

Le toluène, à partir de 1 000 ppm chez le rat, est inducteur des enzymes hépatiques à cytochrome P450 de son propre métabolisme.

Élimination

Chez l'homme, l'élimination sanguine du toluène suit une courbe triphasique avec des demi-vies d'environ 2 min, 30 min et 3,5 h. L'exposition à de fortes concentrations provoque l'apparition d'une 4e phase, de demi-vie 20 à 90 h, qui correspondrait à l'élimination du toluène stocké dans les tissus adipeux. Chez le rat, la courbe d'élimination sanguine est biphasique avec des demi-vies de 6 et 90 min. L'élimination du toluène stocké dans les tissus adipeux est beaucoup plus rapide que chez l'homme.

Chez l'homme comme chez l'animal, le toluène est éliminé dans l'air expiré sous forme inchangée (10-20 %) et dans l'urine (80 %) sous forme métabolisée (acide hippurique (60-70 %), benzoylglucuronide (10-20 %), acides mercapturiques ou crésols conjugués). Une très faible quantité (0,06 %) du toluène absorbé par inhalation est éliminée sous forme inchangée dans l'urine.

Chez le rat, exposé par inhalation, une petite quantité (< 2 %) de la dose absorbée est éliminée par la bile dans les intestins où elle est réabsorbée ; de ce fait, les fèces ne contiennent que des quantités négligeables de toluène ou de ses métabolites.

L'alcool éthylique inhibe la majorité des voies métaboliques du toluène provoquant une diminution de l'excrétion d'acide hippurique et une augmentation de l'élimination de toluène inchangé dans l'air exhalé. Une coexposition toluène/xylène provoque, par compétition métabolique, une augmentation des concentrations sanguines et cérébrales de toluène.

Surveillance biologique de l'exposition [20]

Le dosage dans les urines de l'acide hippurique ou de l'ortho-crésol et le dosage du toluène sanguin sont proposés pour évaluer l'exposition au toluène. Des valeurs-guides existent pour ces dosages. Voir § Recommandations – II.

D'autres dosages sont également décrits : toluène dans les urines en fin de poste ou dans l'air expiré, acide S-benzylmercapturique dans les urines. Leurs caractéristiques sont indiquées dans la base de données Biotox [20].

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë [3, 5 à 7]

Le toluène a une faible toxicité aiguë ; sa cible première est le système nerveux central. Il est irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire.

La CL50 chez le rat est de 28,1 mg/l/4 h (7 500 ppm/4 h) ou 4 618 ppm/6 h et chez la souris 19,9 à 27,9 mg/l/4 h (5 308-7 440 ppm/4 h) ou 5 320 ppm/7 h ; chez le rat, la DL50 orale est de 5 300 à 7 400 mg/kg et la DL50 cutanée, chez le lapin, est de 12 400 mg/kg.

Chez le rat et la souris, les symptômes initiaux (hyperactivité, irritation des membranes muqueuses, avec écoulement nasal et lacrymal, et des voies respiratoires supérieures, avec augmentation de la fréquence respiratoire) sont suivis de narcose, ataxie, altération de la fonction cognitive, perte d'équilibre et modifications neurochimiques ; les animaux meurent par arrêt respiratoire suite à une dépression profonde du système nerveux central. À des concentrations supérieures à 2 000 ppm, une forte corrélation a été montrée entre l'intensité de cette dépression et le taux de toluène dans le cerveau.

On note aussi des modifications hématologiques (baisse du nombre de leucocytes et augmentation de l'hématocrite, du taux de glucose et de la résistance des érythrocytes à la lyse chez le rat exposé à 2 500 ppm) et hépatiques (augmentation de poids du foie, augmentation des enzymes hépatiques impliqués dans le métabolisme du toluène chez le rat, la souris et le lapin exposés à 795 ppm).

Le toluène est irritant pour la peau du lapin, de la souris et du cobaye. La sévérité de l'irritation cutanée induite chez le lapin augmente avec le temps jusqu'à 72 h (érythème modéré et œdème léger) sans réversibilité à 7 jours [8a].

Il est légèrement irritant pour l'œil du lapin, rougeur de la conjonctive et chemosis apparaissent dans les 72 h et persistent pendant 24 h ; le rinçage après 4 et 30 secondes ne modifie pas l'intensité de l'irritation [8b].

Le toluène est irritant pour le tractus respiratoire à forte concentration : chez la souris, la RD50 est de 12 650 à 19 875 mg/m³ (3 373 à 5 300 ppm) [10, 11].

Il n'est pas sensibilisant pour le cobaye (test de maximisation).

Subchronique et chronique [3, 5 à 7]

En exposition prolongée ou répétée, le toluène provoque, chez le rat et la souris, une augmentation de poids de nombreux organes, une modification du taux de neurotrans-

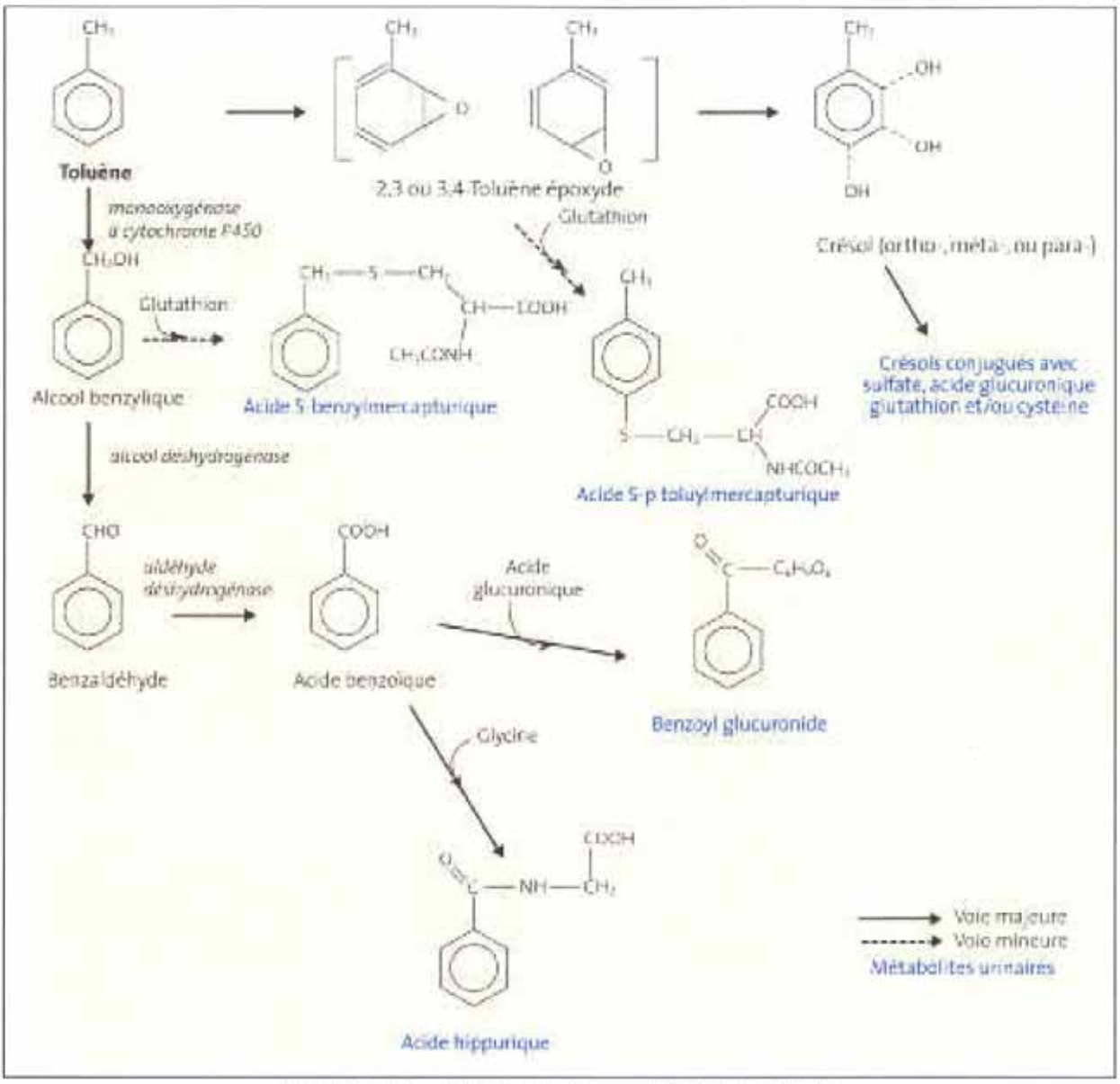


Fig. 1. Métabolisme du toluène chez l'homme et l'animal (d'après [3, 4])

metteurs, une neurotoxicité au niveau de l'hippocampe et du cervelet et une perte auditive.

Chez le rat, une exposition par inhalation de 15 semaines provoque, à partir de 1250 ppm, une augmentation du poids des reins et du foie et, à partir de 2500 ppm, une augmentation du poids corporel, cérébral, cardiaque, pulmonaire et testiculaire, ainsi qu'une dyspnée et une ataxie. Dans le foie, le toluène (1600 ppm, 8 h/j, 6 mois) induit une hypertrophie des zones centrolobulaires avec prolifération, en fonction de la dose, du réticulum endoplasmique dans les hépatocytes. Après une exposition pendant 2 ans, il se produit, à partir de 1500 ppm, une inflammation de la muqueuse nasale avec érosion de l'épithélium olfactif, métaplasie et dégénérescence de l'épithélium respiratoire. La NOAEL (concentration sans effet toxique observé) est 625 ppm pour une exposition de 6,5 h/j, 5 j/sem pendant 15 semaines ou 300 ppm pendant 2 ans.

Par voie orale, le toluène induit, chez le rat et la souris, à des concentrations supérieures a 2500 mg/kg/j, piloérection, larmoiements et salivation excessifs, prostration, hypoactivité, ataxie, augmentation du poids relatif et absolu du foie, des reins et du cœur. La NOAEL par voie orale, pour le rat et la souris, est 625 mg/kg/j pendant 13 semaines.

Dans le cerveau du rat, il provoque des modifications neurologiques (nécrose neuronale dans l'hippocampe et le cervelet à des concentrations inhalatoires supérieures ou égales à 1500 ppm, ou orales supérieures ou égales à 1250 mg/kg/j) et neurochimiques (modification des taux de noradrénaline, dopamine et 5-hydroxytryptamine dans diverses régions cérébrales à des concentrations supérieures ou égales à 500 ppm).

Le toluène occasionne, chez le rat, par voie inhalatoire, orale ou sous-cutanée, une perte auditive irréversible mise en évidence par une diminution de la réponse au bruit, des modifications électrophysiologiques et des lésions morphologiques des cellules ciliées externes de la cochlée. Les effets morphologiques et fonctionnels sont effectifs après une exposition de 5 j à 1400 ppm et s'intensifient avec le temps [12a].

Mode d'action

Les effets neurologiques, comme la dépression du système nerveux central et la narcose, découlent, au moins

en partie, d'interactions réversibles entre le toluène (lui-même et non ses métabolites) et les composants membranaires (lipides et protéines) des cellules nerveuses cérébrales ; le prétraitement des rats par le phénobarbital augmente le métabolisme du toluène et raccourcit la durée de la narcose. Cette interaction, si elle est répétée, pourrait modifier l'activité de certains enzymes impliqués dans la synthèse et/ou la dégradation des neurotransmetteurs ; le taux de ces derniers à certains endroits du cerveau est responsable des effets neurologiques produits. La perte auditive est, elle aussi, liée à l'action du toluène lui-même : un prétraitement par le phénobarbital prévient cet effet alors qu'une co-exposition avec l'éthanol, qui inhibe le métabolisme du toluène, l'augmente [12b].

Effets génotoxiques [3, 7, 13]

Les tests de génotoxicité effectués avec le toluène donnent des résultats variables in vitro et négatifs in vivo.

In vitro, les résultats sont négatifs pour le test d'Ames sur S. typhimurium, pour les tests de réparation de l'ADN dans les bactéries, de conversion génique chez S. cerevisiæ, ou d'effets génotoxiques chez la drosophile. Dans les cellules en culture, il induit des cassures simple brin de l'ADN (hépatocytes de rat) mais pas de lésion ou de réparation de l'ADN (fibroblastes humains), il augmente le taux de mutation (cellules de lymphome de souris) mais pas le taux de transformation morphologique (embryon de hamster Syrien) ; en absence d'activateur métabolique, il ne provoque pas d'échanges entre chromatides sœurs ou d'aberrations chromosomiques (cellules ovariennes de hamster chinois ou lymphocytes humains).

In vivo, le toluène n'induit pas de modification significative dans les tests pour lesquels l'absence de contamination par le benzène a été mesurée (dommage cytogénétique de la moelle osseuse des rongeurs ou lésion de l'ADN dans les cellules sanguines, médullaires ou hépatiques de la souris). De plus, il n'est pas mutagène pour le sperme de souris (mesure d'anomalie induite dans la tête spermatique ou test de létalité dominante).

Administré simultanément au benzène, chez le rat et la souris par voie orale, intrapéritonéale ou sous-cutanée, il réduit le nombre d'échanges entre chromatides sœurs et la fréquence des micronoyaux induits par ce dernier.

Effets cancérogènes [3, 6, 13 à 15]

Le toluène n'est cancérogène ni chez le rat par inhalation, ni chez la souris par inhalation et par voie cutanée.

Le toluène n'est pas cancérogène chez le rat et la souris exposés par inhalation jusqu'à 1 200 ppm, 6,5 h/j, 5 j/sem, pendant 2 ans. Il provoque des lésions non néoplasiques de la cavité nasale ainsi qu'une néphropathie chez le rat et une hyperplasie de l'épithélium bronchique et des adénomes de l'hypophyse chez la souris. Par voie orale, chez le rat (gavage, 500 mg/kg/j, 4-5 j/sem, 2 ans), il induit une augmentation de néoplasmes lymphoréticulaires. Les résultats par voie cutanée chez la souris sont en général négatifs.

Le toluène est peu ou pas promoteur chez la souris après initiation par le 7,12-diméthylbenzanthracène ; il inhibe la cancérogenèse cutanée chez la souris, après initiation par le benzo[a]pyrène ou le 7,12-diméthylbenzanthracène et promotion par le phorbol-12-myristate-13-acétate.

Effets sur la reproduction [3, 6, 14]

Le toluène n'altère pas la fertilité du rat ou de la souris ; il est toxique pour le développement à des concentrations non toxiques pour les mères mais il n'est pas tératogène in vivo ou dans les tests pratiqués in vitro. L'UE l'a classé toxique pour la reproduction, catégorie 3, R 63.

Le toluène donne des résultats négatifs dans trois tests de tératogenèse *in vitro* (attachement cellulaire des cellules tumorales d'ovaire de souris, inhibition de la croissance cellulaire des cellules embryonnaires de mésenchyme palatal, inhibition de la synthèse de protéoglycanes dans les cellules murines de bourgeon embryonnaire de membre).

Il n'affecte pas la fertilité de la souris dans un test de létalité dominante, ni celle du rat dans une étude sur 2 générations (jusqu'à 2 000 ppm, 6 h/j, 7 j/sem, 80 jours avant accouplement, 15 jours d'accouplement, du 1er au 20e jour de gestation et du 5e au 21e jour de lactation). Il n'a pas d'effet sur la morphologie spermatique ou la cytologie vaginale du rat (1 250 ppm, 6,5 h/j, 5 j/sem, 15 semaines) ou de ses petits exposés in utero (1 200 ppm, 6 h/j, du 7e jour de gestation au 18e jour après la naissance [16]. Chez le rat mâle (2 000 ppm), le poids relatif et absolu de l'épididyme est diminué sans modification histologique et le comptage spermatique est réduit de 20 % sans affecter la mobilité. À plus forte concentration (6 000 ppm) le comptage, la mobilité et la qualité spermatique dans l'épididyme sont réduits sans modification de poids des testicules ou de la spermatogenèse testiculaire. Il n'y a pas de modification du taux des hormones après un mois d'exposition à cette concentration [17]. La NOAEL pour la fertilité est de 600 ppm.

Le toluène traverse la barrière placentaire et a été mesuré dans divers tissus fœtaux, avec une distribution qui est fonction de l'âge gestationnel. Administré par inhalation (100 à 2 000 ppm, 6 à 24 h/j), il produit des effets semblables chez le rat et la souris : toxicité pour le développement en absence de toxicité maternelle, baisse du poids fœtal et du poids à la naissance, retard de développement postnatal et neurotoxicité mise en évidence par des effets sur le comportement (augmentation de l'activité spontanée et affaiblissement des fonctions cognitives), mais pas de malformation. Le toluène n'est pas toxique lors de l'exposition par le lait maternel. La NOAEL pour le développement est de 600 ppm (2 250 mg/m³) pour le rat et 400 ppm (1 500 mg/m³) pour la souris [18].

Toxicité sur l'homme [13, 19, 20]

Toxicité aiguë

La toxicité aiguë du toluène est commune à celle des hydrocarbures pétroliers liquides distillant en dessous de 300 °C.

L'ingestion de toluène entraîne :
– des troubles digestifs : douleurs abdominales, nausées puis vomissements suivis de diarrhées ;
– une dépression du système nerveux central : syndrome ébrieux puis troubles de conscience ;
– une pneumopathie d'inhalation dont les premiers signes sont radiologiques : dans les 8 heures suivant l'ingestion, apparaissent des opacités floconneuses avec bronchogramme aérien, le plus souvent localisées aux lobes moyen et inférieur droits ; les signes cliniques

sont plus tardifs : toux, dyspnée, fièvre régressant en 2 ou 3 jours en l'absence de surinfection. Des arrêts respiratoires ont été décrits.

Les connaissances relatives à l'intoxication par voie pulmonaire résultent principalement des observations rapportées après des intoxications aiguës et des études menées chez le volontaire sain.

Les effets essentiels du toluène s'exercent sur le système neurologique central. En principe, ils sont réversibles. Une exposition accidentelle à plus de 10000 ppm pendant quelques minutes est responsable initialement d'euphorie et d'hallucination, puis de troubles de la conscience et de coma.

Chez des sujets volontaires jeunes, l'inhalation de 100 ppm pendant une période de 8 heures entraîne des troubles modérés à type de fatigue parfois accompagnés de céphalées, de vertiges et d'un endormissement.

Il s'y ajoute à 200 ppm une faiblesse musculaire, des paresthésies et quelques altérations des fonctions cognitives ; à 300 ppm, une insomnie dans la nuit qui succède à l'exposition ; à 400 ppm, une confusion mentale et des troubles de coordination.

À 500 ppm, apparaissent des nausées ; à 600 ppm on observe une sensation de vertiges, une démarche chancelante.

D'après certains auteurs, une exposition à 40 ppm pendant 5 à 6 heures n'entraînerait aucun signe d'intoxication.

L'altération des fonctions psychomotrices dépend de la concentration et de la durée d'exposition. Lors d'une exposition à 100 ppm pendant 20 minutes, le temps de réaction simple n'est pas modifié ; il est augmenté pour une exposition à 300 ppm pendant la même durée et s'élève davantage lors d'une exposition pendant 3 à 7 heures à des concentrations supérieures ou égales à 200 ppm. Ces chiffres résultent d'études sur des groupes d'individus jeunes et en bonne santé. Les signes se majorent en cas d'exercice physique et il n'y a pas d'accoutumance à l'exposition au toluène vis-à-vis d'une intoxication aiguë en cas d'exposition chronique. Les conséquences de ces expositions aiguës au toluène sur l'activité électroencéphalographique sont diversement appréciées selon les études ; quand des altérations existent, elles sont toujours mineures. Des troubles de la mémoire et des changements de la personnalité peuvent être observés.

Une irritation oculaire et des voies aériennes supérieures apparaît pour des expositions à des concentrations de 100 à 400 ppm pendant 6 à 7 heures, accompagnée d'une hypersécrétion lacrymale.

Des modifications cardiovasculaires ont été rapportées après une exposition à 200 ppm pendant 7 heures : diminution de la fréquence cardiaque et de la pression diastolique. Dans certains cas, une augmentation de la fréquence cardiaque et une arythmie peuvent être constatées.

La toxicité hépato-rénale est décrite principalement chez les toxicomanes « sniffeurs » avec acidose métabolique et atteinte tubulaire rénale.

Le toluène est un solvant des lipides cutanés et les projections peuvent entraîner des dermatoses d'irritation. Aucune manifestation d'origine immuno-allergique n'a été signalée.

La projection oculaire de toluène liquide est responsable d'irritation conjonctivale voire d'atteinte cornéenne, réversibles en 48 heures.

Toxicité chronique

La voie respiratoire est la voie usuelle d'intoxication professionnelle. De façon générale, la toxicité à terme est modérée. La morbidité chez les personnes exposées pendant 10 à 20 ans à des concentrations de l'ordre de 20 à 200 ppm n'est pas corrélée à l'exposition. Le toluène n'entraîne en général pas d'effet spécifique qui le distingue des autres solvants.

Le syndrome psycho-organique est l'effet toxique chronique majeur du toluène ; les stades les plus avancés sont irréversibles. Il associe des troubles de la mémoire, de la concentration, de la personnalité, une insomnie, une diminution des performances intellectuelles sans troubles objectifs ni altération de l'électroencéphalogramme. Il a été décrit lors de l'exposition au toluène associé à d'autres solvants ; il l'a été également chez des typographes et des imprimeurs essentiellement exposés au toluène (300 à 450 ppm) pendant de nombreuses années : la fréquence serait alors de 20 à 40 %. Cependant, ces troubles ont été aussi rapportés pour des expositions plus faibles (100 à 200 ppm). Leur incidence augmente avec le niveau d'exposition, mais il n'existe pas d'évaluation statistique permettant d'établir une relation dose-réponse ; de même, la concentration sans effet n'a pas été déterminée.

Des auteurs ont rapporté une perte de l'audition favorisée par exposition conjointe au bruit.

Il n'existe pas d'étude épidémiologique établissant une neurotoxicité périphérique du toluène employé seul. Les polyneuropathies décrites semblent être en rapport avec l'utilisation concomitante de n-hexane.

Les dépressions médullaires et leucémies rapportées lors d'expositions au toluène avant 1970 étaient dues en réalité à la présence de benzène à titre d'impureté. Depuis, de nombreuses études ont démontré que le toluène n'était pas responsable de ces effets. Les seules anomalies hématologiques observées ont été des modifications morphologiques leucocytaires de signification inconnue et des variations des concentrations d'enzymes leucocytaires et lymphocytaires pour des expositions professionnelles supérieures à 50 ppm.

La fréquence accrue d'hépatomégalies, constatée dans une étude chez des travailleurs exposés au toluène, n'a pas été confirmée par les travaux ultérieurs. Par ailleurs, certains auteurs rapportent une augmentation de fréquence des élévations des transaminases et des γ-GT parmi des groupes de sujets travaillant dans l'industrie du caoutchouc et dans l'imprimerie ; cependant, la responsabilité unique du toluène est discutable en raison de l'exposition concomitante à divers produits chimiques. Par contre, d'autres études récentes portant sur la surveillance de groupes de salariés exposés au toluène seul (parfois comparés à des sujets non exposés) n'ont pas montré d'élévation anormale des transaminases et des γ-GT, même lorsqu'il existait des troubles cliniques attribuables à l'exposition au toluène. Une autre étude prenant en compte les autres facteurs de risque hépatique ne montre pas d'action hépatotoxique du toluène, il n'augmente pas l'hépatotoxicité de l'éthanol.

Une atteinte tubulaire peut être constatée avec une acidose.

Le toluène est responsable de dermatoses d'irritation par action dégraissante et desséchante sur la peau en contact. Il n'entraîne pas de sensibilisation immuno-allergique.

Effets mutagènes

Les tests de mutagénicité réalisés sur des travailleurs exposés sont généralement négatifs. Plusieurs études ne montrent pas de différence significative de la fréquence des échanges de chromatides sœurs ou des aberrations chromosomiques dans les lymphocytes circulants entre les travailleurs exposés et des sujets non exposés. Seules deux études révèlent une augmentation de la fréquence des échanges de chromatides sœurs et des cassures chromosomiques chez des sujets exposés au toluène depuis plusieurs années à des concentrations de l'ordre de 200 à 300 ppm. Il semblerait que les effets synergiques du tabagisme n'aient pas été pris en considération dans l'interprétation des résultats.

Effets cancérogènes

Les preuves de cancérogénicité chez l'homme sont insuffisantes. Le toluène a été classé dans le groupe 3 par le CIRC [13].

Effets sur la reproduction

Le toluène a été classé comme produit pouvant avoir un risque possible sur la fonction de reproduction. Des anomalies de taux hormonaux sont constatées mais des biais méthodologiques existent et toutes les études ne concluent pas de façon identique. Il n'y a pas d'études adéquates sur une baisse significative du taux de spermatozoïdes.

Dans une étude, le toluène entraînerait par contre un risque de fausse couche tardive pour des niveaux d'exposition inférieurs à 100 ppm en cas d'exposition précoce au cours de la grossesse. Une co-exposition à d'autres solvants n'est cependant pas exclue.

En cas d'exposition chronique maternelle, il peut être constaté un retard de croissance intra-utérine. Un syndrome ressemblant à celui décrit dans le cas de l'alcoolisme fœtal avec présence de malformations (oreilles, cœur, face, reins et membres) plus ou moins marquées, un retard de croissance et des troubles neuro-comportementaux (déficit de l'attention, hyperactivité, acquisition retardée de la parole) est également observé, chez des enfants de mères toxicomanes. Des anomalies rénales spontanément résolutives sont également notées dans le même contexte.

RÉGLEMENTATION

Rappel : les textes cités se rapportent essentiellement à la **prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale**. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Règles générales de prévention des risques chimiques
- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au *JO*).

2. Aération et assainissement des locaux
- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Prévention des incendies et des explosions
- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.
- Articles R. 232-12-23 à R. 232-12-29 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*JO* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle
- Article R. 231-58 du Code du travail : décret n° 2007-1539 du 26 octobre 2007 fixant des VLEP contraignantes (*JO* du 28 octobre 2007).
- Directive 2006/15/CE de la Commission du 7 février 2006 (*JOCE* du 9 février 2006).

5. Maladies de caractère professionnel
- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6. Maladies professionnelles
- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableaux n°s 4bis et 84.

7. Surveillance médicale renforcée
- Arrêté du 11 juillet 1977 (*JO* du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au *JO*).

8. Classification et étiquetage

a) du toluène ***pur*** :
- Arrêté du 4 août 2005 (*JO* du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :
  Facilement inflammable, R 11
  Toxique pour la reproduction cat. 3, R 63
  Nocif, R 48/20 – R 65
  Irritant, R 38
  R 67
  Note : Dans la 30e ATP de la directive 67/548/CEE, votée le 16 février 2007, en cours de publication au *JOCE*, le conseil de prudence S 46 a été supprimé. Cette modification est prise en compte sur l'étiquette présentée dans ce document.
  SGH : le règlement européen qui introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage, le SGH ou GHS, devrait être adopté en 2008. Les classifications et étiquetages du toluène harmonisés selon les deux systèmes (directive 67/548/CE et règlement) figureront dans l'annexe VI du règlement.

b) des ***préparations*** contenant du toluène :
- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (*JO* du 18 novembre 2004).

9. Entreprises extérieures
- Arrêté du 19 mars 1993 (*JO* du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de la population

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
  - étiquetage (cf. 8).
- **Limitation d'emploi :** décret n° 2007-33 du 8 janvier 2007 : interdiction de mise sur le marché, à destination de la vente au public, des adhésifs et des peintures par pulvérisation renfermant 0,1 % ou plus de toluène (% en masse).

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :
- n° 1430, liquides inflammables (définition).
- n° 1431, liquides inflammables (fabrication industrielle).
- n° 1432, liquides inflammables (stockage en réservoirs manufacturés).
- n° 1433, liquides inflammables (installations de mélange ou d'emploi).
- n° 1434, liquides inflammables (installations de remplissage ou de distribution).

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)
- ADR, RID, ADNR : Toluène
  n° ONU : 1294
  Classe : 3
  Groupe d'emballage : II

2. Transport par air
- IATA

3. Transport par mer
- IMDG

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

Stockage

■ Stocker le toluène dans des locaux spéciaux, frais et bien ventilés, à l'abri des rayonnements solaires et de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants.
Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

■ Interdire de fumer.

■ Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

■ Mettre le matériel notamment le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.

■ Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le toluène. En outre :

■ Instruire le personnel des dangers présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

■ Entreposer dans les ateliers des quantités de produit ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

■ Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée ; leur choix dépend des conditions de travail. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type A. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.

■ Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en toluène.

■ Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : vêtements de travail, gants imperméables [par exemple en polyalcool vinylique (PVAL), en Viton® ; certaines matières telles que le caoutchouc naturel, le polychloroprène sont à éviter [31]] et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du toluène sans prendre les précautions d'usage [32].

■ Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le toluène.

■ En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer immédiatement le produit après l'avoir recouvert de matériau absorbant inerte (sable, terre). Laver ensuite à grande eau la surface ayant été souillée.
Si le déversement est important, supprimer toute source potentielle d'ignition, aérer la zone, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié.

■ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation (incinération contrôlée, par exemple).

II. Au point de vue médical

■ À l'embauchage et aux examens périodiques, l'examen clinique comportera entre autres, un examen cutanéo-muqueux et une recherche de signes évoquant un syndrome psycho-organique débutant. Pour cela des examens adaptés peuvent être pratiqués (tests psychotechniques, potentiels évoqués).
On avertira les femmes désirant procréer du risque éventuel. Les femmes enceintes doivent être protégées du risque d'exposition au toluène [30].

Surveillance biologique de l'exposition [20]
Le dosage de l'o-crésol urinaire en fin de poste est le reflet de l'exposition du jour même. Plus spécifique que le dosage de l'acide hippurique, il présente une bonne sensibilité aux environs de 50 ppm et permet de confirmer l'exposition en cas de doute. La valeur-guide de l'ACGIH (BEI) est de 0,5 mg/l en fin de poste.

Le dosage du toluène sanguin, prélèvement réalisé immédiatement en fin de poste, est spécifique de l'exposition au toluène. La valeur-guide française (VGF) est de 1 mg/l en fin de poste (même valeur pour le BAT allemand) ; l'ACGIH propose un BEI de 0,05 mg/l avant le dernier poste de la semaine.

Le dosage de l'acide hippurique urinaire (urines recueillies les 4 dernières heures du poste de travail) peut être utile pour apprécier l'exposition du jour même et de la veille. Cet indicateur n'est pas suffisamment sensible pour des expositions inférieures à la VME. La VGF est de 2,5 g/g. créatinine ; elle n'a pas été modifiée depuis 1997 alors que la VME était de 100 ppm (50 ppm en 2007) ; le BEI de l'ACGIH de 1,6 g/g. créatinine a été établi lorsque la TLV-TWA était de 50 ppm (20 ppm en 2007). Cet indicateur n'est pas fiable à l'échelle de l'individu (faible spécificité, variations individuelles du métabolisme).

Conduite à tenir en cas d'exposition aiguë

■ Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional ou de services de secours médicalisés d'urgence.

■ En cas de contact cutané, retirer les vêtements souillés et laver la peau à grande eau pendant quinze minutes. Les vêtements ne seront réutilisés qu'après décontamination. Si une irritation apparaît ou si la contamination est étendue ou prolongée, une consultation médicale s'imposera.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau, les paupières bien écartées, pendant 10 à 15 minutes. Une consultation ophtalmologique sera indispensable s'il apparaît une douleur, une rougeur oculaire ou une gêne visuelle.

■ En cas d'inhalation massive, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires.

■ En cas d'ingestion, ne pas provoquer de vomissements et ne pas faire ingérer de lait ou de matières grasses ; on pourra faire absorber du charbon médical activé si le sujet est parfaitement conscient.

■ Dans les deux derniers cas, si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité ; en cas d'arrêt respiratoire, commencer les manœuvres de respiration assistée ; même si l'état initial est satisfaisant, transférer, si nécessaire par ambulance médicalisée, en milieu hospitalier, où pourra être effectuée une radiographie du thorax. Une surveillance de l'état de conscience, des fonctions cardiovasculaires, pulmonaires et hépato-rénales, ainsi qu'un traitement symptomatique en milieu de soins intensifs, peuvent s'avérer nécessaires.

BIBLIOGRAPHIE

1. European Union Risk Assessment Report. Vol. 30, 2003. Consultable sur le site http://ecb.jrc.it/.

2. Kirk-othmer – Encyclopaedia of chemical technology, vol. 24. New York : John Wiley & sons ; 1997 : 350-389.

3. ATSDR Toxicological Profile for Toluene. Consultable sur le site http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp56.html.

4. Chemical summary for toluene prepared by Office of Pollution Prevention and Toxics. US : Environmental Protection Agency (EPA) ; 1994. Consultable sur le site http://www.epa.gov/opptintr/chemfact.

5. NIOSH criteria documents. Criteria for a recommended standard : occupational exposure to toluene. DHHS (NIOSH), Publication n° 73-11023 ; 1973. Consultable sur le site http://www.cdc.gov/niosh/73-11023.html.

6. Toxicity summary for toluene. Toxicity profiles, Risk Assessment Information System ; 1994. Consultable sur le site http://risk.lsd.ornl.gov/tox/rap_toxp.shtml.

7. IRIS summary for toluene. EPA ; 2001. Consultable sur le site http://www.epa.gov/iris/subst/0118.htm.

8. Guillot J-P et al. – a.- Evaluation of the cutaneous-irritation potential of 56 compounds. *Food and Chemical Toxicology*, 1982 ; 20 : 563-572.
b.- Evaluation of the ocular-irritation potential of 56 compounds. *Food and Chemical Toxicology*, 1982 ; 20 : 573-582.

9. Sugai S, Murata K, Kitagaki T, Tomita I – Studies on eye irritation caused by chemicals in rabbits. – 1. A quantitative structure-activity relationships approach to primary eye irritation of chemicals in rabbits. *Journal of Toxicological Sciences*, 1990 ; 15 : 245-262.

10. De Ceaurriz JC, Micillino JC, Bonnet P, Guenier JP – Sensory irritation caused by various industrial airborne chemicals. *Toxicology Letters*, 1981 ; 9 : 137-143.

11. Nielsen GD, Alarie Y – Sensory irritation, pulmonary irritation, and respiratory stimulation by airborne benzene and alkylbenzenes : prediction of safe industrial exposure levels and correlation with their thermodynamic properties. Toxicology and Applied Pharmacology, 1982 ; 65 : 459-477.

12. Campo P et al. – a.- Toluene-induced hearing loss : A mid-frequency location of the cochlear lesions. *Neurotoxicology and Teratology*, 1997 ; 19 : 129-40.
b.- Combined effects of simultaneous exposure to toluene and ethanol on auditory function in rats. *Neurotoxicology and Teratology*, 1998 ; 20 : 321-332.

13. Toluene. In : IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon : IARC, 1999 ; 71 (2) ; 829-864.

14. Toluene. In : Environmental Health Criteria 52. Genève ; World Health Organization (OMS) ; 1985 : 146 p.

BIBLIOGRAPHIE

15. Toxicology and carcinogenesis studies of toluene (Cas n° 108-88-3) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Inhalation Studies). *Toxicity Review* TR-371, NTP; 1990. Consultable sur le site http://ntp-server.niehs.nih.giov/htdocs/LT-studies/ tr371.html.

16. Dalgaard M et al. – Developmental toxicity of toluene in male rats: effects on semen quality, testis morphology, and apoptotic neurodegeneration. *Archives of Toxicology*, 2001; 75 (2): 103-109.

17. Ono A et al. – Toluene inhalation induced epididymal sperm dysfunction in rats. *Toxicology*, 1999, 139 (3): 193-205.

18. Wilkins-Haug L – Teratogen update: toluene. *Teratology*, 1997; 55: 145-151.

19. Lauwerys RR – Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 4e éd. Paris: Masson; 1999.

20. Base de données BIOTOX. INRS. Consultable sur le site http://www.inrs.fr/biotox.

21. Norme NF X43-267. Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Paris: AFNOR; juillet 2004.

22. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 012 (Hydrocarbures aromatiques), 2004. Consultable sur le site http://www.inrs.fr.

23. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 055 (Mélange de vapeurs d'hydrocarbures en C6 à C12), 2004. Consultable sur le site http://www.inrs.fr.

24. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche C (Prélèvement passif sur badge Gabie®), 2001. Consultable sur le site http://www.inrs.fr.

25. BIA 7732- Kohlenwasserstoffe, aromatisch. BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Erich Schmidt Verlag; 2005.

26. OSHA Sampling and analytical methods. Méthode 111, Toluene, avril 1998. Consultable sur le site http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods.

27. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4e éd. Cincinnati, Ohio; 2003. Méthode 1501- Hydrocarbons, Aromatic. Consultable sur le site http://www.cdc.gov/niosh/nmam.

28. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4e éd. Méthode 4000-Toluene (diffusive sampler). Cincinnati, Ohio; 1994. Consultable sur le site http://www.cdc.gov/niosh/nmam.

29. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 101 (Benzène, Toluène Xylène sur tubes à désorption thermique), 2007. À paraître sur le site http://www.inrs.fr.

30. Toluène. DEMETER. Documents pour l'évaluation médicale des produits toxiques vis-à-vis de la reproduction. cédérom 29. Paris: INRS; 2006.

31. Forsberg K, Mansdorf SZ – Quick selection guide to chemical protective clothing. New York: John Wiley & sons, 4e éd.; 2002.

32. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.

Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr

 Édition 2008 - 500 ex. - ISBN 978-2-7389-1492-7

Fiches internationales de sécurité chimique

TOLUENE

ICSC: 0078

TOLUENE
Méthylbenzène
$C_6H_5CH_3/C_7H_8$
Masse moléculaire : 92.1

N° CAS : 108-88-3
N° RTECS : XS5250000
N° ICSC : 0078
N° ONU : 1294
N° CE : 601-021-00-3

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Très inflammable.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer.	Poudre, AFFF, mousse, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Les mélanges air/vapeur sont explosifs.	Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions. Eviter l'accumulation de charges électrostatiques (par mise à la terre, par exemple). NE PAS employer d'air comprimé pour remplir, vider ou manipuler.	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		OBSERVER UNE HYGIENE STRICTE! EVITER L'EXPOSITION DES FEMMES (ENCEINTES)!	
• **INHALATION**	Vertiges. Somnolence. Maux de tête. Nausées. Perte de conscience.	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Respiration artificielle si nécessaire. Consulter un médecin.
• **PEAU**	Peau sèche. Rougeur.	Gants de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer et laver la peau abondamment à l'eau et au savon. Consulter un médecin.
• **YEUX**	Rougeur. Douleur.	Lunettes à coques, ou écran facial.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• **INGESTION**	Douleurs abdominales. Sensation de brûlure. (Suite, voir Inhalation).	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. Donner à boire une suspension, dans l'eau, de charbon actif. NE PAS faire vomir. Consulter un médecin.

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE

Recueillir le liquide répandu dans des récipients hermétiques. Absorber le liquide restant avec du sable ou avec un absorbant inerte et emporter en lieu sûr. NE PAS rejeter à l'égout. (protection individuelle spéciale: appareil de protection respiratoire autonome).	A l'épreuve du feu. Séparer des oxydants forts.	Symbole F Symbole Xn R: 11-20 S: (2-)16-25-29-33 Classe de danger ONU: 3 Classe d'emballage ONU: II

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS

ICSC: 0078

Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1993

Fiches internationales de sécurité chimique

TOLUENE

ICSC: 0078

DONNEES IMPORTANTES	**ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:** LIQUIDE INCOLORE , D'ODEUR CARACTERISTIQUE. **DANGERS PHYSIQUES:** La vapeur est plus lourde que l'air et peut se propager au niveau du sol; inflammation à distance possible. Des charges électrostatiques peuvent se former à la suite de mouvement, d'agitation, etc. **DANGERS CHIMIQUES:** Réagit violemment avec les oxydants forts en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. **LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP):** TLV: 50 ppm; 188 mg/m^3 (TWA) (peau) (ACGIH 1997)	**VOIES D'EXPOSITION:** La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation, à travers la peau et par ingestion. **RISQUE D'INHALATION:** Une contamination dangereuse de l'air est rapidement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C. **EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:** La substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires. L'exposition peut provoquer une dépression du système nerveux central. L'exposition à des concentrations élevées peut entraîner des troubles du rythme cardiaque, une perte de conscience et la mort. **EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:** Un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central , entraînant une diminution de la faculté d'apprentissage et des troubles psychologiques. Les tests chez l'animal montrent que cette substance peut entraîner des effets toxiques sur la reproduction chez l'homme.
PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition : 111°C Point de fusion : -95°C Densité relative (eau = 1) : 0.87 Solubilité dans l'eau : nulle Tension de vapeur à 20°C : 2.9 kPa Densité de vapeur relative (air = 1) : 3.2	Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.06 Point d'éclair : 4°C c.f. Température d'auto-inflammation : 480°C Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 1.1-7.1 Coefficient de partage octanol/eau tel que log Poe : 2.69
DONNEES ENVIRONNEMENTALES		

NOTES

Suivant le niveau de l'exposition, une surveillance médicale périodique est recommandée.

Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-31

Code NFPA: H 2; F 3; R 0.

AUTRES INFORMATIONS	

ICSC: 0078 **TOLUENE**

© PISSC, CEC, 1993

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:	La CE de même que le PISSC ou toute presonne agissant au nom de la CE ou du PISSC ne sauraient être tenues pour responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de ces informations. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays. Traduction autorisée de l'International Chemical Safety Card (ICSC), publié par l'UNEP/ILO/WHO dans le cadre de la coopération entre le PISSC et la CE. Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques - Commission Européenne, 1993.

ANNEXE G

Chlorobenzène : fiches INRS et ICSC

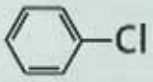
(14 pages)

édition 2009 (*)

FICHE TOXICOLOGIQUE **FT 23**

Chlorobenzène

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS



C_6H_5Cl

Numéro CAS
108-90-7

Numéro CE (EINECS)
203-628-5

Numéro Index
602-033-00-1

Synonyme
Monochlorobenzène

CARACTÉRISTIQUES

Utilisations

- Intermédiaire de synthèse organique, notamment pour la fabrication de colorants et de pesticides.
- Solvant et dégraissant.

Propriétés physiques [1 à 8]

Le chlorobenzène se présente sous la forme d'un liquide incolore, volatil, d'odeur agréable rappelant celle des amandes et détectable dès 0,2 ppm.

Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,05 g dans 100 g d'eau à 20 °C) et forme un azéotrope qui bout à 90 °C et contient 28,4 % d'eau. Il est miscible à de nombreux solvants organiques, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.

Xn - Nocif

N - Dangereux pour l'environnement

CHLOROBENZÈNE

R 10 – Inflammable.

R 20 – Nocif par inhalation.

R 51/53 – Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

S 24/25 – Éviter le contact avec la peau et les yeux.

S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

203-628-5 – Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE et l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

CHLOROBENZÈNE

ATTENTION

H 226 – Liquide et vapeurs inflammables.

H 332 – Nocif par inhalation.

H 411 – Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

203-628-5

Selon le règlement CE n° 1272/2008 intégrant les critères du SGH.

(*) Mise à jour partielle de l'édition 2008.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	112,6
Point de fusion	– 45,2 °C
Point d'ébullition	132 °C
Densité (D²⁰₄)	1,07
Densité de vapeur (air = 1)	3,9
Indice d'évaporation (acétate de n-butyle = 1)	1
Pressions de vapeur	1,17 kPa à 20 °C 5,6 kPa à 50 °C 39 kPa à 100 °C
Point d'éclair (en coupelle fermée)	28 °C
Température d'auto-inflammation	638 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) : *limite inférieure* *limite supérieure*	 1,3 % 9,6 %
Coefficient de partage octanol/eau ; log Pow	2,18-2,84

À 25 °C et 101,3 kPa, 1ppm = 4,62 mg/m³.

Propriétés chimiques [1 à 6]

Dans les conditions normales d'emploi, le chlorobenzène est un composé relativement stable. Il ne se décompose qu'à température assez élevée avec formation de produits toxiques (chlorure d'hydrogène, dichlorure de carbonyle, monoxyde de carbone).

Il réagit facilement avec l'acide sulfurique concentré chaud en donnant de l'acide p-chlorobenzène sulfonique ; avec l'acide nitrique, il se forme des chloronitrobenzènes.

Le chlorobenzène n'attaque pas les métaux usuels. Toutefois, en présence d'humidité et sous l'action de la chaleur, la formation de chlorure d'hydrogène peut entraîner une corrosion des surfaces métalliques.

Le chlorobenzène peut réagir vivement avec les oxydants, les métaux alcalins ou alcalino-terreux et les métaux pulvérulents.

Récipients de stockage

Le stockage s'effectue habituellement dans des fûts en acier ou des citernes en acier inoxydable.

Le verre est utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les récipients doivent être protégés par une enveloppe plus résistante convenablement ajustée.

L'aluminium et ses alliages ne sont pas recommandés. Par ailleurs, le chlorobenzène dissout certains caoutchoucs ou matières plastiques.

Valeurs limites d'exposition professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle réglementaires contraignantes dans l'air des locaux de travail ont été établies en France pour le chlorobenzène (art. R. 4412-149 du Code du travail) (voir tableau ci-après).

VLEP / PAYS	Moyenne pondérée sur 8 heures		Court terme	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
France (VLEP contraignante)	5	23	15	70
Union européenne	5	23	15	70
États-Unis (ACGIH)	10			
Allemagne (Valeurs MAK)	10	47		

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Prélèvement par pompage de l'air au travers d'un tube rempli de charbon actif. Désorption au sulfure de carbone. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [31 à 34].
- Plusieurs badges sont proposés pour la réalisation de prélèvements par diffusion : TraceAir®, ChemDisk II et ACS.
- Utilisation possible d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques : Chlorobenzène n° 126 et 126L (Gastec) ou Chlorobenzène 5/a (Draëger).

INCENDIE – EXPLOSION

Le chlorobenzène est un liquide inflammable (point d'éclair en coupelle fermée = 28 °C), dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les mousses spéciales pour liquides polaires et les poudres chimiques. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu.

En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion du chlorobenzène, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes et isolants.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

Toxicocinétique – Métabolisme

[10, 12, 16, 22 à 25]

Le chlorobenzène est rapidement absorbé par voie pulmonaire, de façon moindre par voie digestive. L'absorption gastro-intestinale est augmentée en présence de matières grasses. L'absorption percutanée est négligeable.

Le produit se concentre dans le foie, les reins, les poumons et surtout le tissu adipeux.

Il est rapidement métabolisé selon plusieurs voies, qui toutes passent par la formation d'un époxyde intermédiaire réactif, le 4-chlorobenzène-1,2-époxyde. Cet époxyde aboutira par conjugaison au glutathion (princi-

pale voie métabolique chez l'animal) à la formation de l'acide 4-chlorophénylmercapturique ; par oxydation (voie prédominante chez l'homme), au 4-chlorocatéchol, aux chlorophénols et à leurs dérivés sulfo- et glucuro-conjugués.

Le métabolisme du chlorobenzène est dépendant du système microsomal hépatique et pour certains auteurs plus particulièrement du cytochrome P450. Les inducteurs enzymatiques tel le phénobarbital augmentent la toxicité du produit, tandis que les inhibiteurs entraînent des effets inverses. Le chlorobenzène n'est pas lui-même un inducteur enzymatique.

Une faible proportion du chlorobenzène est éliminée sous forme inchangée dans l'air expiré, dans les urines et les fèces. Il ne s'accumule pas dans l'organisme. Tous les métabolites sont éliminés par voie urinaire.

Chez le lapin, après administration orale de chlorobenzène (500 mg/kg, 2 fois/j, 4 j), environ 27 % de la dose sont exhalés sous forme inchangée, 25 % sont excrétés dans les urines sous forme glucuroconjuguée, 27 % sous forme sulfoconjuguée et 20 % sous forme d'acide mercapturique.

Chez l'homme, le 4-chlorocatéchol et le 4-chlorophénol, libre et conjugué, sont les principaux métabolites urinaires et représentent environ 90 % des produits excrétés dans les urines. Chez des volontaires sains exposés pendant 7 h à des concentrations allant de 10 à 65 ppm, 42,7 % du chlorobenzène absorbé sont éliminés dans les urines sous forme de 4-chlorocatéchol, 13,2 % sous forme de 4-chlorophénol et 24 % sous forme de chlorophénols.

Chez l'homme, le 4-chlorocatéchol et le 4-chlorophénol apparaissent dans les urines rapidement après le début de l'exposition, avec un pic d'élimination atteint à la fin de l'exposition (vers la 8e heure). L'élimination urinaire est biphasique : les demi-vies du 4-chlorocatéchol sont de 2,2 h et de 17,3 h pour chaque phase respectivement, celles du 4-chlorophénol sont de 3 h et de 12,2 h. L'excrétion du 4-chlorocatéchol est environ 3 fois plus importante que celle du 4-chlorophénol.

Le dosage du 4-chlorocatéchol total et du 4-chlorophénol total dans les urines de fin de poste de travail est un bon indice biologique de l'exposition récente au chlorobenzène. Ce dosage est donc recommandé pour la surveillance biologique des sujets exposés. Ces 2 métabolites n'existent pas chez des sujets non exposés ; par contre, ils peuvent être présents dans les urines de sujets exposés au dichlorobenzène, au 4-chlorophénol ou aux crésols.

Une bonne corrélation existe entre l'intensité de l'exposition au chlorobenzène et la quantité de 4-chlorocatéchol total et de 4-chlorophénol total excrétée dans les urines. À des concentrations inférieures à 75 ppm (350 mg/m³), la relation est linéaire. Pour une exposition à 50 ppm (230 mg/m³) pendant 2 h, en l'absence de tout contact cutané, l'élimination urinaire sur des urines recueillies en fin de poste de travail est de 9 mg/g de créatinine pour le 4-chlorophénol et de 33 mg/g de créatinine pour le 4-chlorocatéchol.

Les dosages du chlorobenzène dans le sang veineux et dans l'air expiré ont également été proposés pour la surveillance biologique des sujets exposés. Leur réalisation pratique est cependant délicate. Le taux de chlorobenzène sanguin est bien corrélé à l'intensité de l'exposition.

Surveillance biologique de l'exposition [9]

Le dosage dans les urines en fin de poste et fin de semaine de travail du 4-chlorophénol total et du 4-chlorocatéchol total sont le reflet de l'exposition récente au chlorobenzène. Des valeurs-guides existent pour ces paramètres (voir § Recommandations – II).

Mécanisme d'action toxique [10]

Le mécanisme d'action du chlorobenzène est très probablement lié, d'après les études chez le rat et la souris, à la formation d'un époxyde intermédiaire réactif responsable de liaisons irréversibles aux macromolécules des cellules hépatiques, rénales et pulmonaires. La détoxification passerait par l'action du glutathion, toute déplétion cellulaire en glutathion entraînant une augmentation de la formation des liaisons aux macromolécules ; à l'inverse, l'adjonction d'un inhibiteur du système microsomal diminue le nombre de liaisons aux macromolécules.

Une étude chez la souris par administration intraveineuse de chlorobenzène retrouve la formation de liaisons entre les macromolécules des cellules épithéliales bronchiques et les métabolites du chlorobenzène.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë [10 à 14]

La DL50 par voie orale est de 2 910 mg/kg chez le rat, de 2 830 mg/kg chez le lapin et de 1 440 mg/kg chez la souris.

La CL50 par inhalation est de 210 ppm (980 mg/m³) chez le rat et de 590 ppm (2 750 mg/m³) chez le lapin pour une exposition de 6 h.

La DL50 par voie cutanée est de 7 000 mg/kg chez le rat.

Le chlorobenzène est un dépresseur du système nerveux central. À dose toxique, il est responsable d'atteintes hépatiques et rénales. Il n'exerce qu'une faible toxicité systémique par voie cutanée. C'est un irritant modéré pour la peau et les muqueuses oculaires.

L'injection sous-cutanée de 4 000 à 5 000 mg/kg chez le rat entraîne une hyperexcitabilité, une dépression du système nerveux central puis la mort des animaux ; il est aussi constaté une nécrose hépatique et rénale.

Plusieurs études chez le chat retrouvent des signes d'irritation oculaire et des voies aériennes supérieures, associés à des troubles neurologiques à type de narcose dès 1 200 ppm (5 600 mg/m³), à une agitation, une instabilité, des tremblements, des convulsions et des myoclonies dès 2 400 ppm (11 180 mg/m³) pendant 1 à 7 h, et à la mort des animaux vers 3 700 ppm (17 240 mg/m³) pendant 7 h.

Des signes d'irritation des muqueuses (larmoiement, hypersalivation), des signes neurologiques à type d'agitation, de prostration, d'ataxie, de troubles sensitivomoteurs des membres inférieurs ainsi qu'une dyspnée ont été observés chez des souris, rats et cochons d'Inde après administration orale de chlorobenzène. L'autopsie des animaux a montré un œdème cérébral, une nécrose hépatique centrolobulaire et une nécrose des tubes contournés proximaux rénaux et des muqueuses bronchiques et gastriques.

L'injection par voie intrapéritonéale de 7,6 à 29,4 mmol/kg chez le rat mâle entraîne une nécrose hépatocytaire et

tubulaire rénale, une déplétion du glutathion et du cytochrome P450 microsomal ainsi qu'une élévation des transaminases et de la bromosulfophtaléine.

Toxicité subaiguë, toxicité chronique
[3, 10 à 12, 15 à 17]

Chez le chien, par voie orale (27,25 à 272,5 mg/kg/j, 5 j/sem, 13 sem), aucun effet n'est observé à la plus faible dose ; la plus forte dose induit une perte de poids corporel, des anomalies hématologiques variées à type d'augmentation des formes jeunes leucocytaires, des modifications du bilan biologique (élévation des phosphatases alcalines, de la bilirubine, des transaminases et du cholestérol, baisse de la glycémie), des modifications hépatiques rénales, du tissu hématopoïétique et de la muqueuse gastrique et dans 50 % des cas, la mort des animaux.

Chez le rat, par voie orale (14,4 à 370 mg/kg/j, 5 j/sem, 192 j), une augmentation du poids du foie et des reins est constatée dès 144 mg/kg/j, ainsi que des anomalies hépatiques à type de cirrhose et de nécrose focale dès 188 mg/kg/j. Une exposition par voie orale, plus longue (9 mois) à des doses inférieures (0,001 à 0,1 mg/kg/j), provoque à partir de 0,01 mg/kg/j une dépression du système nerveux central, des anomalies hématologiques (thrombocytose, hyperéosinophilie, inhibition de l'érythropoïèse et de l'activité mitotique de la moelle osseuse), ainsi que des anomalies du bilan hépatique (élévation des phosphatases alcalines et des transaminases).

Par inhalation (200 à 1 200 ppm = 930 à 5 600 mg/m³, 7 h/j, 5 j/sem, 44 j) chez le rat, le lapin et le cochon d'Inde apparaissent, dès 475 ppm (2 210 mg/m³), des lésions hépatiques limitées. À 1 000 ppm (4 660 mg/m³), apparaissent chez les 3 espèces des altérations pulmonaires, rénales et hépatiques ; et vers 1 200 ppm (5 600 mg/m³) un coma. La dose sans effet est de 200 ppm (930 mg/m³) pour tous les animaux.

Des anomalies hématologiques à type d'hyperréticulocytose, proportionnelles à la dose administrée, sont retrouvées dans une étude par voie pulmonaire chez des rats et des lapins (75 à 250 ppm = 350 à 1 165 mg/m³, 7 h/j, 5 j/sem, 24 sem) ; elles s'associent dès 75 ppm à des lésions hépatiques, rénales et surrénalliennes modérées.

Des modifications des lignées sanguines lymphoïdes et myéloïdes, dont l'importance est proportionnelle à la dose, accompagnées d'anomalies hépatiques et rénales à type de nécrose, sont observées chez des rats par voie orale (250 mg/kg/j, 5 j/sem, 91 j). Aucune autre modification sanguine n'est retrouvée en dehors d'une porphyrinurie modérée aux doses supérieures ou égales à 500 mg/kg/j.

Des signes neurologiques à type d'encéphalopathie associés à une atteinte histologique hépatique et rénale sont constatés chez le rat pour des expositions continues supérieures à 1 mg/m³ pendant 70 à 82 jours. À ces doses, une augmentation des cholinestérases sanguines et une diminution des alpha-globulines sont constatées.

Effets génotoxiques [10, 18 à 20]

In vitro, le chlorobenzène n'est pas mutagène dans le test d'Ames pour les souches TA 1538, TA 1537, TA 1535, TA 100 et TA 98 de Salmonella typhimurium, avec ou sans activation métabolique ; il induit un effet mutagène sur cellules ovariennes de hamster et lymphocytes de souris ; il n'entraîne pas d'augmentation significative du nombre d'échanges de chromatides sœurs sur cellules humaines.

In vivo, un test du micronoyau chez la souris par voie intrapéritonéale 225 mg/kg) est positif ; l'injection intrapéritonéale de chlorobenzène à des souris et des rats entraîne la formation d'adduits à l'ADN, principalement dans les cellules hépatiques.

Effets cancérogènes [10, 15]

Une étude par voie orale chez le rat et la souris (30 à 60 mg/kg/j pour les souris mâles, 60 à 120 mg/kg/j pour les souris femelles et les rats des 2 sexes, 5 j/sem, 103 sem), a montré une augmentation significative de la fréquence des nodules néoplasiques hépatiques chez les rats mâles à la plus forte dose ; aucune augmentation de la fréquence des tumeurs n'est retrouvée chez les rates et les souris des 2 sexes.

Effets sur la reproduction [17, 19, 21]

L'exposition de rates gestantes (75, 210 et 590 ppm = 350, 980 et 2 755 mg/m³, 6 h/j, du 6e au 15e jour de gestation) ne provoque aucun effet tératogène ni embryotoxique. À 590 ppm, des anomalies du développement musculosquelettique sont constatées ; mais cette concentration entraîne chez les mères une perte de poids corporel ainsi qu'une augmentation du poids du foie. Aucune augmentation du nombre des avortements spontanés n'est décelée.

Dans la même étude, l'exposition de lapines (mêmes concentrations, 6 h/j, du 6e au 18e jour de gestation) ne provoque aucun effet tératogène ni augmentation du nombre des avortements spontanés. Chez le fœtus, quelques malformations viscérales (cœur, cerveau) sont retrouvées, sans relation avec la dose. Une augmentation du poids du foie et une perte de poids globale sont constatées dès 210 ppm (980 mg/m³) chez les mères.

Chez le rat, l'inhalation répétée (50 à 450 ppm, 6 h/j, 7 j/sem, 10 sem), avant la fécondation, pendant la grossesse et l'allaitement, ne provoque aucune anomalie de la reproduction même à la dose la plus forte ; une incidence élevée d'anomalies testiculaires dégénératives, sans répercussion sur le taux de fertilité, est constatée à 450 ppm (2 100 mg/m³). Par contre des effets systémiques avec anomalies histologiques rénales et hépatiques sont observés dès 150 ppm (700 mg/m³).

Toxicité sur l'homme

Toxicité aiguë [3, 10, 12, 26, 27]

Le chlorobenzène est un narcotique puissant, un toxique hépatique et un irritant de la peau et des muqueuses oculaires et respiratoires.

L'inhalation de vapeurs provoque une irritation oculaire et des voies respiratoires lors d'exposition à des concentrations de l'ordre de 200 ppm (930 mg/m³). À forte dose, on peut observer une atteinte neurologique associant somnolence, manque de coordination, dépression du système nerveux central puis troubles de conscience.

Un cas d'hémoptysie a été rapporté par un auteur lors d'une inhalation massive de chlorobenzène.

Des perturbations électroencéphalographiques ont été induites chez des volontaires sains après une exposition à des concentrations allant de 0,1 à 0,3 mg/m³ pendant 13 min.

L'ingestion de chlorobenzène peut entraîner une pâleur ou une cyanose, une méthémoglobinémie, voire un collapsus ; ces effets peuvent être réversibles. Deux cas d'atteinte hépatique avec cytolyse, réversibles en 2 semaines après traitement par N-acétylcystéine et alprostadil, ont été rapportés.

Toxicité chronique [3, 12, 16, 26, 28, 29]

Les effets de l'exposition chronique s'exercent principalement sur le système nerveux central.

La voie respiratoire est la voie usuelle d'intoxication en milieu professionnel. L'inhalation prolongée de vapeurs peut être à l'origine de signes neurologiques (tels des céphalées, une somnolence, des vertiges, des paresthésies, des myoclonies des extrémités et parfois des troubles de la sensibilité tactile), de signes d'irritation des voies aérodigestives supérieures, de lésions hépatiques, rénales et pulmonaires.

Plusieurs études chez des travailleurs exposés au chlorobenzène retrouvent une fréquence accrue de troubles neurologiques à type de céphalées, malaises, somnolence, irritabilité, ainsi que des troubles dyspeptiques, une perte de poids et d'appétit. Ces troubles apparaissent le plus souvent peu de temps après le début de l'exposition et pour des concentrations atmosphériques faibles. Dans une de ces études, les anomalies telles les paresthésies, hypoesthésies ou contractures des extrémités n'ont été observées que chez les sujets exposés uniquement au chlorobenzène.

Une étude chez des travailleurs exposés au chlorobenzène et à d'autres dérivés chlorés du benzène, à des concentrations de l'ordre de 15 ppm, ne retrouve aucun effet sur la santé, ni aucune modification des fonctions hépatiques et de la formule sanguine.

Des contacts répétés ou prolongés du liquide avec la peau peuvent entraîner des dermatoses et des brûlures cutanées.

Des modifications hématologiques ont rarement été rapportées. Un cas d'anémie avec aplasie médullaire est apparu chez une femme de 70 ans, ayant utilisé pour la confection de chapeaux, une colle contenant 70 % de chlorobenzène (sans benzène). La responsabilité du chlorobenzène reste cependant difficile à évaluer. Une leucopénie modérée et une augmentation de l'activité des peroxydases leucocytaires ont été constatées dans une étude chez des travailleurs exposés au chlorobenzène depuis au moins 3 ans. Elles s'associaient à un allongement des vitesses de conduction nerveuse. La signification de ces anomalies hématologiques est cependant inconnue.

Effets sur la reproduction [30]

Une étude russe fait état d'une augmentation significative de la fréquence des troubles menstruels et hormonaux chez des femmes exposées au chlorobenzène dans une usine de vernis. Une fréquence accrue des anomalies du développement des nouveau-nés ainsi qu'une augmentation de la mortalité périnatale sont aussi mentionnées. Cependant, la responsabilité du chlorobenzène ne peut être affirmée étant donné l'exposition concomittante à d'autres produits chimiques.

RÉGLEMENTATION

Rappel : les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

Hygiène et sécurité du travail

1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)
- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au *JO*).

2. Aération et assainissement des locaux
- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Prévention des incendies et des explosions
- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*JO* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle
- Article R.4412-149 du Code du travail.
- Directive 2006/15/CE de la Commission du 7 février 2006 (*JOCE* du 9 février 2006)

5. Maladies de caractère professionnel
- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6. Maladies professionnelles
- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 9.

7. Surveillance médicale renforcée
- Arrêté du 11 juillet 1977 (*JO* du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au *JO*).

8. Classification et étiquetage

a) du chlorobenzène ***pur*** :

Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (*JOUE* L 353 du 31 décembre 2008), dit « Règlement CLP », introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du chlorobenzène harmonisés selon les deux systèmes (Directive 67/548/CEE et règlement) figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :
- selon la directive 67/548/CEE ou l'arrêté du 4 août 2005 (*JO* du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994

Facilement inflammable ; R 10
Nocif ; R 20
Dangereux pour l'environnement ; R 51-53.

– selon le règlement (CE) n° 1272/2008
Liquide inflammable catégorie 3 ; H 226
Toxicité aiguë catégorie 4 : H 332
Danger pour le milieu aquatique, danger chronique catégorie 2 ; H 411

Se reporter aux étiquettes en début de la fiche toxicologique.

b) des ***mélanges*** (*préparations*) contenant du chlorobenzène :
– Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (*JO* du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE
ou
– Règlement (CE) n° 1272/2008.

Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour le chlorobenzène.

9. Entreprises extérieures
– Arrêté du 19 mars 1993 (*JO* du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de la population

– Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
• étiquetage (cf. 8).

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :
– n° 1171 : fabrication industrielle de substances et préparations dangereuses pour l'environnement – A/B – très toxiques/toxiques pour les organismes aquatiques.
– n° 1173 : emploi ou stockage de substances et préparations dangereuses pour l'environnement – B – toxiques pour les organismes aquatiques.
– n° 1430 à 1434 : liquides inflammables.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)
– ADR, RID, ADNR : Chlorobenzène
N° ONU : 1134
Classe : 3
Groupe d'emballage : III

2. Transport par air
– IATA

3. Transport par mer
– IMDG

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

Stockage

■ Stocker le produit à l'air libre ou dans des locaux frais, munis d'une ventilation efficace, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur et à l'écart des produits incompatibles (oxydants). Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.

■ Interdire de fumer.

■ Mettre le matériel électrique, éclairage compris, en conformité avec la réglementation en vigueur.

■ Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

■ Fermer et étiqueter soigneusement les récipients. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le produit. En outre :

■ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

■ Entreposer dans les ateliers des quantités de produit relativement faibles et de toute manière ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

■ Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certaines opérations exceptionnelles de courte durée ; leur choix dépend des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type A. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.

■ Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en chlorobenzène.

■ Éviter le contact avec la peau ou les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple en élastomère fluoré, en polyalcool vinylique ; les matières telles que caoutchoucs naturel ou synthétiques, polyéthylène, polychlorure de vinyle sont déconseillées [35]) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

■ Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimé pour la circulation du produit ou le séchage des installations.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du chlorobenzène sans prendre les précautions d'usage [36].

■ Éviter les rejets atmosphériques et aqueux de chlorobenzène.

■ En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer immédiatement le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant inerte. Laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs spécialisés munis d'un équipement de protection approprié.

■ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet. Éliminer les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical

■ À l'embauchage, éviter d'exposer au chlorobenzène les personnes atteintes d'affections hépatiques ou rénales chroniques. Il appartiendra au médecin du travail de juger de l'opportunité d'examens complémentaires pour étudier ces fonctions.

■ Au cours des visites périodiques, rechercher particulièrement des signes d'irritation cutanée, oculaire et/ou respiratoire. Sauf si le médecin du travail le juge nécessaire, il n'apparaît pas impératif, dans le cas d'exposition modérée et dans l'état actuel des connaissances, de pratiquer des examens complémentaires visant à explorer les fonctions hépatique, rénale et la numération formule sanguine.

Surveillance biologique de l'exposition [9]

Les dosages du 4-chlorophénol total et du 4-chlorocatéchol total dans les urines en fin de poste et fin de semaine de travail sont le reflet de l'exposition récente au chlorobenzène. Ils ne sont toutefois pas spécifiques du chlorobenzène, ces métabolites pouvant être retrouvés chez les sujets exposés au dichlorobenzène, au 4-chlorophénol ou aux crésols.

Pour le 4-chlorophénol total, la valeur-guide française est de 25 mg/g de créatinine en fin de poste et le BEI de l'ACGIH (4-chlorophénol total dans les urines après hydrolyse) est de 20 mg/g de créatinine en fin de poste et fin de semaine.

Pour le 4-chlorocatéchol total dans les urines en fin de poste et fin de semaine, le BEI de l'ACGIH est de 100 mg/g de créatinine (après hydrolyse).

■ Lors d'accidents aigus, dans tous les cas demander l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional ou des services de secours d'urgence médicalisés.

■ En cas de contact cutané, laver la peau à grande eau, immédiatement et pendant quinze minutes au moins ; retirer en même temps les vêtements même faiblement souillés. Si une irritation apparaît ou si la contamination est étendue ou prolongée, une consultation médicale s'imposera.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant quinze minutes au moins, paupières bien écartées. Consulter un ophtalmologiste s'il apparaît une douleur, rougeur oculaire ou gêne visuelle.

■ En cas d'ingestion, ne pas faire boire et ne pas tenter de provoquer des vomissements. Rincer la bouche à fond avec de l'eau. Quelle que soit la symptomatologie, faire hospitaliser la victime dans les plus brefs délais.

■ En cas d'inhalation, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour les intervenants. Commencer une décontamination cutanée et oculaire et administrer de l'oxygène, si besoin.

■ Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité ; en cas d'arrêt respiratoire, commencer les manœuvres de respiration assistée. Transférer en milieu hospitalier par une ambulance médicalisée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Chlorobenzène. Fiche de données de sécurité et notice technique. Puteaux : Elf Atochem ; resp. 1989 et 1988.

2. Monochlorobenzène. Fiche de données de sécurité. Paris : Esar ; 1988.

3. Chlorobenzène. Base de données INFOCHIM. Hamilton : Centre canadien d'hygiène et de sécurité du travail ; 1991.

4. Kirk-Othmer – Encyclopedia of chemical technology, vol. 5. New York : John Wiley & sons ; 1979 : 797-808.

5. Occupational health guideline for chlorobenzene. Cincinnati : NIOSH/OSHA ; 1978, 4 p.

6. Chlorbenzol. In : Kühn R, Birett K - Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe. Lech : Verlag Moderne Industrie ; 1982, C 16, 2 p.

7. Fire protection guide to hazardous materials. 13e éd. Quincy, MA : National Fire Protection Association ; 2002.

8. Chlorobenzène. Fiche IPCS, ICSC n° 0642, 2003. Consultable sur le site http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html.

9. Chlorobenzène. In : Base de données Biotox. Paris : INRS ; juillet 2007. Consultable sur le site http://www.inrs.fr/biotox.

10. Willhite CC, Book SA - Toxicology update : chlorobenzene. *Journal of Applied Toxicology*. 1990, 10 (4) : 307-310.

11. Chlorobenzene. Dangerous Properties of industrial Materials Report, 1990, 10 (3) : 66-77.

12. Deichman WB - Chlorobenzene. Halogenated cyclic hydrocarbons. In : Clayton GD, Clayton FE - Pattys industrial hygiene and toxicology, 3e éd., vol. IIB. New York : John Wiley & sons ; 1981 : 3603-3611.

13. Varshavaskaya SP - Sanitary-toxicologic characteristics of mono- and dichlorobenzene. Gigienicheskaya Otsenka Khimicheskikh Faktorov Vneshnei Sredy ; 1966 : 35-37 (résumé dans la base de données NIOSH-TIC).

14. Dalich GM, Larson RE - Temporal and dose-response features of monochlorobenzene hepatotoxicity in rats. *Fundamental and Applied Toxicology*. 1985, 5 (1) : 105-116.

15. Kluwe WM, Dill G, Persing R, Peters A - Toxic responses to acute, subchronic, and chronic oral administrations of monochlorobenzene to rodents. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 1985, 15 (6) : 745-767.

16. Reygagne A, Falcy M - Dérivés halogénés d'hydrocarbures aromatiques. In : Encyclopédie médico-chirurgicale, Toxicologie-pathologie professionnelle. Paris : Éditions techniques ; 1992 ; 16-046-S-10 : 2-4.

17. Dilley JV - Toxic evaluation of inhaled chlorobenzene (monochlorobenzene). Cincinnati : NIOSH/DBBS ; 1977 ; n° 210-76-0126, 77 p.

18. Tennant R et al. - Prediction of chemical carcinogenicity in rodents from in vitro genetic toxicity assays. *Science*. 1987, 236 : 933-941.

19. Chlorobenzene. Base de données RTECS. Cincinnati : NIOSH ; 1991.

20. Brusick DJ - Genotoxicity of hexachlorobenzene and other chlorinated benzenes. Lyon : Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) ; 1986, 77 : 393-397.

21. John JA et al. - Inhalation teratology study on monochlorobenzene in rats and rabbits. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1984, 76 : 365-373.

22. Ogata M, Shimada Y - Differences in urinary monochlorobenzene metabolites between rats and humans. *International Archives of Occupational and Environmental Health*. 1983, 53 : 51-57.

23. Notice of intended change : chlorobenzene. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*. 1990, 5 (9) : 640-642.

24. Kusters E, Lauwerys R - Biological monitoring of exposure to monochlorobenzene. *International Archives of Occupational and Environmental Health*. 1990, 62 : 329-331.

25. Ogata M et al. - Quantification of urinary chlorobenzene metabolites by HPLC : concentrations of 4-chlorocatechol and chlorophenols in urine and of chlorobenzene in biological specimens of subjects exposed to chlorobenzene. *International Archives of Occupational and Environmental Health*. 1991, 63 : 121-128.

26. Erlicher H - Industrial observations and experiences with the toxicity of various chlorinated benzenes (monochlorobenzene to hexachlorobenzene). *Zentralblatt fur Arbeitsmedizin und Arbeitsschutz*. 1968, 18 (7) : 204-205.

27. Reygagne A et al. - Hépatite cytolytique secondaire à l'ingestion de monochlorobenzène : deux observations. XXIXe Congrès de la Société de toxicologie clinique. Groupement des centres antipoison français. Paris : 3-4 octobre 1991.

28. Gabor S, Raucher K - Studies relating to the determination of the maximum permissible concentrations of benzene and monochlorobenzene. *Journal of Hygiene, Epidemiology, Microbiology and Immunology*. 1960, 2 : 223-231.

29. Girard R et al. - Hémopathies graves et exposition à des dérivés chlorés du benzène (à propos de 7 cas). *Le Journal de Médecine de Lyon* 1969. 50, 1164 : 771-773.

30. Syrovadko ON, Malysheva ZV - Work conditions and their influence on some specific functions of women engaged in the manufacture of enamel-insulated wires. *Gigiena Truda i Professional'nye Zabolevanija*. 1977, 4 : 25-28.

31. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 071, 2004. Consultable sur le site http://www.inrs.fr.

32. Determination of chlorinated hydrocarbons II (carbon tetrachloride, chloroform, chlorobenzene) in air : MTA/MA-042/A99. Metodos de Toma de muestra y Analisis (MTA). Methods of sampling and analysis. INSHT ; 1999. Consultable sur le site http://www.mtas.es/insht.

33. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4e éd. ; Méthode 1003. Cincinnati, Ohio. 1996. Consultable sur le site http://www.cdc.gov/niosh/nmam.

34. Norme NF X 43-267. Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Paris : AFNOR ; 2004.

35. Forsberg K et al. - Quick selection guide to chemical protective clothing. 4e éd. Van Nostrand Reinhold ; 2002.

36. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS.

Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr

Édition 2009 - 500 ex. - Réalisation : N. Pellieux

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

CHLOROBENZENE

ICSC: 0642

Monochlorobenzène
C_6H_5Cl
Masse moléculaire: 112.6

N° ICSC : 0642
N° CAS : 108-90-7
N° RTECS : CZ0175000
N° ONU : 1134
N° CE : 602-033-00-1
27.11.2003 Revu en réunion

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Inflammable. Emission de fumées (ou de gaz) irritantes ou toxiques lors d'incendie.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer.	Poudre, eau pulvérisée, mousse, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Au-dessus de 27°C, des mélanges air/vapeur explosifs peuvent se former.	Au-dessus de 27°C, système en vase clos, ventilation et équipement électrique protégé contre les explosions.	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE			
• **INHALATION**	Somnolence. Maux de tête. Nausées. Perte de conscience.	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Consulter un médecin.
• **PEAU**	Rougeur. Peau sèche.	Gants de protection.	Consulter un médecin.
• **YEUX**	Rougeur. Douleur.	Lunettes de protection fermées ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• **INGESTION**	Douleurs abdominales. (Voir Inhalation).	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. NE PAS faire vomir. Consulter un médecin.

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Ventilation. Ecarter toute source d'ignition. Recueillir le liquide répandu autant que possible dans des récipients hermétiques. Absorber le liquide restant avec du sable ou avec un absorbant inerte et emporter en lieu sûr. NE PAS laisser ce produit contaminer l'environnement. (Protection individuelle: appareil de protection respiratoire pour gaz et vapeurs organiques).	A l'épreuve du feu. Séparer des oxydants forts.	Symbole Xn Symbole N R: 10-20-51/53 S: 2-24/25-61 Classe de danger ONU: 3 Classe d'emballage ONU: III

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS

ICSC: 0642	Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1999

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

CHLOROBENZENE

ICSC: 0642

DONNEES IMPORTANTES	**ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:** LIQUIDE INCOLORE , D'ODEUR CARACTERISTIQUE. **DANGERS PHYSIQUES:** **DANGERS CHIMIQUES:** La substance se décompose en chauffant fortement au contact de surfaces chaudes ou de flammes , produisant des fumées toxiques et corrosives . Réagit violemment avec les oxydants forts en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. Attaque le caoutchouc et certains plastiques. **LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP):** TLV: 10 ppm TWA; A3; BEI publié; (ACGIH 2003). MAK: 10 ppm, 47 mg/m^3; Classe de limitation des taux les plus élevés: II(2); Classe de substances pouvant présenter un risque pendant la grossesse: C; (DFG 2003).	**VOIES D'EXPOSITION:** La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses vapeurs, à travers la peau et par ingestion. **RISQUE D'INHALATION:** Une contamination dangereuse de l'air est rapidement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C. **EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:** La substance est irritante pour les yeux et la peau . L'ingestion du liquide peut entraîner une aspiration au niveau des poumons avec un risque de pneumopathie. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central , entraînant une diminution de conscience . **EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:** Le liquide dégraisse la peau. La substance peut avoir des effets sur le foie et les reins .
PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition : 132°C Point de fusion : -45°C Densité relative (eau = 1) : 1.11 Solubilité dans l'eau à 20°C : 0.05 g/100 ml Tension de vapeur à 20°C : 1.17 kPa Densité de vapeur relative (air = 1) : 3.88	Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.03 Point d'éclair : 27 °C (c.f.) Température d'auto-inflammation : 590°C Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 1.3-11 Coefficient de partage octanol/eau tel que log Poe : 2.18-2.84
DONNEES ENVIRONNEMENTALES	La substance est nocive pour les organismes aquatiques. Il est fortement recommandé de ne pas laisser ce produit contaminer l'environnement.	

NOTES

NE PAS utiliser à proximité d'un feu, d'une surface chaude ou pendant les opérations de soudage.

Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-30S1134.

	Code NFPA: H 2; F 3; R 0.

AUTRES INFORMATIONS	
Valeurs limites d'exposition professionnelle d'application en Belgique.	

ICSC: 0642 **CHLOROBENZENE**

(C) PISSC, CCE, 1999

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:	La CCE de même que le PISSC, les traducteurs ou toute personne agissant au nom de la CCE ou du PISSC ne sont pas responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de cette information. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

ANNEXE H

Ethyl-2-hexanol : fiche ICSC

(4 pages)

Fiches internationales de sécurité chimique

2-ETHYLHEXANOL

ICSC: 0890

2-ETHYLHEXANOL
Ethyl-2 hexanol-1
Alcool 2-éthylhexylique
$C_8H_{18}O/CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3)CH_2OH$
Masse moléculaire : 130.2

N° CAS : 104-76-7
N° RTECS : MP0350000
N° ICSC : 0890

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Combustible.	PAS de flammes nues. PAS de contact avec les matériaux oxydants.	AFFF, mousse résistant aux alcools, poudre, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Au-dessus de 81°C, des mélanges air/vapeur explosifs peuvent se former.	Au-dessus de 81°C, système en vase clos, ventilation.	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		EVITER LA FORMATION DE BROUILLARDS!	
• **INHALATION**	Vertiges. Maux de tête. Nausées. Faiblesse.	Ventilation.	Air frais, repos. Consulter un médecin.
• **PEAU**	PEUT ETRE ABSORBEE ! Rougeur.	Gants de protection. Vêtements de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer et laver la peau abondamment à l'eau et au savon. Consulter un médecin.
• **YEUX**	Rougeur. Douleur.	Lunettes à coques.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• **INGESTION**	(Suite, voir Inhalation).	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. Consulter un médecin.

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Recueillir autant que possible dans des récipients hermétiques le liquide répandu. Absorber le liquide restant avec du sable ou avec un absorbant inerte et emporter en lieu sûr.	Séparer des oxydants forts, des acides forts.	

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS

ICSC: 0890

Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1993

Fiches internationales de sécurité chimique

2-ETHYLHEXANOL

ICSC: 0890

DONNEES IMPORTANTES	**ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:** LIQUIDE INCOLORE , D'ODEUR CARACTERISTIQUE. **DANGERS PHYSIQUES:** **DANGERS CHIMIQUES:** Réagit vigoureusement avec les matériaux oxydants.	**VOIES D'EXPOSITION:** La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses vapeurs et à travers la peau. **RISQUE D'INHALATION:** Aucune indication ne peut être donnée sur la vitesse à laquelle une concentration dangereuse dans l'air est atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C. **EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:** La substance est irritante pour les yeux et la peau. **EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:**
PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition : 184-185°C Point de fusion : -76°C Densité relative (eau = 1) : 0.83 Solubilité dans l'eau : nulle Tension de vapeur à 20°C : 48 Pa	Densité de vapeur relative (air = 1) : 4.5 Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.00 Point d'éclair : 81°C c.f. Température d'auto-inflammation : 231°C Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 0.9-9.7
DONNEES ENVIRONNEMENTALES		

NOTES

Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-96.
Code NFPA: H 2; F 2; R 0.

AUTRES INFORMATIONS

© PISSC, CEC, 1993

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:

La CE de même que le PISSC ou toute presonne agissant au nom de la CE ou du PISSC ne sauraient être tenues pour responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de ces informations. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

Traduction autorisée de l'International Chemical Safety Card (ICSC), publié par l'UNEP/ILO/WHO dans le cadre de la coopération entre le PISSC et la CE. Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques - Commission Européenne, 1993.

ANNEXE I

Acide propionique : fiche ICSC

(6 pages)

Fiches internationales de sécurité chimique

ACIDE PROPIONIQUE

ICSC: 0806

ACIDE PROPIONIQUE
Acide éthylformique
Acide méthylacétique
Acide propanoïque
CH_3CH_2COOH
Masse moléculaire : 74.1

N° CAS : 79-09-4
N° RTECS : UE5950000
N° ICSC : 0806
N° ONU : 1848
N° CE : 607-089-00-0

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Inflammable.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer.	Poudre, mousse résistant aux alcools, eau pulvérisée, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Au-dessus de 54°C, des mélanges air/vapeur explosifs peuvent se former.	Au-dessus de 54°C, système en vase clos, ventilation et équipement électrique protégés contre les explosions.	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		OBSERVER UNE HYGIENE STRICTE!	
• **INHALATION**	Toux. Respiration difficile. Mal de gorge.	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Consulter un médecin.
• **PEAU**	Brûlures cutanées. Douleur. Ampoules.	Gants de protection. Vêtements de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer et laver la peau abondamment à l'eau et au savon. Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche. Consulter un médecin.
• **YEUX**	Rougeur. Douleur. Troubles de la vue. Brûlures profondes graves.	Ecran facial.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• **INGESTION**	Douleurs abdominales. Nausées. Mal de gorge. Vomissements.		Rincer la bouche. Donner abondamment à boire. NE PAS faire vomir. Consulter un médecin.

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Recueillir le liquide répandu dans des récipients couverts. Absorber le liquide restant avec du sable ou avec un absorbant inerte et emporter en lieu sûr.	Séparer des oxydants forts, des bases fortes, des aliments et des produits alimentaires.	Ne pas transporter avec des aliments ni des produits alimentaires. Symbole C R: 34

(protection individuelle spéciale: appareil de protection respiratoire autonome).		S: (1/2)-23-36-45 Note: B Classe de danger ONU: 8 Classe d'emballage ONU: III

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS

ICSC: 0806

Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1993

Fiches internationales de sécurité chimique

ACIDE PROPIONIQUE

ICSC: 0806

DONNEES IMPORTANTES	**ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:** LIQUIDE INCOLORE, HUILEUX , D'ODEUR ACRE. **DANGERS PHYSIQUES:** **DANGERS CHIMIQUES:** La substance est un acide moyennement fort. Réagit avec les oxydants. Attaque un grand nombre de métaux en présence d'eau. **LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP):** TLV: 10 ppm; 30 mg/m^3 (ACGIH 1995-1996).	**VOIES D'EXPOSITION:** La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses vapeurs et par ingestion. **RISQUE D'INHALATION:** Une contamination dangereuse de l'air est rapidement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C. **EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:** La substance est corrosive pour les yeux, la peau, et les voies respiratoires. **EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:**
PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition : 141°C Point de fusion : -21.5°C Densité relative (eau = 1) : 0.995 Solubilité dans l'eau : très bonne	Tension de vapeur à 20°C : 386 Pa Densité de vapeur relative (air = 1) : 2.56 Point d'éclair : 54.4°C Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 2.9-14.8
DONNEES ENVIRONNEMENTALES		

NOTES

Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-642.
Code NFPA: H 2; F 2; R 0.

AUTRES INFORMATIONS

© PISSC, CEC, 1993

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:

La CE de même que le PISSC ou toute presonne agissant au nom de la CE ou du PISSC ne sauraient être tenues pour responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de ces informations. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

Traduction autorisée de l'International Chemical Safety Card (ICSC), publié par l'UNEP/ILO/WHO dans le cadre de la coopération entre le PISSC et la CE. Programme International sur la Sécurité des

	Substances Chimiques - Commission Européenne, 1993.