



HAL
open science

Gaz toxiques dans les conteneurs maritimes. Etat des lieux

B. Savary

► **To cite this version:**

B. Savary. Gaz toxiques dans les conteneurs maritimes. Etat des lieux. [Rapport de recherche] Notes scientifiques et techniques de l'INRS NS 310, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). 2013, 38 p., ill., bibliogr. hal-01420615

HAL Id: hal-01420615

<https://hal-lara.archives-ouvertes.fr/hal-01420615v1>

Submitted on 20 Dec 2016

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

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



Gaz toxiques dans les conteneurs maritimes

État des lieux

Gaz toxiques dans les conteneurs maritimes

État des lieux

Barbara Savary
Département Métrologie des Polluants

NS 310
novembre 2013

SOMMAIRE

Origine de l'étude	4
Contexte	4
La fumigation	4
Principe et réglementation.....	4
La norme NIMP15.....	6
Toxicité des fumigants.....	6
Le transport des conteneurs exposés aux gaz.....	8
La gestion des conteneurs maritimes importés	10
Déclaration des conteneurs et des marchandises	10
Ouverture des conteneurs	10
En France	10
A l'étranger.....	11
Intoxication due aux gaz toxiques	12
Mesures de gaz toxiques dans les conteneurs maritimes importes	13
Les salariés potentiellement exposés.....	21
Les douaniers.....	21
Les dockers	21
Localisation des ports.....	22
Positionnement des ports français par rapport aux ports européens	23
La matrice « marchandise-provenance-gaz toxique »	24
Les moyens de mesures des polluants dans les conteneurs.....	29
Les tubes colorimétriques	30
Principe	30
Avantages	30
Inconvénients	30
Les systèmes de mesure portables.....	31
Principe.....	31
Avantages	31
Inconvénients	31
Les appareils de laboratoire transportables.....	31
Principe.....	31

Avantages	31
Inconvénients	31
Les appareils de laboratoire	32
Principe	32
Avantages	32
Inconvénients	32
Les moyens de ventilation.....	32
Conclusion	34
Perspectives et actions de prévention proposées	35
Bibliographie.....	37
Annexe 1 : Alerte sanitaire de la CGT des douanes	
Annexe 2 : Fiches toxicologiques des fumigants et autres gaz toxiques potentiellement présents dans les conteneurs	
Annexe 3 : Exemple de Manifeste des Marchandises Dangereuses Importées	
Annexe 4 : Exemple d'Annonce Prévisionnelle de déchargement	
Annexe 5 : Procédure de contrôle des conteneurs maritimes au Benelux	
Annexe 6 : Fiches techniques de moyens de mesures	
Annexe 7 : Gaz toxiques : ne vous laissez pas surprendre	
Annexe 8 : Instruction : contient du gaz toxique	
Annexe 9 : Protocole de reconnaissance des conteneurs éventuellement fumigés	

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Etiquetage de la norme NIMP 15	6
Figure 2 : Marque de mise en garde suite à la fumigation [11]	9
Figure 3 : Pourcentage de citations (total 575) des gaz toxiques détectés dans les 239 conteneurs répertoriés dans la matrice	24
Figure 4 : Répartition des conteneurs dans lesquels au moins un gaz toxique a été détecté en fonction de la provenance	25
Figure 5 : Répartition des marchandises en fonction de la provenance.....	25
Figure 6 : Nombre de citations des gaz toxiques mesurés dans les conteneurs en fonction de la marchandise	26
Figure 7: Pourcentage de conteneurs contenant la phosphine répartis par famille de marchandises par continent d'origine.....	27
Figure 8: Pourcentage de conteneurs contenant du bromure de méthyle répartis par famille de marchandises par continent d'origine	27
Figure 9: Pourcentage de conteneurs contenant du formaldéhyde répartis par famille de marchandises par continent d'origine	28
Figure 10 : Pourcentage de conteneurs contenant du monoxyde de carbone répartis par famille de marchandises par continent d'origine	28

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Liste de fumigants utilisés lors de la fumigation des conteneurs.....	7
Tableau 2 : Résumé des mesures mises en place à l'arrivée des conteneurs maritimes dans certains pays.....	12
Tableau 3 : Synthèse des différentes études	15
Tableau 4 : Agents chimiques pouvant être présents dans l'air des conteneurs et leurs valeurs limites d'exposition en ppm utilisées dans les différentes études répertoriées dans la littérature	19
Tableau 5 : Répartition du nombre d'établissements et des effectifs en fonction de la tranche d'effectifs dans le secteur NAF 5224A [33]	21
Tableau 6 : Répartition des établissements en fonction de la tranche d'effectif et de la région [34]..	22
Tableau 7 : Quantité de marchandises transportées par conteneur en 2012.	23
Tableau 8 : Trafics de conteneurs des ports pour les façades Manche, Atlantique et Méditerranée en 2012 [2].....	23
Tableau 9 : Fumigants utilisés en fonction de la marchandise transportée [42]	29
Tableau 10 : Concentrations maximales des différents polluants mesurés dans les conteneurs et identification de la marchandise [26].....	29
Tableau 11 : Comparaison des différents systèmes de prélèvement	30
Tableau 12 : Nombre d'établissements et de salariés pouvant être exposés directement ou indirectement aux gaz toxiques présents dans les conteneurs maritimes	34

ORIGINE DE L'ETUDE

Cette assistance a été réalisée en réponse à une interrogation de la confédération générale du travail (CGT) portant sur l'intoxication au gaz toxique du personnel douanier et portuaire à l'ouverture des conteneurs maritimes. Cette demande faisait écho à l'alerte sanitaire émise par le syndicat national des agents des douanes-CGT (SNAD-CGT), donnée en annexe 1, suite à la publication de travaux allemands dans lesquels il était mentionné que plus de 90 % des conteneurs maritimes présentaient des traces de gaz toxiques et que plus de 20 % d'entre eux dépassaient les valeurs limites [1]. Une étude menée au port du Havre mettait en évidence que dans 28 % des conteneurs, la présence de gaz toxiques avait été mise en évidence. L'exposition se fait lorsque le personnel douanier et portuaire (dockers) intervient dans le conteneur : contrôle douanier de la marchandise, dépotage du conteneur, changement de conteneur suite à une avarie sur le conteneur, détection d'une fuite (dans ce cas, la procédure d'ouverture est encadrée par les pompiers).

CONTEXTE

En Europe, plus d'un million de conteneurs arrivent chaque semaine en provenance de tous les continents. En 2012, 90 000 conteneurs ont transité chaque semaine par les ports français (grands ports maritimes, ports décentralisés et ports d'outre-mer [2]. Plusieurs milliers de salariés ouvrent les conteneurs et pénètrent à l'intérieur pour contrôler la marchandise et/ou pour des opérations de manutention. Au cours de ces interventions, ils sont exposés à des concentrations plus ou moins élevées d'agents chimiques toxiques provenant d'opérations de fumigation ou des marchandises.

Le but de cette assistance est de caractériser le risque chimique potentiellement présent à l'ouverture des conteneurs en listant les agents chimiques présents et les moyens de prévention existants, en dénombrant le nombre de salariés potentiellement exposés.

LA FUMIGATION

PRINCIPE ET REGLEMENTATION

En France, la fumigation est réglementée par l'arrêté du 4 août 1986 relatif aux conditions générales d'emploi de certains fumigants en agriculture et dispositions particulières visant le bromure de méthyle, le phosphore d'hydrogène et l'acide cyanhydrique, modifié par les arrêtés du 5 mai 1988 et du 5 juillet 2006 et par le décret n°88-848 du 28 avril 1988 modifié le 1^{er} juillet 2012 relatif à la protection des travailleurs exposés aux gaz destinés aux opérations de fumigation [3, 4].

L'article 1^{er} de l'arrêté du 4 août 1986 définit la fumigation comme « *toute opération qui consiste à introduire un gaz ou une substance donnant naissance à un gaz dans l'atmosphère d'une enceinte en vue de détruire les organismes nuisibles vivants. Elle comporte trois phases : la mise sous gaz, l'exposition au gaz et le dégazage* ».

Elle doit être réalisée par des agents du service de la protection des végétaux ou des personnes agréées par le ministère de l'agriculture (article 4) à l'issue d'un stage de formation organisé par le service de la protection des végétaux. Le certificat doit être renouvelé tous les 5 ans (article 5). Elle

s'effectue dans une enceinte mobile ou fixe étanche au fumigant utilisé et équipée d'un système de dégazage efficace (article 9).

La fumigation est réalisée en présence de deux personnes au minimum dont l'opérateur certifié pendant le temps de la mise sous gaz et du dégazage. Ces deux personnes doivent être équipées d'appareils respiratoires appropriés au gaz manipulé (article 13). Des affiches signalant le danger doivent être placées autour de la zone de fumigation. Selon l'article 12, elles doivent être rouge-orangé et comporter en gros caractères « DANGER GAZ TOXIQUE », la composition du gaz utilisé, et le symbole « tête de mort », les coordonnées du responsable de la fumigation et du centre antipoison. Il n'y a pas d'étiquette standard au niveau national.

Les titres II, III, IV et VI de l'arrêté du 4 août 1986 concernent les dispositions particulières concernant la fumigation à l'aide de bromure de méthyle, de phosphure d'hydrogène (ou phosphine), d'acide cyanhydrique et de fluorure de sulfuryle respectivement, le titre V relatif à l'oxyde d'éthylène ayant été abrogé. Les valeurs limites d'exposition sont précisées dans les articles 22, 30, 41 et 42-13 et sont également reprises dans le décret n°88-848 du 28 avril 1988 modifié.

Dans certains états-membres de l'Organisation Maritime Internationale (OMI), les règles de fumigation sont identiques aux règles françaises, seuls les fumigènes peuvent être différents :

- En Angleterre, les fumigants autorisés sont le bromure de méthyle, la phosphine, le fluorure de sulfuryle, le dioxyde de carbone, la chloropicrine, le thiocyanate de méthyle, le formaldéhyde et le 1,3-trichloropropène. Le sulfure de carbonyle pourrait être utilisé de plus en plus fréquemment dans les prochaines années [5] ;
- En Allemagne, les fumigants autorisés sont le bromure de méthyle, la phosphine, l'acide cyanhydrique et le fluorure de sulfuryle [6] ;
- Au Canada, seuls la phosphine et le bromure de méthyle sont utilisés [7] ;
- En Australie, trois fumigants sont utilisés pour le traitement de quarantaine imposé par le gouvernement : le bromure de méthyle, l'oxyde d'éthylène et la phosphine. D'autres fumigants sont utilisés pour le traitement des céréales : l'azote, le dioxyde de carbone, le fluorure de sulfuryle et le formiate d'éthyle [8, 9].

LA NORME NIMP15

Cette norme internationale concerne le bois brut, qu'il soit d'emballage ou non. Les bois doivent être écorcés et traités pour détruire les organismes vivants qui pourraient être présents à l'intérieur de celui-ci. Il existe deux principaux traitements. Le traitement au bromure de méthyle (MB) interdit en Europe depuis mars 2010 suite à la signature du protocole de Montréal et le traitement par chauffage (HT), le seul autorisé en France [10]. Lorsque le bois est traité, l'étiquetage représenté sur la figure 1 est apposé de manière visible. XX est le code pays (FR pour la France) et YY est le type de traitement (MB ou HT), le numéro d'enregistrement à 5 chiffres est unique. Il est assigné par les services régionaux chargés de la protection des végétaux à l'entreprise agréée.

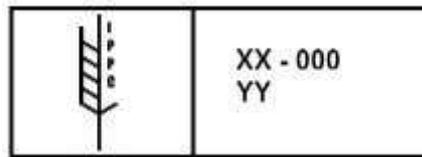


Figure 1 : Etiquetage de la norme NIMP 15

TOXICITE DES FUMIGANTS

Les fumigants sont des pesticides. Ils sont soumis à étiquetage. Tous ont une valeur limite d'exposition professionnelle sur 8 h (VLEP-8h) et certains une valeur limite d'exposition professionnelle court terme (VLEP-CT) (tableau 1). Les fiches toxicologiques disponibles pour les fumigants sont données en annexe 2.

Tableau 1 : Liste de fumigants utilisés lors de la fumigation des conteneurs

Fumigant	Fomule	CAS	Phrases de risque
Phosphine	PH ₃	7803-51-2	H220-Gaz extrêmement inflammable H314-Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H330-Mortel par inhalation H400-Très toxique pour les organismes aquatiques
Bromure de méthyle	CH ₃ Br	74-83-9	H301-Toxique en cas d'ingestion H315-Provoque une irritation cutanée H319-Provoque une sévère irritation des yeux H331-Toxique par inhalation H335-Peut irriter les voies respiratoires H341-Susceptible d'induire des anomalies génétiques H373-Risques présumés d'effets graves pour les organes H400-Très toxique pour les organismes aquatiques
Fluorure de sulfuryle	SO ₂ F ₂	2699-79-8	H330-Mortel par inhalation H370-Risques avérés d'effets graves sur les organes par inhalation H373-Risques présumés d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée par inhalation H400-Très toxique pour les organismes aquatiques
Acide cynahydrique	HCN	74-90-8	H324-Liquide et vapeurs extrêmement inflammables H300-Mortel en cas d'ingestion H310-mortel par contact cutané H330-Mortel par inhalation H410-Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme
Chloropicrine	CCl ₃ NO ₂	76-06-2	H302-Nocif en cas d'ingestion H315-Provoque une irritation cutanée H319-Provoque une sévère irritation des yeux H330-Mortel par inhalation H335-Peut irriter les voies respiratoires
Formaldéhyde	CH ₂ O	50-00-0	H301 : Toxique en cas d'ingestion H311 : Toxique par contact cutané H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires H317 : Peut provoquer une allergie cutanée H331 : Toxique par inhalation H351 : Susceptible de provoquer le cancer
Oxyde d'éthylène	C ₂ H ₄ O	75-21-8	H220 : Gaz extrêmement inflammable H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H331 : Toxique par inhalation H335 : Peut irriter les voies respiratoires H340 : Peut induire des anomalies génétiques (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger) H350 : Peut provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger)
1,2-dichloréthane	C ₂ H ₄ Cl ₂	107-06-2	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H335 : Peut irriter les voies respiratoires H350 : Peut provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger)

LE TRANSPORT DES CONTENEURS EXPOSES AUX GAZ

Quel que soit le pays, aucun texte de loi n'interdit de faire circuler un conteneur alors qu'il est encore exposé aux gaz.

Le transport de conteneurs exposés aux gaz ou sous fumigation (ou sous gaz) est régi par le code international des marchandises dangereuses (IMDG Code - International Maritime Dangerous Goods) [11]. Ce code a été développé dans le cadre de la convention « Safety Of Life At Sea » (SOLAS) relative à la sauvegarde de la vie humaine en mer qui aborde les dispositions obligatoires régissant le transport des marchandises dangereuses en vrac ou en colis. Dans ce code sont également développées les dispositions édictées dans l'annexe III de la convention internationale pour la prévention de la pollution des navires (dite convention internationale MARPOL (MARine POLLution)). Il est remis à jour tous les deux ans et publié par l'OMI. Ce code utilisé au niveau international est similaire à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route (ADR) qui a une portée européenne uniquement.

Le Comité de la Sécurité Maritime (MSC) de l'OMI a adopté ce code IMDG par la résolution MSC.122-75. En France, ce code a été adopté par l'arrêté du 23 novembre 1987 relatif à la sécurité des navires, dans la division 411 [12].

Dans le supplément du code IMDG – version 2010, les dispositions de ce code prévoient la mise en place d'un panneau d'indication de mise en garde suite à la fumigation. Il prévoit également de compléter les documents accompagnant le conteneur avec des indications concernant la fumigation. Dans le paragraphe 1.2 concernant les recommandations révisées sur l'utilisation des pesticides à bord des navires applicables à la fumigation des engins de transports (= conteneurs), il est clairement spécifié que ces prescriptions ne sont pas toujours respectées et que le personnel doit évaluer le risque avant de pénétrer dans le conteneur [11].

Dans le chapitre traitant de l'usage des pesticides à bord de navires, il est recommandé aux états d'appliquer les recommandations émises par le code IDMG sur le sujet pour s'acquitter de leurs obligations selon la convention SOLAS de 1974. Dans le paragraphe 3.1.4 abordant les aspects de fumigation, d'aération et de ventilation au port, il est spécifié que le traitement devrait toujours avoir lieu au port avant le chargement du navire. Ce dernier ne devrait pas quitter le port sans un certificat attestant qu'il est exempt de gaz.

Selon les dispositions spéciales applicables aux engins de transport sous fumigation, le conteneur doit être identifié par le numéro UN 3359 et être répertorié en classe 9. Une marque doit être apposée sur chacun des points d'accès du conteneur. La marque de mise en garde proposée par l'OMI est donnée sur la figure 2. Le nom du fumigant, ainsi que la date et l'heure de fumigation doivent y être mentionnés. Si celui-ci a entièrement été ventilé avant départ du port d'origine (les mesures après ventilation indiquant une concentration en fumigant inférieure à la valeur seuil), la date de ventilation est également indiquée. Cette marque doit être présente jusqu'à ce que les conditions suivantes aient été satisfaites : le conteneur a été ventilé pour éliminer les résidus de fumigation et les marchandises ont été dépotées.

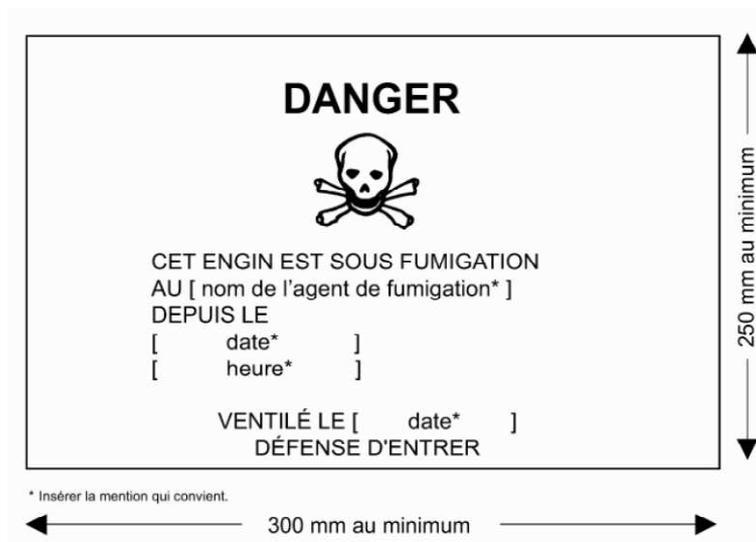


Figure 2 : Marque de mise en garde suite à la fumigation [11]

Des indications spécifiques (le numéro UN 3359 – engin de transport sous fumigation, classe 9, la date et l’heure de fumigation, le nom et la quantité de fumigant utilisé) sont portées sur les documents associés au conteneur fumigé mais non ventilé. Il est spécifié dans le code IMDG, que la forme des documents a peu d’importance, il faut que ces informations soient faciles à identifier, lisibles et durables. Des instructions doivent être également mentionnées quant à l’élimination des résidus des agents de fumigation. Ce type de document n’est pas nécessaire si le conteneur a été complètement ventilé et si la date de ventilation figure sur la marque apposée au niveau des accès du conteneur.

Il est clairement spécifié que lorsqu’un conteneur est transporté sous fumigation, une période de temps suffisante doit être respectée entre le début de la fumigation et le chargement du conteneur sur le navire. Ce temps étant fonction de la nature et de la quantité de fumigant utilisé, de la marchandise et des conditions climatiques, ce délai est laissé à l’appréciation de l’autorité compétente. Une période de 24 h semble être suffisante. Il est également clairement spécifié que le capitaine du navire doit être informé avant le chargement de la présence de conteneurs sous fumigation.

Dans le paragraphe 3.2.1.3 du chapitre concernant les recommandations révisées sur l’utilisation de pesticides à bord applicables à la fumigation des engins de transport, il est également indiqué qu’il est nécessaire de rester prudent lorsqu’un conteneur est déclaré ventilé. Il peut y avoir des phénomènes de désorption des fumigants adsorbés sur les marchandises ou sur le plancher en bois du conteneur.

L’ensemble de ces règles est applicable dans les 170 états-membres de l’OMI et les 3 états associés.

LA GESTION DES CONTENEURS MARITIMES IMPORTES

DECLARATION DES CONTENEURS ET DES MARCHANDISES

Les conteneurs sous fumigation doivent être déclarés dans les manifestes de marchandises dangereuses importées ou en transit sous le code UN 3359, classe 9 (annexe 3). Ces documents sont transmis à la capitainerie au moins 24 heures avant l'accostage du navire ou dès l'appareillage du port précédent si la navigation dure moins de 24 heures.

Les ports français sont équipés du logiciel AP+ Port Community System regroupant les informations concernant les conteneurs. Il s'agit d'une plateforme d'informations utilisée par tous les acteurs du transport maritime (les services des douanes, l'autorité portuaire, les transitaires, les agents maritimes, les armateurs, les manutentionnaires, les transporteurs, les centres de groupage/dégroupage/centralisation) [13]. Dans ce logiciel, un descriptif en saisie libre est demandé permettant ainsi d'identifier la catégorie de marchandises. Cette information est disponible auprès des entreprises de manutention, via un accès sécurisé. Dans le document intitulé « annonce prévisionnelle de déchargement », le libellé est peu explicite sur le contenu et reste très général (annexe 4). Initialement développé pour le port de Marseille, ce logiciel s'est progressivement déployé à l'ensemble des ports français et à quelques ports étrangers.

OUVERTURE DES CONTENEURS

EN FRANCE

Aucune procédure officielle n'est mise en place à l'ouverture des conteneurs.

Cependant, une circulaire interne au service des douanes informe les douaniers que, lors d'un contrôle, ils doivent attendre 30 minutes après l'ouverture des portes avant de pénétrer dans le conteneur avec une protection respiratoire, ils ne possèdent aucun moyen de mesure.

Les dockers du port du Havre appliquent la même démarche.

Par contre, les dockers du port de Fos-Marseille et du port de Dunkerque n'appliquent pas ce temps de 30 minutes, ils sont uniquement attentifs aux signes pouvant indiquer qu'il y a eu fumigation.

Il est difficile pour les douaniers et les dockers de prévenir les expositions à des gaz toxiques (fumigants ou polluants provenant de la marchandise) puisque l'information donnée aux douaniers concernant la marchandise n'est que partielle dans l'annonce prévisionnelle de déchargement transmise par le logiciel AP+, et inexistante pour les dockers (la raison invoquée étant de limiter le vol de marchandises).

Récemment, un groupe industriel suédois a mis en place une procédure (AirQuality) consistant à mesurer 5 agents chimiques (formaldéhyde, phosphine, acide cyanhydrique, monoxyde de carbone et COV totaux) dans tous les conteneurs entrant sur leurs sites français. La mesure est réalisée à l'aide d'un appareil portatif qui donne les concentrations après quelques minutes. Les concentrations mesurées sont comparées à des seuils fixés par l'établissement. Cependant la présence de phosphine, d' α -pinène, de monoxyde de carbone ou d'acide cyanhydrique peut entraîner une

concentration erronée en formaldéhyde (HCOH) (faux-positif). Pour rectifier cette dérive, une correction de la concentration en formaldéhyde à l'aide d'une formule mathématique est appliquée. Pour calculer cette concentration corrigée, toutes les mesures sont saisies dans un tableur Excel. Le calcul de cette nouvelle concentration, ainsi que les concentrations mesurées pour les autres agents chimiques permettent d'orienter le conteneur directement sur les quais de déchargement (toutes les concentrations sont inférieures aux valeurs limites) ou vers la zone de ventilation (une concentration est supérieure à la valeur limite pour l'agent chimique considéré). Dans ce cas de figure, le conteneur est équipé d'un système de ventilation forcée (NORDIKO®). Il est ventilé pendant 30 minutes puis les niveaux en polluants sont à nouveau mesurés. [14] Si les concentrations sont toujours supérieures aux limites fixées par l'établissement, le conteneur est de nouveau ventilé, sinon il est transféré sur la zone de déchargement.

A L'ETRANGER

Certains pays ont mis en place des procédures d'ouverture des conteneurs. La synthèse de ces procédures est faite dans le tableau 2 :

- En Angleterre, la présence de gaz toxiques est systématiquement contrôlée. Si la concentration est trop élevée, une ventilation du conteneur est mise en place [15] ;
- En Allemagne, les douaniers demandent un rapport de mesures, une ventilation du conteneur est effectuée si la mesure des gaz est trop élevée [15] ;
- En Hollande, les gaz sont systématiquement mesurés et une ventilation est mise en place si les concentrations sont jugées trop importantes [15] ;
- En Belgique, le douanier doit obtenir de la part du transitaire un document attestant l'absence de gaz [15] ;
- En Italie, l'importateur ou son représentant doit faire la demande au port d'arrivée pour mesurer les concentrations en résidus de fumigation afin de produire un certificat d'absence de danger avant la mise en place des procédures des portes [16] ;
- L'Agence des Service Frontaliers du Canada (ASFC) a mis en place des procédures normalisées de mesure et de ventilation. Si un conteneur est contrôlé positif au formaldéhyde, au bromure de méthyle, au toluène, au benzène, au fluorure de sulfuryle ou à la phosphine, le temps de ventilation sera de 6 heures à l'aide d'un ventilateur, ou de 12 heures en ventilation naturelle [17] ;
- En Pologne, il est stipulé dans un document officiel que si, à l'ouverture du conteneur, une odeur suspecte est détectée, il est nécessaire de le ventiler avant de pénétrer à l'intérieur [15] ;
- En Espagne, il n'y a pas de procédure. En pratique, les portes des conteneurs sont ouvertes pour qu'il y ait un phénomène de ventilation naturelle. Le personnel doit être attentif aux odeurs [15] ;
- A Malte, il est spécifié que les agents doivent être attentifs aux signes pouvant indiquer la présence de fumigants (étiquetage, ouïes bouchées) [15].

Tableau 2 : Résumé des mesures mises en place à l'arrivée des conteneurs maritimes dans certains pays

Pays	Mesures	Attestation	Ventilation systématique	Olfactif	Visuel
France					
	Douaniers		X		
	Port du Havre		X		
	Port de Marseille			X	X
	Port de Dunkerque			X	X
Royaume-Uni	X				
Allemagne		X			
Belgique		X			
Pays-Bas	X				
Pologne				X	
Italie		X			
Espagne				X	
Malte					X
Canada	X				
Australie		X			

En Belgique, une procédure est mise en place sur les plates-formes logistiques (annexe 5). Les conteneurs maritimes sont classés en 3 catégories en fonction de la présence potentielle ou non de gaz toxiques. Cette hypothèse est fondée sur les mesures atmosphériques faites précédemment et répertoriées dans une base de données qui s'enrichit à fur et à mesure des analyses [18].

- La catégorie A concerne les conteneurs contenant des gaz toxiques. Des mesures ciblées sont faites avant ventilation ;
- La catégorie B concerne les conteneurs dont la composition des gaz est inconnue. Des mesures exhaustives sont faites pour classer ensuite le conteneur dans la catégorie A ou C ;
- La catégorie C concerne les conteneurs qui ne contiennent a priori pas de gaz toxique.

Aléatoirement (environ 1 conteneur sur 20), des mesures exhaustives sont faites pour vérifier les données de la base.

Cette procédure est adaptée aux plates-formes logistiques qui, dans la plupart des cas, reçoivent des conteneurs maritimes provenant du même pays et transportant toujours la même marchandise provenant du même fournisseur.

INTOXICATION DUE AUX GAZ TOXIQUES

Les dockers, lors du déchargement des marchandises, et le personnel douanier, lors du contrôle des marchandises peuvent être exposés à des gaz toxiques à l'ouverture des conteneurs.

Des maux de tête, des vertiges, des troubles de la mémoire et de la concentration, une irritation de la peau, une détresse respiratoire et des nausées peuvent être le signe d'une intoxication aux gaz

toxiques contenus dans les conteneurs. Si les symptômes sont soudains, il s'agit probablement d'une intoxication aigüe.

Dans la littérature, plusieurs cas d'intoxication ont été répertoriés :

- Deux hommes ont été intoxiqués au bromure de méthyle à l'ouverture d'un conteneur. Ils ne portaient pas de protection respiratoire. Ils ont rapidement présenté des troubles neurologiques sévères accompagnés de vertiges et de céphalées. Ils ont ensuite été victime de crises d'épilepsie et sont tombés dans le coma, nécessitant la mise sous respirateur artificiel avec prise de médicaments anti-convulsifs. Les troubles neurologiques se sont prolongés dans le temps avec des troubles de la mémoire, des tremblements involontaires et des épisodes d'ataxie. Le conteneur avait été fumigé 1 mois auparavant avec 64 g/m^3 de bromure de méthyle [19] ;
- En Allemagne, le centre de médecine maritime (ZFAM) a créé une base de données répertoriant les cas d'intoxication à des gaz toxiques. Depuis 2007, 54 cas ont été répertoriés. Les patients présentaient des symptômes similaires : céphalées, vertiges, bouche pâteuse, troubles visuels, goût métallique, trouble du sommeil... le temps d'exposition aux gaz toxiques variaient de 10 minutes à plusieurs semaines [20] ;
- En 2008, un homme thaïlandais de 24 ans a présenté une intoxication au bromure de méthyle alors qu'il travaillait dans un entrepôt de légumes importés. Il présentait des troubles de l'équilibre, des vertiges et une paralysie du pied gauche. 14 de ses collègues ont présenté des symptômes similaires mais moins sévères [21] ;
- En 2010, deux hommes de 22 et 52 ans ont été intoxiqués au bromure de méthyle alors qu'ils travaillaient dans un entrepôt de raisin importé du Chili. Ils ont présenté des troubles neurologiques [22].

MESURES DE GAZ TOXIQUES DANS LES CONTENEURS MARITIMES IMPORTES

Les gaz toxiques présents à l'ouverture des conteneurs proviennent :

- Des marchandises qui relarguent des substances utilisées dans le procédé de fabrication de celles-ci. Les normes concernant l'utilisation de certains composés sont différentes en fonction des continents ;
- De la fumigation :
 - Le conteneur a été fumigé mais n'a pas été ventilé avant son chargement sur le navire. Il contient des concentrations importantes de fumigants, dont certains sont interdits en France. Dans ce cas de figure, le conteneur doit être étiqueté comme ayant été fumigé, la date de ventilation n'étant pas complétée. Il doit être également signalé dans le manifeste des marchandises dangereuses (code UN 3359, classe 9) et il doit être fait mention de la fumigation dans les documents relatifs au conteneur ;
 - Le conteneur a été fumigé et correctement ventilé avant son chargement sur le navire. Dans ce cas de figure, il doit posséder l'affichage relatif à la fumigation avec la date de ventilation complétée. Par contre, aucun document ne permet d'identifier le conteneur comme ayant été fumigé. Le transitaire et l'importateur doivent détenir

un certificat de fumigation pour les services vétérinaires pour les denrées alimentaires.

Depuis 2003, des mesures de gaz toxiques ont été réalisées dans les conteneurs maritimes avant ouverture des portes dans différents ports de la mer du Nord (Tableau 3) [16, 23-30].

En fonction des études, certains gaz sont classés en fumigants ou en polluants émis par les marchandises : le formaldéhyde, l'oxyde d'éthylène et le 1,2-dichloroéthane. Les gaz mesurés dans les 11 études sont :

- Fumigants: phosphine (PH_3), bromure de méthyle (CH_3Br), fluorure de sulfuryle (SO_2F_2), chloropicrine (CCl_3NO_2), acide cyanhydrique (HCN) ;
- Fumigants / Substances émises par la marchandise: formaldéhyde (HCHO), 1,2-dichloroéthane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), oxyde d'éthylène ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) ;
- Substances émises par la marchandise: benzène (C_6H_6), toluène (C_7H_8), monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO_2), ammoniac (NH_3),...

Tableau 3 : Synthèse des différentes études

Lieu de l'étude	Nombre de conteneurs étudiés	Agents chimiques recherchés (AGC)	Systèmes de mesures	Valeurs de comparaison	Résultats	Nombre de conteneurs portant une étiquette faisant mention d'une fumigation	Référence	
1	Rotterdam	2002 : 303	HCOH, SO ₂ F ₂ CH ₃ Br PH ₃ , NH ₃ , CO, CO ₂	DNPH - HPLC/UV Tube colorimétrique, Détecteur IR, Détecteur optique Tedlar - GC/MS Tube colorimétrique Cellule électrochimique	MAC hollandaises (1)	HCOH, PH ₃ , CH ₃ Br détectés dans 21 % des conteneurs (cont.) 5 % > MAC SO ₂ F ₂ pas identifié 15 % des cont. avaient un niveau bas en O ₂ Cont. de denrées alimentaires plus fréquemment fumigés	1 %	Knol de Vos (2003) [23]
2	Rotterdam	2003 : 71 2004 : 84 2005 : 76 2006 : 46	CH ₃ Br, PH ₃ , C ₂ H ₄ Cl ₂ , CCl ₃ NO ₂ , SO ₂ F ₂	Pas spécifié	MAC hollandaises	Augmentation du nombre de conteneurs fumigés Présence de PH ₃ plus fréquente HCOH : 8 % cont. en 2003, 32 % cont. en 2006 C ₆ H ₆ : 4 % en 2003 et 13 % en 2006 Benzène : 4 % en 2003 et 13 % en 2006 Toluène : 2 % en 2003 et 8 % en 2006 Au moins un COV : 8 % en 2003, 30 % en 2006.	NC	De Groot (2007) [24]
3	Hambourg	2006 : 2 113	HCOH, PH ₃ , CH ₃ Br, SO ₂ F ₂ , C ₂ H ₄ O C ₂ H ₄ Cl ₂ , CCl ₃ NO ₂ , C ₆ H ₆	SIFT MS GC-MS portable	REL – OEHHA (2)	56,9 % chine, 12,5 % SE asiatique, 5,7 % continent indien Résidus de fumigation détectés dans 79 % des cont. 70 % des mesures sont supérieures à la REL (dont 31 % HCOH et 5 % C ₆ H ₆) Pas de conteneur avec un document valide au titre du chapitre 5.4.2 du code IMDG	3,6 % (étiquettes abîmées, illisibles ou provenant d'anciens transports)	Baur <i>et al.</i> (2010) [25]
4	Australie	2007-2008 : 14 943	Fumigants	SIFT MS	TWA WES	17 % cont. : présence de fumigants [X] > TWA WES 31 % cont. [HCOH] > TWA WES 26 % cont. [C ₂ H ₄ Br ₂] > TWA WES 18 % cont. [CCl ₃ NO ₂] > TWA WES 13 % cont. [CH ₃ Br] > TWA WES	NC	Frost (2010) Cité par safe work australia (2012) [28]

Lieu de l'étude	Nombre de conteneurs étudiés	Agents chimiques recherchés (AGC)	Systèmes de mesures	Valeurs de comparaison	Résultats	Nombre de conteneurs portant une étiquette faisant mention d'une fumigation	Référence
5 Terminaux du Benelux	2010 : 50 000	CH ₃ Br, CCl ₃ NO ₂ , C ₂ H ₄ Cl ₂ , C ₆ H ₆ , C ₇ H ₈ , C ₈ H ₁₀ , C ₈ H ₈ COV SO ₂ F ₂ CO ₂ , CO, PH ₃	Tubes colorimétriques PID IFRT Détecteurs spécifiques	MAC belges et hollandaises	11 % conteneurs contiennent des gaz toxiques 41004 cont. non alimentaires : 11 % non OK, 38 % valeurs entre 50 et 100 % MAC 1884 cont. denrées alimentaires : 20 % non OK Cont. chaussures : 42 % non OK Cont. produits électroniques : 19 % non OK Cont. divers (meubles de jardin, matériel pour animaux domestiques, outil) : 17 % non OK	NC	Ludo Luyts (2010) [26]
6 Gothenburg	2010 : 101	CH ₃ Br, PH ₃ , SO ₂ F ₂ , CCl ₃ NO ₂ , HCN, COS	FTIR SIFT MS	TWA suédoises STEL values REL	1 cont. > 1 ppm HCOH mesuré dans 2 cont. 6 cont. [CO] > TWA 78 % cont. Présence de méthanol 45 % présence de CO	0	Sverberg et Johanson (2011) [27]
7 Ports italiens	10 000 depuis 2004	COV totaux CH ₃ Br, CCl ₂ NO ₂ , SO ₂ F ₂ , NH ₃ , HCOH, C ₆ H ₆ , C ₇ H ₈ ... PH ₃ , CO, CO ₂ , H ₂ S, SO ₂	PID Tubes colorimétriques Cellule électrochimique	IDLH(3) TLV italienne	[PH ₃] = 680 ppm dans 1 cont. de riz [CH ₃ Br] = 1380 ppm dans 1 cont. de blocs de marbre Sur 5415 cont. denrées alimentaires : 6,6 % [PH ₃] > 50 ppm et 40,6% [PH ₃] compris entre 0,1 et 50 ppm Sur 1362 cont. : 4,7 % [CH ₃ Br] > IDLH et 9,1 % [CH ₃ Br] compris entre 1 ppm et IDLH Sur 9482 cont. 4,7 % [HCOH] > 0,1 ppm et 0,063 % contenaient des résidus de SO ₂ F ₂ 267 cont. transportant des alliages métalliques : AsH ₃ et PH ₃ ont été détectés dans 61,4 % Sur 9482 cont. 5,7 % présentaient une concentration en gaz toxiques > à la IDLH	NC	Tortarolo (2011) [16]

Lieu de l'étude	Nombre de conteneurs étudiés	Agents chimiques recherchés (AGC)	Systèmes de mesures	Valeurs de comparaison	Résultats	Nombre de conteneurs portant une étiquette faisant mention d'une fumigation	Référence																																		
8 Melbourne et Brisbane	76 (4)	CH ₃ Br, CCl ₃ NO ₂ , C ₂ H ₄ O, C ₂ H ₄ Cl ₂ , C ₂ H ₄ Br ₂ , HCN, HCOH, C ₆ H ₆ , C ₇ H ₈ , C ₂ - alkylbenzènes (XYLENES + ETHYLBENZENE) , C ₈ H ₈ , NH ₃	SIFT MS	Australian TWA-WES, Australian STEL MAC hollandaise Chronic REL	<p>Pas de pics d'exposition relevés avec la VEM</p> <p>97,4 % cont. sont > aux LD</p> <p>C₇H₈ dans 92,1 % des cont.</p> <p>C₂-alkylbenzènes dans 73,3 % des cont.</p> <p>CH₃Br dans 68,4 % des cont.</p> <p>CCl₃NO₂ : 5,3 % > WES</p> <p>HCOH : 2,6 % > WES</p> <p>1 cont. [HCOH] = 2 ppm = STEL australienne</p> <p>76,3 % cont. > REL pour au moins 1 AGC</p> <p>68,4 % cont. : [CH₃Br]>REL</p> <p>32,9 % cont. : [PH₃]> REL</p> <p>31,6 % cont. : [C₇H₈]> REL</p> <p>1/3 des cont. sont > aux MAC pour au moins 1 AGC</p> <p>[HCOH] : 19,7 % cont. > MAC</p> <p>[CH₃Br] : 18,4 % cont > MAC</p>	NC	Safe work Australia (2012) [28]																																		
9 Hamburg	152 (4)	CH ₃ Br, C ₂ H ₄ Cl ₂ , C ₆ H ₆ , C ₇ H ₈ , CS ₂	SIFT-MS TD-GC-MS	LD des systèmes	<p>Présence des agents chimiques. Surestimation des concentrations à l'exception du toluène qui est sous-estimé.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">AGC</th> <th colspan="2">TD-GC-MS</th> <th colspan="2">SIFT-MS</th> </tr> <tr> <th>LD_{GC}</th> <th>Nb cont. > LD_{GC}</th> <th>Nb cont. > LD_{SYFT}</th> <th>Nb cont. > LD_{SYFT}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CH₃Br</td> <td>0,006</td> <td>30</td> <td>9</td> <td>61</td> </tr> <tr> <td>C₂H₄Cl₂</td> <td>0,005</td> <td>126</td> <td>27</td> <td>66</td> </tr> <tr> <td>C₆H₆</td> <td>0,003</td> <td>151</td> <td>37</td> <td>44</td> </tr> <tr> <td>C₇H₈</td> <td>0,001</td> <td>152</td> <td>136</td> <td>47</td> </tr> <tr> <td>CS₂</td> <td>0,004</td> <td>141</td> <td>14</td> <td>68</td> </tr> </tbody> </table>	AGC	TD-GC-MS		SIFT-MS		LD _{GC}	Nb cont. > LD _{GC}	Nb cont. > LD _{SYFT}	Nb cont. > LD _{SYFT}	CH ₃ Br	0,006	30	9	61	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,005	126	27	66	C ₆ H ₆	0,003	151	37	44	C ₇ H ₈	0,001	152	136	47	CS ₂	0,004	141	14	68	NC	Poschadel <i>et al.</i> (2012) [29]
AGC	TD-GC-MS		SIFT-MS																																						
	LD _{GC}	Nb cont. > LD _{GC}	Nb cont. > LD _{SYFT}	Nb cont. > LD _{SYFT}																																					
CH ₃ Br	0,006	30	9	61																																					
C ₂ H ₄ Cl ₂	0,005	126	27	66																																					
C ₆ H ₆	0,003	151	37	44																																					
C ₇ H ₈	0,001	152	136	47																																					
CS ₂	0,004	141	14	68																																					

Lieu de l'étude	Nombre de conteneurs étudiés	Agents chimiques recherchés (AGC)	Systèmes de mesures	Valeurs de comparaison	Résultats	Nombre de conteneurs portant une étiquette faisant mention d'une fumigation	Référence
10 Rotterdam et Amsterdam	2007 : 316	CH ₃ Br, PH ₃ , CCl ₃ NO ₂ , C ₂ H ₄ Cl ₂ , C ₆ H ₆ , C ₇ H ₈ , CH ₂ Cl ₂ , CS ₂ , HCOH	Appareils de mesures portables CG-MS	MAC hollandaises	16 % des cont. : une ou plusieurs substances sup aux valeurs limites 90 % des cont. beurre de cacao : [CH ₃ Br] > MAC Cont. beurre de cacao choisis parce qu'ils contenaient du CH ₃ Br	NC	Inspection VROM (2007) cite dans De Groot et Schols (2011) (30)
11 Rotterdam	2008-2009: 1 053	CH ₃ Br, PH ₃ , SO ₂ F ₂ , CCl ₃ NO ₂ , C ₂ H ₄ Cl ₂ , C ₆ H ₆ , C ₇ H ₈ , CH ₂ Cl ₂ , CS ₂ , HCOH	Appareils de mesures portables GC-MS	MAC hollandaises	10 % cont. [gaz toxiques] > MAC Dont 1,6 % étaient considérés comme fumigés	NC	Inspection VROM (2010) cite dans De Groot et Schols (2011) (30)

(1) *Maximaal Aanvaarde Concentraties*

(2) *Office of Environmental Health Hazard Assessment*

(3) *Immediately dangerous for life and health*

(4) *Année des mesures non communiquée dans les documents*

Il est difficile de comparer ces études entre elles pour plusieurs raisons :

- Si pour certaines études, le choix des conteneurs est aléatoire, il est plus ciblé pour d'autres études. Par exemple, le choix des conteneurs a été orienté par le contenu dans l'étude numérotée 10 dans le tableau 3 : les conteneurs contrôlés transportaient du beurre de cacao.
- Les valeurs auxquelles sont comparées les concentrations mesurées sont différentes, il s'agit principalement de la valeur limite d'exposition professionnelle du pays dans lequel se déroule l'étude. Le Tableau 4 montre que ces valeurs sont différentes en fonction des pays.

Tableau 4 : Agents chimiques pouvant être présents dans l'air des conteneurs et leurs valeurs limites d'exposition en ppm utilisées dans les différentes études répertoriées dans la littérature

Agent Chimique			France		Hollande	Belgique	Australie		OEHHA**		Valeur maximale détectée dans les conteneurs [26]
Nom	Formule	N° CAS	VLEP 8h	VLEP-CT	MAC*	MAC*	TWA - WES	STEL	Chronic REL	Accute REL	
Phosphine	PH ₃	7803-51-2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,3	1	0,001	0,3	358
Bromure de méthyle	CH ₃ Br	74-83-9	5	-	0,25	2	5	-	0,001	1	88
Fluorure de sulfuryle	SO ₂ F ₂	2699-79-8	5	-	3	5	5	10	0,005	5	15
Acide cyanhydrique	HCN	74-90-8	2	10	0,9	0,9	10	-	9	340	25
Chloropicrine	CCl ₃ NO ₂	76-06-2	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-	0,06 ppb	0,1	26
Formaldéhyde	HCOH	50-00-0	0,5	1	0,1	0,3	1	2	0,02	0,076	40
Ammoniac	NH ₃	7664-41-7	10	20	20	20	25	35	200	3200	
Oxyde d'éthylène	C ₂ H ₄ O	75-21-8	1	5			1	-	0,017	0,10	
Benzène	C ₆ H ₆	71-43-2	1	-	1	1	1	-	0,018	0,41	119
Toluène	C ₇ H ₈	108-88-3	20	100	40	50	50	150	300	37000	791
1,2-dichloroéthane	C ₂ H ₄ Cl ₂	107-06-2	10	-	1,7	10	10		0,01	1	
Dioxyde de carbone	CO ₂	124-38-9	5000	-	5000	5000	5000	30000	-	-	50890
Monoxyde de carbone	CO	630-08-0	50	-	25	25	30	-	-	23000	1502

*MAC : Maximaal Aanvaarde Concentraties

**OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment

- Les moyens analytiques sont différents en fonction des études : des tubes colorimétriques, une chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par spectrométrie de masse (GC-MS), des détecteurs optiques ou infra-rouge, des cellules électrochimiques, SIFT-MS (Selected ion flow tube – mass spectrometry)... la diversité des appareils analytiques s'explique par les familles d'agents chimiques analysés.
- Les agents chimiques mesurés sont différents en fonction des études, mis à part le bromure de méthyle. La plupart des pays utilisent le bromure de méthyle comme fumigant dans les conteneurs maritimes. Il est mis en œuvre principalement dans le traitement du bois d'emballage (palettes, caisses...). Ce gaz est donc un traceur potentiel d'une éventuelle fumigation.

Une étude publiée par le ministère de la santé publique, du bien-être et du sport hollandais fait une comparaison entre ces différentes études pour comprendre les différences entre les pourcentages de conteneurs fumigés donnés dans chaque étude [30].

- La sélection des conteneurs est variable tant en nombre qu'en provenance. Pour certaines études, les conteneurs ont été contrôlés aléatoirement alors que pour d'autres, ils ont été contrôlés car ils pouvaient présenter des teneurs élevées en résidus de fumigation ;
- La saison n'a pas d'influence significative sur les concentrations en résidus de fumigation ;
- Les résidus de fumigation recherchés sont différents d'une étude à l'autre, ce qui peut expliquer certaines différences dans les pourcentages de conteneurs potentiellement à risques ;
- Les méthodes de mesure diffèrent d'une étude à l'autre. Le formaldéhyde nécessite une attention particulière et les mesures en lecture directe peuvent donner des résultats faux-positifs. Knol *et al.* (2003) mettent en évidence 15 faux-positifs et 38 faux-négatifs lors des mesures directes sur le terrain, en comparaison avec les mesures réalisées au laboratoire ;
- Lors de la comparaison des mesures, il faut également être vigilant sur le choix des valeurs limites d'exposition de référence. Le plus souvent, les valeurs de référence sont celles du pays dans lequel ont lieu les mesures. Baur *et al.* (2010) prennent comme référence les REL de OEHHA, qui sont plus faibles que les valeurs limites d'exposition sur 8h (tableau 4).

Entre 1,5 et 5 % des conteneurs présenteraient des teneurs en fumigants (phosphine, bromure de méthyle, chloropicrine et fluorure de sulfuryle) supérieures à la MAC hollandaise, environ 2 % présentaient des concentrations supérieures à la MAC pour le 1,2-dichloroéthane et 3 à 6 % avaient une concentration supérieure à la MAC pour les substances émises par les marchandises. Au total, le pourcentage de conteneurs ayant des concentrations en résidus de fumigation (à l'exception du formaldéhyde) supérieures à la MAC serait compris entre 7 et 11 %. En ce qui concerne le formaldéhyde, il semble difficile de conclure étant donné la divergence des résultats. Les auteurs estiment que le nombre de conteneurs ayant une concentration en formaldéhyde supérieure à la MAC est compris entre 10 et 20 %. Alors que les pourcentages de conteneurs ayant des concentrations en résidus de fumigation supérieurs à la valeur limite sont alors compris entre 10 % et 43 %, selon les auteurs de chaque étude. Cependant, ces taux ne peuvent pas être comparés étant donné que les valeurs sont différentes d'un pays à l'autre. Pour l'étude de Baur *et al.* (2010), il s'agit essentiellement de conteneurs avec des concentrations élevées en formaldéhyde.

L'étude menée par Baur *et al.* (2010) a mis en évidence que dans 30 % des conteneurs de chaussures, du benzène avait été détecté, majoritairement en provenance de Chine, contre 21 % des conteneurs contenant d'autres marchandises.

En France, un essai de mesures a été réalisé en 2010 sur le port du Havre. Dans 28 % des 120 conteneurs contrôlés, la présence de résidus de fumigation a été mise en évidence, majoritairement la phosphine. Les fumigants représentaient 25 % des conteneurs contrôlés et les substances émises par les marchandises 16 %, un conteneur pouvant contenir des polluants des 2 familles [31].

LES SALARIES POTENTIELLEMENT EXPOSES

LES DOUANIERS

Selon les données 2012 des douanes, le nombre d'agents en activité sur le territoire français est de 17 063 quelle que soit leur affectation [32].

Les douaniers qui interviennent sur les zones portuaires sont équipés de masques à cartouches et doivent respecter un temps d'aération naturelle de 30 minutes avant de pénétrer dans le conteneur. La procédure est décrite dans une circulaire.

LES DOCKERS

La manutention des conteneurs sur les zones portuaires est le plus souvent réalisée par des dockers dont les établissements de rattachement appartiennent au secteur d'activité NAF : 5224A-manutention portuaire. En 2010, selon le pôle emploi, 131 établissements d'un salarié et plus étaient rattachés à ce code (tableau 5) [33]. Ce secteur employait 4 328 salariés. L'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE) indique que 282 établissements de zéro salarié et plus sont répertoriés sous ce code au 1^{er} janvier 2012 (tableau 6) [34]. Ces chiffres ne concernent que les établissements de manutention portuaire. Parmi les salariés exposés aux résidus de fumigation, il y a le personnel douanier, les personnes mandatées par le transitaire pour ouvrir les conteneurs lors des contrôles et le personnel travaillant sur les plateformes logistiques qu'elles soient situées ou non dans les ports. Les chauffeurs des camions peuvent être également concernés s'ils ouvrent les conteneurs sur les plateformes.

Tableau 5 : Répartition du nombre d'établissements et des effectifs en fonction de la tranche d'effectifs dans le secteur NAF 5224A [33]

Classes de salariés	Etablissements	Total H/F
1 à 4 sal	28	76
5 à 9 sal	25	174
10 à 19 sal	27	355
20 à 49 sal	32	1 075
50 à 99 sal	11	743
100 à 199 sal	6	818
200 à 499 sal	1	253
500 sal et +	1	834
Toutes tailles	131	4 328

Tableau 6 : Répartition des établissements en fonction de la tranche d'effectif et de la région [34]

Régions françaises	Total	0 salarié	1 à 2 salariés	3 à 5 salariés	6 à 9 salariés	10 à 19 salariés	20 à 49 salariés	50 à 99 salariés	100 à 199 salariés	200 à 249 salariés	250 à 499 salariés	500 à 999 salariés
Guadeloupe	32	24	1	5	-	-	1	-	1	-	-	-
Martinique	15	10	1	2	1	1	-	-	-	-	-	-
Guyane	7	3	-	1	2	-	1	-	-	-	-	-
La Réunion	13	6	2	-	-	-	1	2	2	-	-	-
Mayotte	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ile-de-France	10	5	-	-	-	2	1	1	-	1	-	-
Champagne-Ardenne	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Picardie	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Haute-Normandie	44	16	3	4	6	2	5	4	2	-	1	1
Centre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Basse-Normandie	6	1	-	2	1	-	2	-	-	-	-	-
Bourgogne	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nord-Pas-de-Calais	15	5	1	-	3	-	1	3	2	-	-	-
Lorraine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alsace	2	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
Franche-Comté	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pays de la Loire	33	13	3	2	3	6	3	2	1	-	-	-
Bretagne	18	5	3	2	-	3	5	-	-	-	-	-
Poitou-Charentes	12	4	2	2	1	1	1	1	-	-	-	-
Aquitaine	16	5	1	2	2	3	1	2	-	-	-	-
Midi-Pyrénées	2	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Limousin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rhône-Alpes	2	-	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-
Auvergne	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Languedoc-Roussillon	17	4	1	2	1	6	2	-	1	-	-	-
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	33	13	1	4	2	2	3	6	2	-	-	-
Corse	3	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-	-
Total	282	117	21	29	23	27	28	23	11	1	1	1

LOCALISATION DES PORTS

Les dockers sont présents sur l'ensemble des ports français [35] :

- 7 grands ports maritimes français (GPMF) : Marseille, Le Havre, Dunkerque, Nantes-Saint Nazaire, Rouen, Bordeaux et La Rochelle. Ils représentent 80 % du trafic maritime de marchandises, dont 99 % pour les conteneurs ;
- 43 ports concédés dépendant des chambres de commerce et d'industrie, dont 7 en Corse ;
- 8 ports dans les DOM/TOM dont 4 ports d'état ;
- 71 ports intérieurs dont 2 principaux qui sont Paris et Strasbourg.

Au total, plus de 39 millions de tonnes (Mt) de marchandises conteneurisées ont transité en 2012 dans les ports français, soit 4,7 millions d'Equivalent Vingt Pieds (EVP) [2]. Si Marseille est le premier port maritime national toutes marchandises confondues, le port du Havre est le premier port concernant les échanges de marchandises transportées par conteneurs (Tableau 7). Ce dernier, dans le cadre du projet HAROPA (Le HAvre, ROuen et PAris) devient le 5^{ème} port nord-européen avec 2,4 millions d'EVP (Tableau 7 et 8) [36].

Tableau 7 : Quantité de marchandises transportées par conteneur en 2012

Port	Marchandises transportées en conteneurs [2]	Nombre de conteneurs	Provenance des marchandises (quel que soit le conditionnement) [37]
HAROPA	23,7 Mt [36] 4,09 Mt (axe Seine)	2,4 MEVP [36] 0,45 MEVP	Asie – Europe – Amériques – Afrique (Rouen)
Marseille	10,4 Mt	1,1 MEVP [38]	Asie – Europe - Afrique
Dunkerque	2,3 Mt	0,26 MEVP [39]	Europe – Amériques - Afrique
Nantes-Saint Nazaire	1,9 Mt	0,18 MEVP [40]	Europe - Amériques
Bordeaux	0,6 Mt	NC	Europe – Afrique - Amériques
La Rochelle	0,1 Mt	NC	Amériques – Afrique - Europe

POSITIONNEMENT DES PORTS FRANÇAIS PAR RAPPORT AUX PORTS EUROPEENS

Selon le bilan annuel des ports et des voies navigables – résultats 2012, les grands ports maritimes français se situent en 6^{ème} place pour le port du Havre dans la zone des ports de la façade Manche, 4^{ème} place pour le port de Nantes-Saint Nazaire dans la zone des ports de la façade Atlantique et en 6^{ème} place pour le port de Marseille dans la zone des ports de la façade Méditerranée (Tableau 8) [2].

Tableau 8 : Trafic de conteneurs des ports pour les façades Manche, Atlantique et Méditerranée en 2012 [2]

Port	Quantité transportée par conteneur en Mt	Port	Quantité transportée par conteneur en Mt
Façade Manche		Façade Atlantique	
Rotterdam	125,4	Bilbao	6,4
Anvers	104,1	Leixões	6,5
Hambourg	89,4	Lisbonne	4,9
Bremen	65,2	Nantes-Saint Nazaire	1,9
HAROPA	23,7	Bordeaux	0,6
(Le Havre / Rouen)	(22,7 / 1,0)	La Corogne	0,1
Zeebrugge	20,3	La Rochelle	0,1
Londres	8,1	Façade Méditerranée	
Dunkerque	2,3	Algeciras	52,9
Oslo	1,3	Valence	52,0
Amsterdam	0,8	Genova	20,6
Gand	0,6	Barcelone	17,4
		La Spezia	12,0
		Marseille	10,4
		Cartagena	0,8

LA MATRICE « MARCHANDISE-PROVENANCE-GAZ TOXIQUE »

Cette matrice est la synthèse des données répertoriées dans les différentes publications. Elle comporte 239 couples « marchandise-gaz toxique », dont 138 ayant la provenance renseignée. Les données collectées proviennent des publications allemandes, belges et néerlandaises, les mesures ont été réalisées dans les ports de ces pays : Anvers, Rotterdam, Hambourg... [23, 26, 41].

Les marchandises sont regroupées en famille : chaussures, textiles, décoration, mobilier, bois, produits ménagers et électroniques, emballage, outils, pierre, métal/verre, synthétique, tabac, denrées alimentaires, caoutchouc, encres, jouets.

La provenance n'était disponible que dans un seul document : Asie, Océanie, Afrique, Europe, Amérique, non spécifiée dans les études.

Les conteneurs contiennent majoritairement du formaldéhyde, du monoxyde de carbone, du bromure de méthyle et de la phosphine (Figure 3). Lorsque la provenance est connue, la plus citée est l'Asie (Figure 4). Les denrées alimentaires sont importées en Europe du continent américain, alors que les appareils électroménagers et électroniques sont importés d'Asie. Les chaussures et le textile proviennent majoritairement d'Asie (Figure 5).

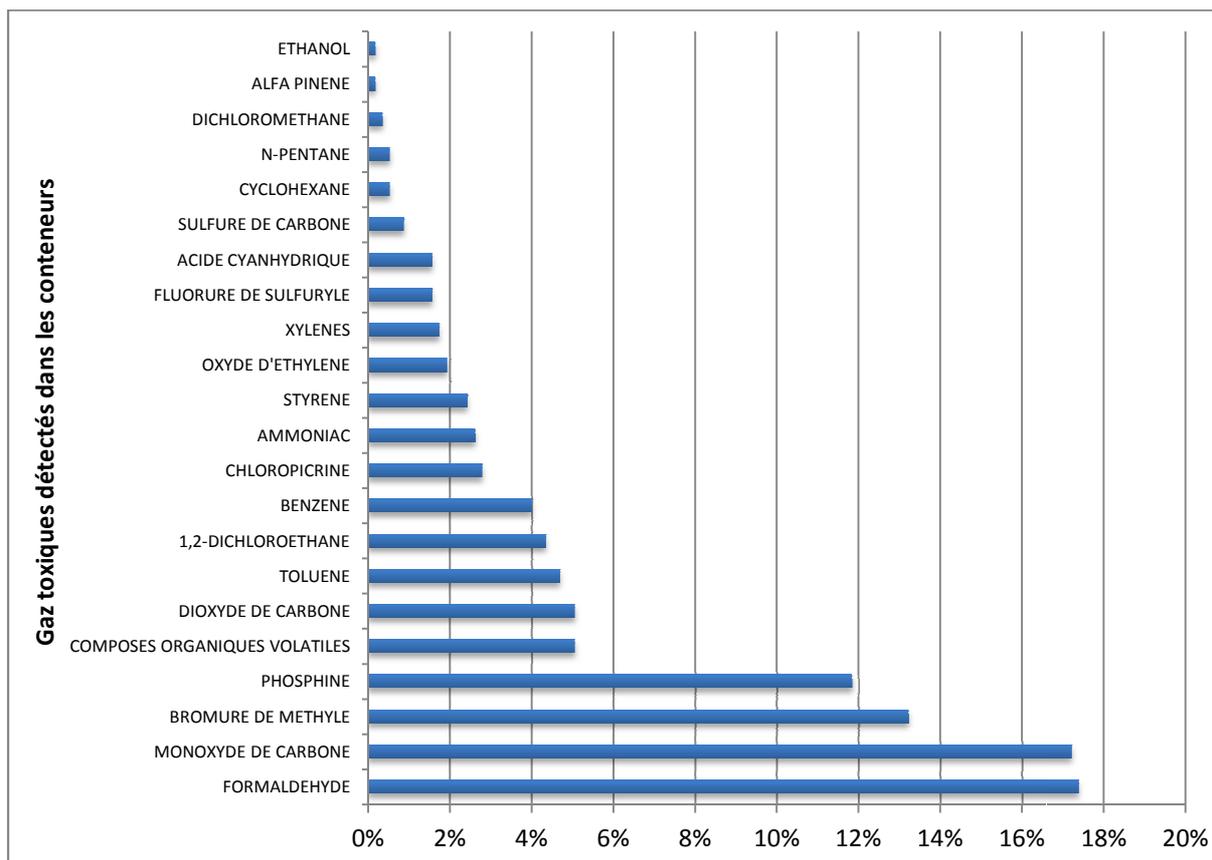


Figure 3 : Pourcentage de citations (total 575) des gaz toxiques détectés dans les 239 conteneurs répertoriés dans la matrice

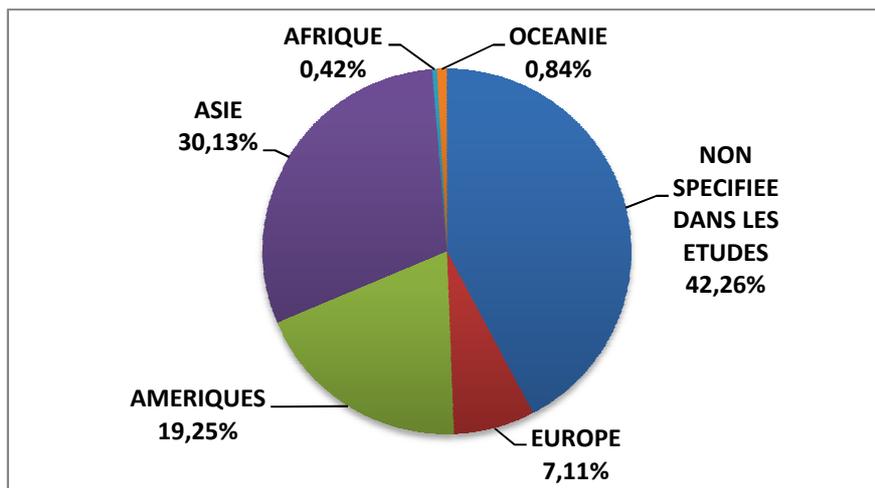


Figure 4 : Répartition des conteneurs dans lesquels au moins un gaz toxique a été détecté en fonction de la provenance

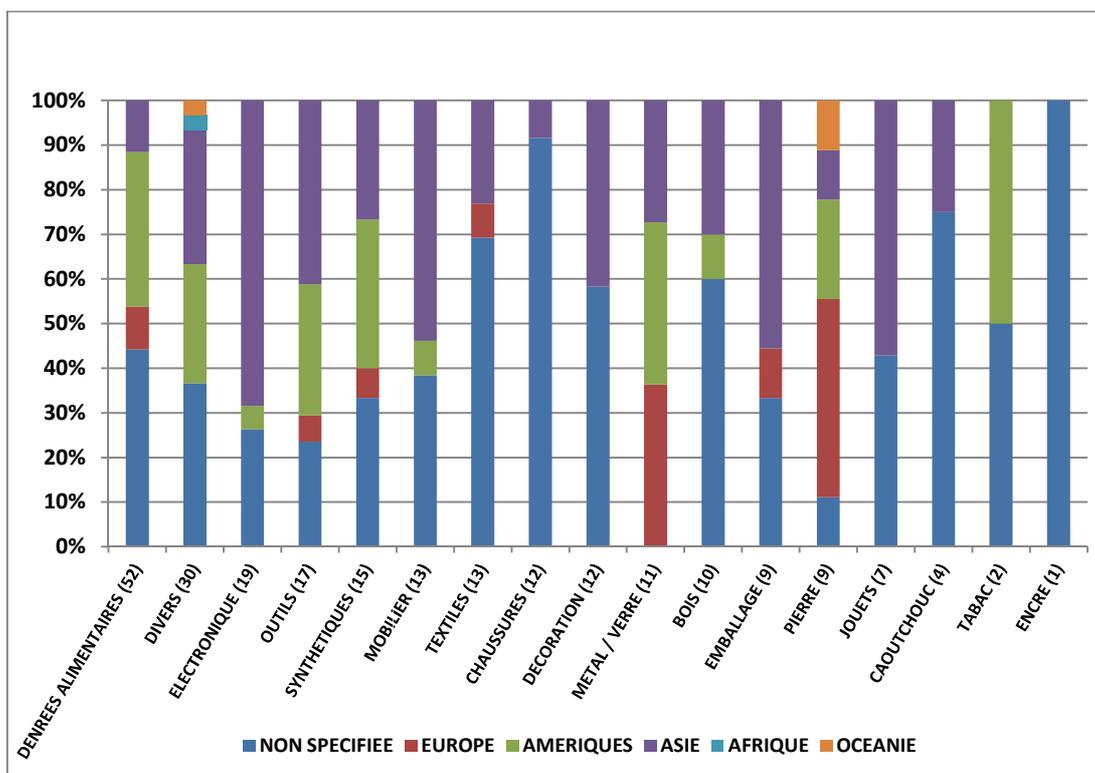


Figure 5: Répartition des marchandises en fonction de la provenance

Sur l'ensemble des données de la matrice, la phosphine est utilisée majoritairement dans les conteneurs de céréales. Dans ces mêmes conteneurs, le bromure de méthyle, le formaldéhyde et le monoxyde de carbone ont également été détectés. Les conteneurs de chaussures peuvent contenir du formaldéhyde, du toluène et des composés organiques volatiles en général. L'oxyde d'éthylène est présent dans les plastiques des chaussures. La présence de bromure de méthyle dans les conteneurs d'appareils électroniques et ménagers pourrait être due à l'utilisation d'emballages en bois qui sont traités par ce fumigant (Figure 6).

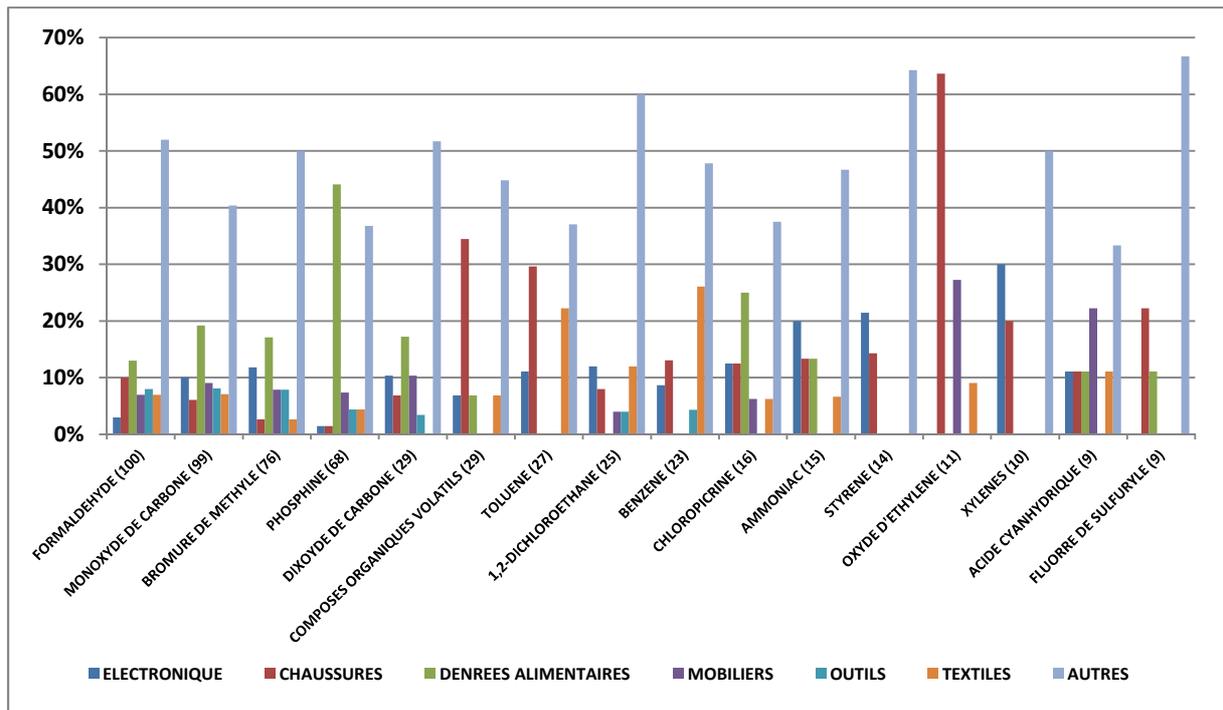


Figure 6 : Nombre de citations des gaz toxiques mesurés dans les conteneurs en fonction de la marchandise

La phosphine est présente majoritairement dans les conteneurs de denrées alimentaires quelle que soit la provenance (Figure 7). Le bromure de méthyle est principalement présent dans les conteneurs en provenance d'Asie quelle que soit la marchandise. Sa présence dans les conteneurs d'appareils électroniques, d'outils, d'objets de décoration peut en partie s'expliquer par la présence d'emballages en bois traités par ce fumigant (Figure 8). Il est difficile de donner une tendance pour le formaldéhyde et le monoxyde de carbone, il est présent dans de nombreux conteneurs provenant essentiellement des Amériques et d'Asie. Ils sont présents majoritairement dans les conteneurs de denrées alimentaires provenant des Amériques. Le monoxyde de carbone est également très présent dans les conteneurs d'appareils électroniques ou électroménagers (Figure 9 et 10).

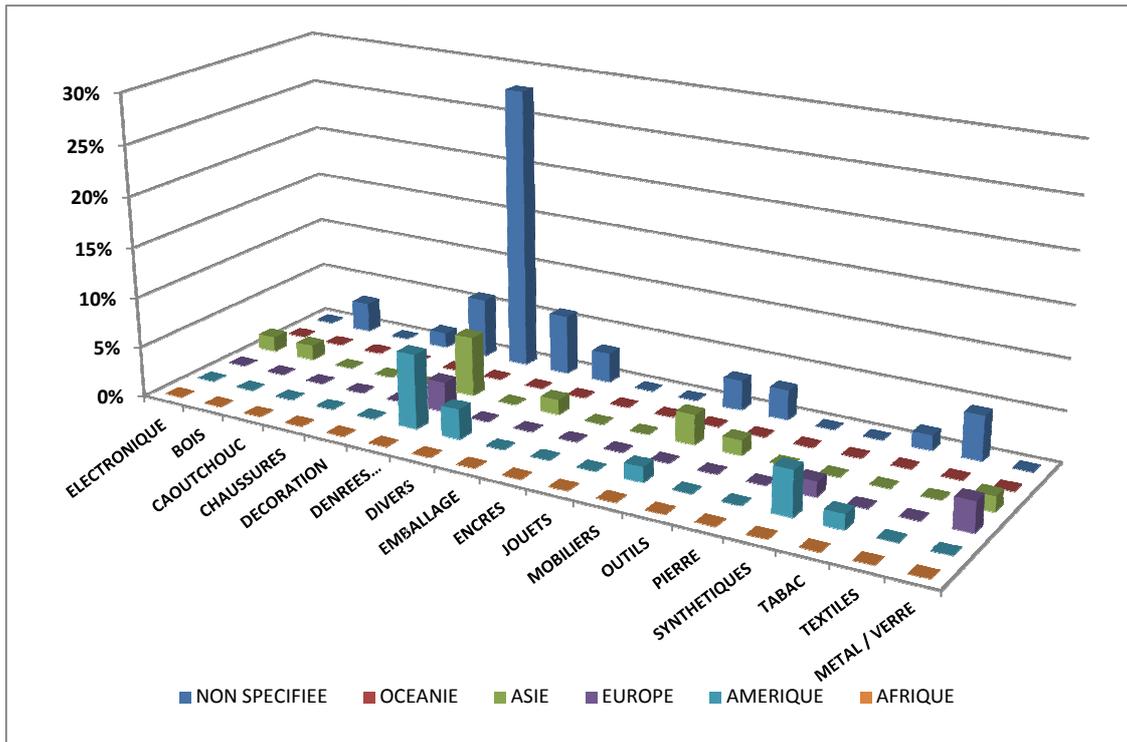


Figure 7: Pourcentage de conteneurs contenant de la phosphine répartis par famille de marchandises par continent d'origine

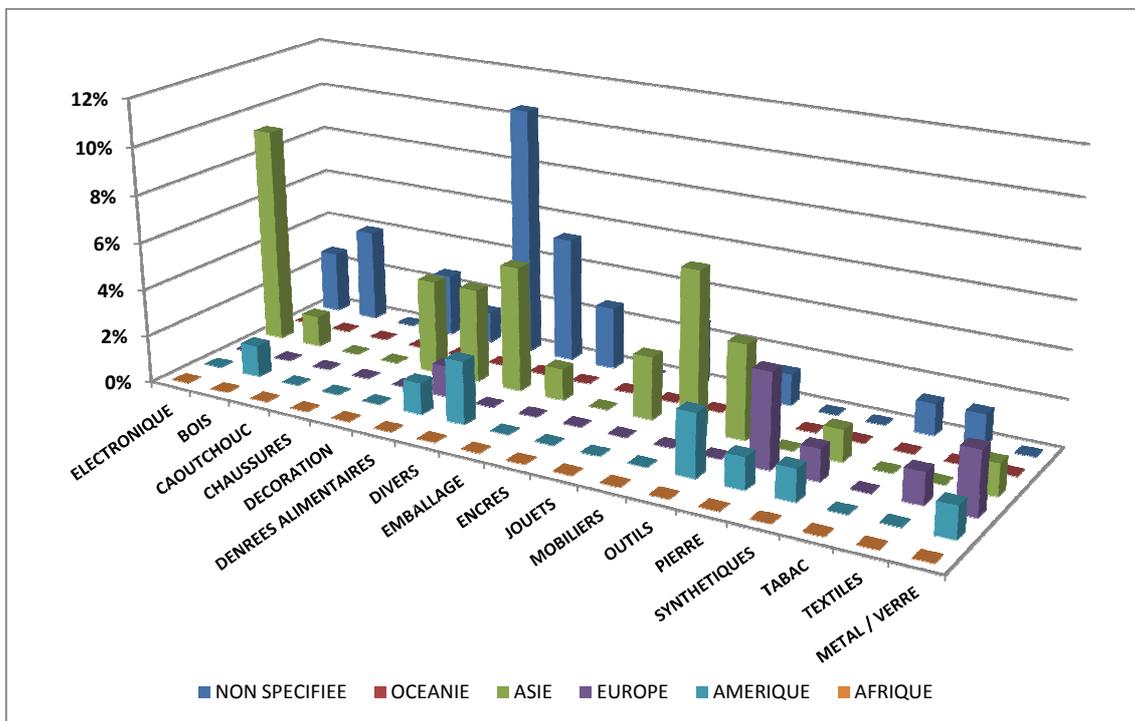


Figure 8: Pourcentage de conteneurs contenant du bromure de méthyle répartis par famille de marchandises par continent d'origine

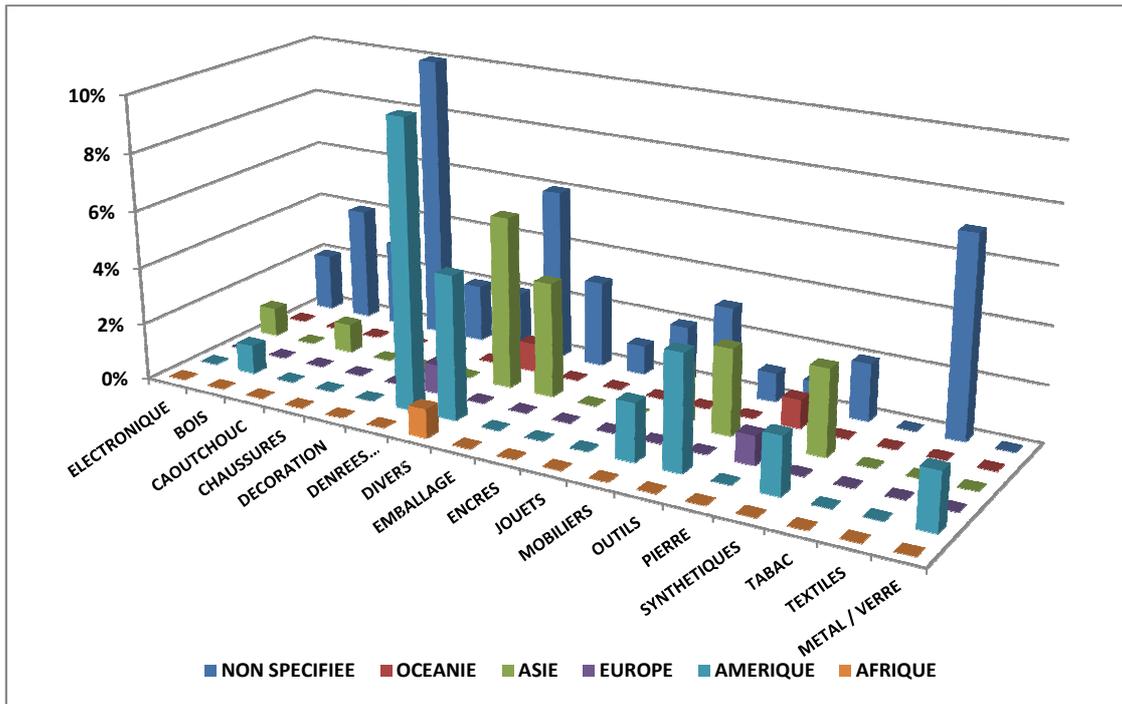


Figure 9: Pourcentage de conteneurs contenant du formaldéhyde répartis par famille de marchandises par continent d'origine

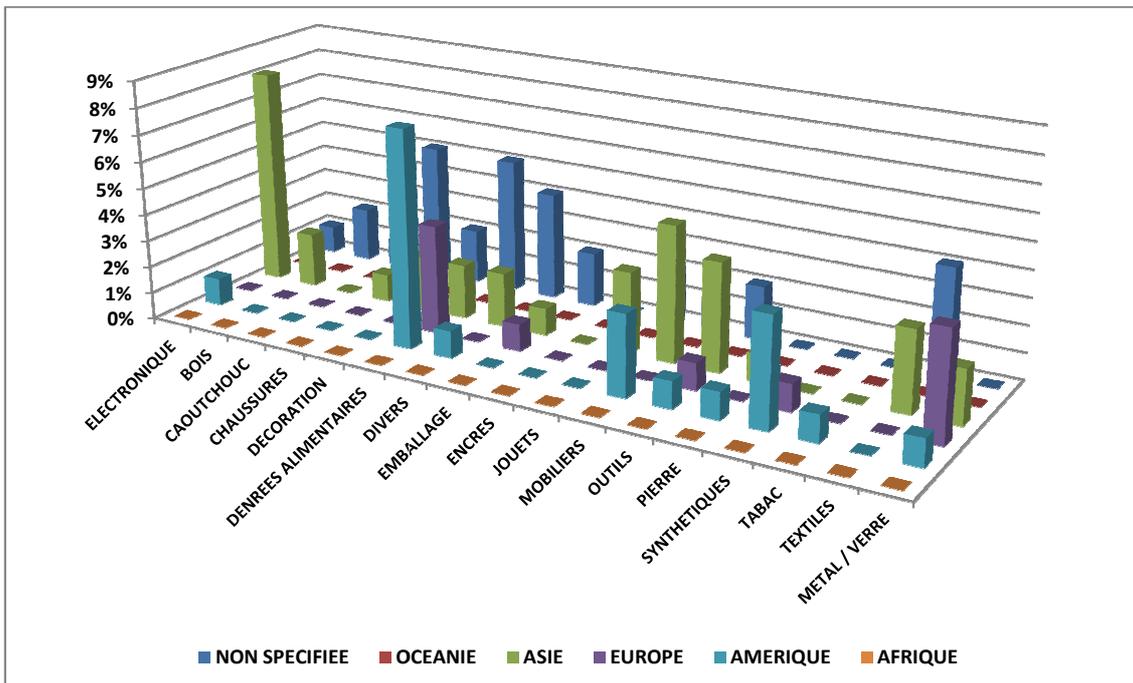


Figure 10 : Pourcentage de conteneurs contenant du monoxyde de carbone répartis par famille de marchandises par continent d'origine

Ces résultats sont compatibles avec les données citées dans la littérature (Tableau 9). Il n'a pas été possible de fournir des mesures d'exposition de manière précise. Quelques concentrations par fumigant sont citées dans la littérature (Tableau 10). Il s'agit de valeurs maximales mesurées dans conteneurs, mais aucune précision sur la marchandise transportée n'est fournie. La valeur de la médiane, ainsi que la dispersion des mesures ne sont pas indiquées dans la présentation dont ces valeurs sont issues. La méthode de sélection des conteneurs, ainsi que la technique de prélèvement et d'analyse ne sont pas précisées. Ces valeurs étaient toujours supérieures aux valeurs limites d'exposition professionnelles, entre 5 et 3600 fois plus élevées. Les marchandises stockées dans les conteneurs étaient des chaussures, du bois, des équipements électroniques, des jouets, des vêtements, de la nourriture, des objets de décoration, du caoutchouc, des résines, du ciment, des matériaux d'isolation et des produits consommables [26].

Tableau 9 : Fumigants utilisés en fonction de la marchandise transportée [42]

Type de marchandise	Fumigants
Produits agricoles : céréales, légumes, fruits, fruits à coques, tabac	Phosphine Azote ou CO2 (asphyxie des nuisibles)
Meubles, produits en bois, appareils électriques et électroniques...	Bromure de méthyle, fluorure de sulfuryle, acide cyanhydrique
Produits en cuirs	Benzène (aspergé sur la marchandise)

Tableau 10 : Concentrations maximales des différents polluants mesurés dans les conteneurs et identification de la marchandise [26]

	PH3	CH3Br	SO2F2	HCN	CCl3NO2	HCOH	C6H6	C7H8	C8H8	C8H10	CO	CO2
Conc. Max. (ppm)*	358	88	15	25	26	40	119	791	302	676	1502	50890
Chaussures		X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Produits électroniques		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
Bois	X	X	X		X	X	X				X	
Jouets		X									X	
Divers	X	X	X			X		X	X	X	X	X
Textiles	X					X	X	X			X	
Denrées alimentaires	X	X	X								X	X
Objets décoratifs			X						X			X
Résines			X		X	X	X	X				X
Caoutchouc			X			X	X					X
Ciment						X	X		X			
Isolants									X	X		
Emballages	X	X				X		X			X	

*concentration maximale détectée dans les conteneurs

LES MOYENS DE MESURES DES POLLUANTS DANS LES CONTENEURS

Il existe différents moyens de mesures permettant d'identifier les gaz toxiques dans les conteneurs :

- des tubes colorimétriques ;
- des systèmes de mesures portables ;
- des appareils de laboratoires transportables ;
- des appareils de laboratoires nécessitant de prélever un échantillon d'air à l'aide d'un canister, d'un sac tedlar® ou d'un tube.

Le Tableau 1 reprend les avantages et les inconvénients de chaque famille de moyen de prélèvement. Les fiches techniques des tubes colorimétriques, des appareils de mesures portatifs et du SIFT-MS sont données en annexe 6.

Tableau 1 : Comparaison des différents systèmes de prélèvement

	Tubes colorimétriques	Appareils portatifs	Appareils transportables	Analyses en laboratoire
Mesure	Directe	Directe	Indirecte	Indirecte
Simplicité	+++	++	+	-
Type de mesure	Qualitatif	Quantitatif	Quantitatif	Quantitatif
Délai d'analyse	Immédiat	immédiat	Presqu'immédiat	différé
Spécificité	Non	Non	Oui	Oui
Sensibilité	-	+	++	+++
Spectre de l'analyse	1 agent chimique par tube	Quelques agents chimiques par appareil	Tous les gaz toxiques	Tous les gaz toxiques sur différents appareils analytiques
Coût d'investissement	Faible	Elevé	Modéré	Modéré
Coût de l'analyse	Elevé	Faible	Faible	Elevé
Gestion des déchets	Oui	Non	Non	Non
Fiabilité de la mesure / interférences	-	+	++	+++

LES TUBES COLORIMÉTRIQUES

PRINCIPE

Le prélèvement se fait sur des tubes reliés à une pompe. Les tubes étant spécifiques à un agent chimique, il est possible de mettre cinq tubes en série pour prélever cinq agents chimiques différents.

Au passage de l'air chargé en polluant, la matière réactive à l'intérieur du tube se colore. La quantité de réactif coloré couplée à la graduation indiquée sur le tube indique la plage de concentration en polluant de l'air. Il s'agit donc d'une méthode semi-quantitative qui donne une indication sur la présence d'un agent chimique et sur son niveau de concentration.

AVANTAGES

Les tubes colorimétriques sont faciles à mettre en œuvre et sont peu coûteux en investissement (la pompe uniquement). La technique est une première approche et permet de savoir si un agent chimique est présent ou non dans l'atmosphère. La présence de graduation sur le tube donne également une indication sur la plage de concentration de l'agent chimique.

Le changement de couleur après le passage de l'agent chimique est clair et rapide.

Contrairement aux autres techniques de mesures, il n'est pas nécessaire de calibrer le système de prélèvement.

INCONVENIENTS

Un tube est spécifique à un polluant, il faut donc prévoir plusieurs tubes pour mesurer plusieurs agents chimiques, notamment si un screening des agents chimiques présents est envisagé.

Comme la matière contenue dans les tubes réagit avec l'agent chimique à son passage, une mesure, qu'elle soit positive ou négative, nécessite un nouveau tube. En fonction du nombre de mesures à effectuer, le nombre de consommables peut être élevé, d'où un coût en consommables non négligeable.

Ces tubes contiennent de la matière réactive, ils doivent être conservés à des températures modérées. Ils possèdent également une durée de conservation au-delà de laquelle les résultats peuvent être erronés. Il est donc nécessaire de prévoir une procédure de gestion et de conservation de ces tubes.

Les tubes usagés sont considérés comme des déchets chimiques, il faut donc prévoir l'élimination de ces tubes dans la filière adéquate, ce qui engendre un coût supplémentaire

Cette technique ne donne qu'une indication sur la concentration d'un agent chimique. Un couplage avec une technique analytique plus précise est obligatoire pour connaître la concentration exacte de l'agent chimique.

LES SYSTEMES DE MESURE PORTABLES

PRINCIPE

Il s'agit de détecteurs par photo ionisation, par cellule électrochimique, par infrarouge.

AVANTAGES

L'analyse par l'un de ces systèmes est quasi-immédiate, moins de 5 minutes. La mesure est multi-élémentaire et quantitative.

Elle ne nécessite pas de consommable, mis à part la bouteille de gaz pour étalonner les appareils.

INCONVENIENTS

Les détecteurs d'appareils portatifs sont spécifiques. Seuls les agents chimiques pour lesquels l'appareil a été calibré seront détectés.

Le coût d'achat des appareils est élevé.

LES APPAREILS DE LABORATOIRE TRANSPORTABLES

PRINCIPE

Il s'agit de chromatographes en phase gaz en mode de sélection d'ion spécifique couplés à un spectroscope de masse.

AVANTAGES

L'analyse par l'un de ces systèmes est quasi-immédiate, moins de 5 minutes. La mesure est multi-élémentaire et quantitative.

Elle ne nécessite pas de consommable, mis à part la bouteille de gaz pour étalonner les appareils.

INCONVENIENTS

Pour l'appareil transportable, la gamme d'analyse est plus étendue. Il faut faire attention lors d'une mesure de formaldéhyde. En effet, l'étude de Knol de Vos (2002) a mis en évidence un nombre important de faux positifs et de faux négatifs [23]. L'appareil peut sous-estimer ou sur-estimer les concentrations de certains composés chimiques [29].

LES APPAREILS DE LABORATOIRE

PRINCIPE

Le prélèvement d'air se fait à l'aide de canister, de sac Tedlar[®] ou de tubes de thermodésorption. L'analyse se fait en laboratoire à l'aide d'une chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-MS), un système de thermodésorption étant placé en amont de la chaîne analytique si le prélèvement se fait sur un tube. La chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à un détecteur ultraviolet (UV) ou à un infra-rouge (IR) peut également être utilisée. De manière générale, toutes les techniques d'analyse peuvent être utilisées en laboratoire.

AVANTAGES

Les analyses faites en laboratoire sont très précises, beaucoup plus exhaustives dans la détection des résidus de fumigation. Par contre, le délai de rendu des résultats peut être long (supérieur à 24h).

Les gaz sont prélevés dans des canisters, dans des sacs Tedlar[®] ou sur des tubes. Les trois systèmes sont réutilisables après purge et nettoyage de l'intérieur. Les canisters sont traités en surface pour éviter l'adsorption des polluants sur les parois, il est tout de même nécessaire de vérifier la non-adsorption des polluants lors du stockage des conteneurs.

INCONVENIENTS

L'analyse de composés chimiques en laboratoire est coûteuse. Le délai de rendu des résultats est long (il faut ajouter le temps d'acheminement des échantillons).

Lors du prélèvement en canister ou en sacs, il faut s'assurer qu'il n'y ait pas d'adsorption des agents chimiques sur les parois et que les agents chimiques ne soient pas corrosifs envers les systèmes de prélèvements.

Les analyses en laboratoire sont destructrices dans la majorité des cas, elle ne peut alors être réalisée qu'une seule fois. En cas de résultat aberrant, il est impossible de contrôler la mesure.

LES MOYENS DE VENTILATION

Pour ventiler un conteneur, il existe deux méthodes :

- La première est la méthode dite de ventilation naturelle. Les portes du conteneur sont ouvertes, l'échange gazeux entre l'intérieur et l'extérieur du conteneur se fait naturellement ;
- La seconde méthode consiste à placer un système de soufflerie ou d'aspiration de l'air du conteneur. Les gaz sortant sont piégés sur un filtre de charbon actif. Un exemple de système de ventilation est donné en annexe 7.

Aucun pays n'a défini de temps de ventilation optimal. Le Canada préconise 12 heures si le conteneur est ventilé naturellement. Ce temps est divisé par deux (6 heures) si le conteneur est ventilé mécaniquement.

En France, le temps de ventilation naturelle est de 30 minutes, mais ce temps est purement théorique. Les conteneurs sont systématiquement ventilés même si aucun gaz toxique n'est présent.

Certains conteneurs ont des concentrations en gaz toxiques élevées et nécessiteraient un temps de ventilation naturelle plus long ou l'utilisation d'une ventilation mécanique.

Les premiers résultats de l'étude menée par le département « Ingénierie des Procédés » de l'INRS indiquent que le taux de remplissage du conteneur et la disposition des marchandises à l'intérieur du conteneur sont deux facteurs importants de l'efficacité de la ventilation. Plus le conteneur contiendra de marchandises, plus il sera difficile d'aérer le fond du conteneur, des poches de gaz peuvent alors se former.

CONCLUSION

La présence des gaz toxiques dans les conteneurs est un sujet complexe pour plusieurs raisons.

Les différentes études ont mis en évidence un nombre important de gaz toxiques susceptibles de se trouver dans l'air des conteneurs maritimes. Ces gaz proviennent des marchandises transportées mais également de la désorption des fumigants des marchandises, même si la ventilation après fumigation a été correctement réalisée. Il n'existe pas de réglementation internationale concernant la fumigation des conteneurs. L'OMI édite périodiquement des recommandations que doivent traduire en droit national les différents états-membres. Cependant, cette transcription est hétérogène et fonction des pays.

Selon les recommandations, les conteneurs sous fumigation ou ayant été fumigés doivent être signalés par un étiquetage apposé sur le conteneur de manière visible. D'après les différentes études répertoriées dans la littérature, cet étiquetage est absent sur la majorité des conteneurs fumigés.

Les dockers ne sont pas informés de la présence probable de gaz toxiques dans les conteneurs. Une connaissance de la provenance et de la nature des marchandises pourrait les renseigner sur la présence de gaz toxiques dans les conteneurs qu'ils doivent ouvrir et les orienter sur le choix de la procédure à suivre.

Les fumigants font partie de différentes familles chimiques pour lesquelles les moyens de mesure sont spécifiques à chacune d'elles. Pour connaître la composition de l'air d'un conteneur, il est nécessaire de disposer d'un nombre important de systèmes de mesures. La mesure des gaz toxiques en laboratoire semble la plus fiable et la plus précise. Cependant, il paraît difficile de réaliser de telles analyses pour contrôler l'absence de gaz toxiques dans les conteneurs car le temps d'immobilisation de ces derniers est un paramètre essentiel. Celui-ci doit être relativement court pour limiter les coûts commerciaux. Si le temps d'analyse est trop long, les douaniers et les dockers pourraient intervenir avant le rendu des résultats. Leur sécurité à l'ouverture des conteneurs ne serait plus assurée.

Cette étude s'est focalisée uniquement sur l'intoxication aux gaz toxiques du personnel portuaire (4 328 dockers en 2010) et douanier (17 063 douaniers présents sur le territoire français en 2012) à l'ouverture des conteneurs. Cependant, la majorité des conteneurs maritimes est ouverte sur des plateformes logistiques. Ce sont des lieux fermés, mal ventilés et le nombre de conteneurs ouverts quotidiennement est beaucoup plus important que sur les ports. Cette activité regroupe 6 972 établissements et 177 222 salariés en 2010 (tableau 12) [33]. Dans ces chiffres ne sont pas pris en compte les salariés travaillant dans les dépôts des magasins.

Tableau 12 : Nombre d'établissements et de salariés pouvant être exposés directement ou indirectement aux gaz toxiques présents dans les conteneurs maritimes [33]

Secteur d'activité	NAF	Nombre d'établissements	Nombre de salariés
Entreposage et Stockage non frigorifique	52.10B	2 204	67 077
Manutention non portuaire	52.24B	253	5 778
Messagerie et frêt express	52.29A	1 206	41 988
Affrètement et organisation des transports	52.29B	3 309	62 379

PERSPECTIVES ET ACTIONS DE PREVENTION PROPOSEES

Pour prévenir les intoxications du personnel douanier et portuaire, il existe plusieurs solutions de prévention dont la mise en place est plus ou moins rapide :

- Port systématique d'un appareil de protection respiratoire (APR) :
 - Seul le masque isolant avec apport d'air frais (en bouteille) semble être le plus adapté pour protéger les salariés de l'ensemble des polluants. Il n'existe pas de cartouches permettant de piéger tous les polluants de manière efficace ;
- Ventilation systématique des conteneurs :
 - Tous les conteneurs ne nécessitent pas de ventilation ;
 - Il est nécessaire de déterminer le type de ventilation à mettre en place, naturelle ou mécanique ;
 - Le temps de ventilation doit être optimal, celui-ci dépend de la configuration du chargement, de la concentration en gaz toxique. Des essais sont en cours dans le département Ingénierie des Procédés (IP) de l'INRS ;
- Mesure systématique de tous les conteneurs entrant dans les ports :
 - Cette méthode permettrait de ne ventiler que les conteneurs dans lesquels des gaz toxiques ont été détectés ;
 - Il ne faut pas que le temps entre l'immobilisation du conteneur pour la mesure et le rendu des résultats soit trop long ;
 - Les tubes colorimétriques et les appareils portatifs sont sélectifs par rapport aux gaz mesurés, il est nécessaire de déterminer une liste d'agents chimiques à mesurer ;
 - Il faut également réaliser des tests de comparaison des différents moyens analytiques pour s'assurer de la pertinence et de la fiabilité des résultats ;
- Mesure systématique des COV totaux :
 - Cette technique est facile à mettre en œuvre ;
 - En admettant que dès que la concentration en COV totaux est positive, il y a un risque d'exposition des salariés à l'ouverture des conteneurs. Ces conteneurs seront alors ventilés ;
- Information sur la marchandise aux dockers :
 - Si le personnel portuaire et douanier connaissait la marchandise, il pourrait prendre les dispositions nécessaires pour éviter l'exposition (mesures, ventilation, APR adaptés) ;
 - Un outil d'aide à la décision pourrait être créé à partir de la matrice « marchandise – provenance – gaz toxique ». Cependant cette matrice ne serait qu'un outil d'information, la variabilité constatée quant à la présence de gaz toxiques est tellement importante qu'elle ne peut pas être considérée comme outil de décision ;
 - Le contenu du conteneur pourrait être connu via l'annonce prévisionnelle de déchargement à condition que le champ descriptif de la marchandise soit complété de manière plus précise, en proposant par exemple une liste fermée, la plus exhaustive possible des marchandises transportées, en anglais (langue internationale) et en français (langue d'utilisation de ce logiciel) ;

- Etiquetage obligatoire des conteneurs ayant été fumigés, même s'ils ont été ventilés avant embarquement :
 - L'étiquetage devrait se faire sur plaque métallique plutôt que sur papier ;
 - Une réglementation internationale devrait être rédigée dans ce sens. La transcription en droit national devrait être obligatoire ;
 - La mise en place de cette mesure serait effective à long terme ;
- Modification de la conception des conteneurs pour y adapter un système de ventilation par ajout d'un faux plancher ou d'un faux plafond percé permettant une circulation d'air même si le conteneur est plein :
 - Etant donné que la durée de vie d'un conteneur est de 4 à 5 ans, la modification de l'ensemble du parc de conteneurs serait relativement rapide ;
 - La conception d'un conteneur est normée. Il est donc nécessaire d'intervenir auprès du comité international de normalisation pour modifier les textes ;
- Diffusion d'une plaquette d'information aux dockers et aux douaniers :
 - Une action du même genre a été réalisée en Belgique (annexe 7) ;
 - La CGT dockers du port du Havre avait réalisé une action de prévention de ce type au début de l'année 2013 en distribuant une plaquette informative rédigée en français, en anglais et en espagnol. Cependant, elle est très générale (annexe 8) ;
 - Le groupe européen de service de contrôle routier (Euro Contrôle Route) dont le siège est situé en Belgique a également diffusé un protocole de reconnaissance des conteneurs éventuellement fumigés. Il décrit l'ouverture des conteneurs en 3 étapes dont la seconde consiste à faire des mesures. Il préconise également le port d'APR isolants (annexe 9).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Baur, X., Budnik L.T., Preisser A.M. - Health risks of residual fumigants in international transport containers. *Dtsch. Med. Wochenschr.* 2010. 135(11): 516-521
- 2 Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie : "Bilan annuel des ports et des voies navigables - Résultats 2012". 2013. 36p
- 3 Arrêté du 4 août 1986 relatif aux conditions générales d'emploi de certains fumigants en agriculture et dispositions particulières visant le bromure de méthyle, le phosphore d'hydrogène et l'acide cyanhydrique - modifié par les arrêtés du 5 mai 1988 et du 5 juillet 2006. 1986
- 4 Décret n°88-448 du 26 avril 1988 relatif à la protection des travailleurs exposés aux gaz destinés aux opérations de fumigation. 1988
- 5 Health and Safety Executive - Fumigation: Health and Safety guidance for employers and technicians carrying out fumigation operations. 2005. 37p
- 6 Gefahrstoffe werden vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales - Begasungen (Fumigations) - TRGS 512. 2008. 43p
- 7 Ministère de la justice - DORS/2007-128 : Règlement sur les cargaisons, la fumigation et l'outillage de chargement. 2012. 136p
- 8 Grains Research and Development Corporation - Fumigating with phosphine, other fumigants and controlled atmospheres. 2012. 16p
- 9 Australian Government - Methyl bromide - questions and answers. 2012. 3p
- 10 Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture - NIMP 15 - Réglementation des matériaux d'emballage en bois utilisés dans le commerce international. In « Normes Internationales pour les mesures Phytosanitaires ». 2009. 18p
- 11 International Maritime Organization - Code Maritime international des marchandises dangereuses – supplément. IMO publishing, Londres, 2010
- 12 Arrêté du 23 novembre 1987 relatif à la sécurité des navires. 1987
- 13 Gyptis - Logiciel AP+ Port Community System. <http://www.gyptis.fr/nos-solutions/ap-plus/caracteristiques-ap-plus> (consulté le 14 juin 2013)
- 14 Nordiko – Système de quarantaine. <http://www.nordiko.com.au/index.php?id83&L=3> (consulté le 14 juin 2013)
- 15 Suidman, D., Houweling F., Bonewit J. - Handbook - Toxic gases and vapours - How to open import containers safely and organise a safe cargo flow. NT Publisher, Rotterdam, 2010.
- 16 Tortarolo, Y. - Fumigants and dangerous gases in freight containers - Italian experiences. *Zentralblatt für Arbeitsmedizin Arbeitsschutz und Ergonomie.* 2011. **61**(11): 371-377
- 17 Agence des services frontaliers du Canada - Test et ventilation des conteneurs maritimes. 2008. <http://www.cbsa-asfc.gc.ca/media/facrs-faits/065-fra.html> (consulté le 14 juin 2013)
- 18 gaztoxique.be - Procédure à suivre : manipuler en toute sécurité les gaz dans les conteneurs maritimes. 2013. <http://www.gaztoxiques.be/manipuler-les-conteneurs/procedure-a-suivre-pour-les-conteneurs-maritimes> (consulté le 13 juin 2013)
- 19 Spijkerboer, H., de Vries I., Meulenbelt J. - Use of fumigants in sea containers can lead to serious human poisonings. *Toxicologic Letters.* 2008. **180**: S139-S140
- 20 Central Institute for Occupational Medicine and Maritime Medicine - Data Base: Patients intoxicated with Fumigants (cases since 2007). 2013. <http://www.port-health.org/html-tox/Intoxic.html>
- 21 Suwanlaong, K., Phanthumchinda K. - Neurological manifestation of methyl bromide intoxication. *Journal of the Medical Association of Thailand.* 2008. **91**(3): 421-426
- 22 Center of disease Control and Prevention - Illness associated with exposure to methyl bromide - fumigated produce - California 2010. 2010.
- 23 Knol-de Vos, T. - Measuring the amount of gas in import containers. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. 2002. 44p

- 24 De Groot, G.M. - Trendanalyse schadelijke gassen in containers. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu – Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport. 2007.23p
- 25 Baur, X., Poschadel B., Budnik L.T. - High frequency of fumigants and other toxic gases in imported freight containers - an underestimated occupational and community health risk. *Occupational and Environmental Medicine*. 2010. **67**(3): 207-212
- 26 Luyts, L. - Security of import containers : Pratical experiences at benelux terminals. In Internation Workshop : Toxic gases and vapors in cargo. Don't get caught by surprise. Fumigation and Health Protection Services (ed.), Brussel. 2010. 20p
- 27 Svedberg, U., Johanson G. - Fumigants, VOCs and other hazardous materials: experiences from various countries: Results and reflections from measurements of import containers in Sweden. In « How to handle import containers safely » - International Workshop 2011/12/7. Hamburg, 2011.
- 28 Wagstaffe, M., Prezant B., Keer S., Brewer N., Douwes J., McGlothlin J.et al. - Hazard Surveillance: Residual Chemicals in Shipping Containers - Safe Work Australia, Cambera. 2012. 101 p.
- 29 Poschadel, B., Budnik L.T., Baur X. - Air contaminations of freight containers by fumigants and solvents - A comparison of two analytical systems. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft*. 2012. **72**(7-8): 298-302
- 30 De Groot, G.M., Schols E. - Vergelijking van meetcampagnes naar schadelijke gassen in importcontainers (comparaison entre les campagnes de mesures de gaz toxiques dans les conteneurs d'importation). Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu – Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport. 2011. 30p
- 31 Ministère du budget, des comptes publics, de la fonction publique - Réponse du Ministère du budget, des comptes publics, de la fonction publique à la question écrite de Monsieur Thierry Foucaud portant sur la pollution des conteneurs. *Journal Officiel du Sénat du 07/07/2011*. 2011. 1p
- 32 Direction Générale des Douanes, et Droits Publics - Douanes, une administration au service des citoyens et des entreprises. 2013. 11p
- 33 Pôle Emploi – Emploi Salarié –Statistique Annuelle Métropole – Données provisoires 2010. <http://www.pole-emploi.org/statistiques/selectionstatistique> (consulté le 14 juin 2013)
- 34 Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques – fichier de dénombrement d'établissement au 1^{er} janvier 2011, Champ Total. http://www.insee.fr/fr/themes/detail.asp?reg_id=0&ref_id=fd-sidenomb2012&page=fichiers_detail/sidenomb2012/telechargement.htm (consulté le 6 septembre 2013)
- 35 Association Française des Ports Intérieurs, Navigation Ports et Intermodalité, Voies Navigables de France - Guide des ports intérieurs français, 2012. 70p
- 36 HAROPA: HAROPA bilan 2012 et perspectives 2013. 2013.
- 37 Laliou, B. - Analyse spatiale du trafic des échanges des marchandises des grands ports maritimes français. Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement. 2011. 33p
- 38 Port de Marseille-Fos - Bilan de l'année 2012. 2013. http://www.marseille-port.fr/fr/page/presse_Informations_cles/10363 (consulté le 14 juin 2013)
- 39 Port de Dunkerque - Rapport d'activité 2012. 2013.
- 40 Port de Nantes – Saint-Nazaire - Faits marquants 2012 et perspectives du port de Nantes Saint-Nazaire - conférence de presse 29 janvier 2013 - Annexe 1. 2013. http://www.nantes.port.fr/fileadmin/Images/7.Navigation_secondaire/3.Presse/Annexe_1_-_bilan_trafic_2012.pdf (consulté le 14 juin 2013)
- 41 Bezond Transport - Les marchandises et les gaz - traduction Largyag bvba. 2012.
- 42 Dräger - Livre de poche Tubes réactifs et CMS - 15e édition. Strasbourg, 2009.

ANNEXE 1 : ALERTE SANITAIRE DE LA CGT DES DOUANES



22 juillet 2010

Communiqué et dossier de presse

Conteneurs :

la CGT Douane lance une alerte sanitaire

- 1- Communiqué p. 2
- 2- Informations complémentaires p. 3
- 3- La globalisation des marchés menace indirectement nos poumons p. 5
Communiqué de presse du 6 octobre 2008 de l'European Respiratory Society (Société européenne de pneumologie, association européenne de pneumologues et de chercheurs)
http://dev.ersnet.org/uploads/Document/51/WEB_CHEMIN_3699_1223394486.doc
- 4- Fumigation: outil de décontamination des conteneurs ou bombe à retardement? p. 7
Article publié le 13/05/2009 sur <http://www.prevent.be> site internet de l'institut belge Prevent, « institut multidisciplinaire axé sur la prévention des risques professionnels par la promotion de la qualité des conditions de travail et l'amélioration de l'organisation du travail »
<http://fr.prevent.be/net/net01.nsf/p/1C83E5744CC9E7E5C1257590003C407E>

Contact : 01 48 18 82 08
douanes@cgt.fr

1- Communiqué : **Conteneurs : la CGT Douane lance une alerte sanitaire**

En France, des milliers de travailleurs (dockers, douaniers, déclarants en douane, magasiniers, chauffeurs routiers, logisticiens...) ouvrent chaque jour des conteneurs et y pénètrent pour un temps plus ou moins long afin d'y procéder par exemple à des opérations de contrôle ou de manutention.

Un geste aussi banal pourrait avoir pour eux des conséquences graves voire mortelles, immédiatement ou par sa répétition du fait de la présence très fréquente de gaz toxiques parfois en grande concentration.

Selon une étude de médecins du travail allemands dévoilée en 2008 par l'European Respiratory Society, 97% des conteneurs testés au débarquement dans les ports de Hambourg et de Rotterdam présentaient des traces de gaz toxiques et dans des concentrations supérieures aux normes de sécurité dans 30% des cas !

La section du Havre du Syndicat national des agents des douanes CGT (SNAD-CGT) ayant eu connaissance de cette étude s'est inquiétée des mesures de prévention à adopter face à cette menace mal connue (extrêmement peu d'études disponibles) et pernicieuse (la quasi totalité des gaz dangereux sont incolores et inodores).

L'insistance de notre syndicat a fini par pousser l'administration des douanes à une première mesure : du 31 mai au 8 juin 2010, 120 conteneurs amenés au Sycoscan (appareil à rayon X de très grande capacité) ont fait l'objet d'un test de leur atmosphère par un appareillage adapté. 28% ont révélé des taux de gaz toxiques supérieurs aux seuils de sécurité :

- dans 25% des cas, ces gaz étaient de ceux utilisés pour la fumigation afin de détruire des organismes nuisibles (insectes, rongeurs, moisissures...) susceptibles de se diffuser du pays de départ vers l'Europe. Il s'agit donc par définition de gaz extrêmement toxiques destinés à tuer à peu près toute forme de vie ;
- dans 16% des cas et souvent en association avec les premiers, le test a mis en évidence d'autres gaz toxiques (benzène, toluène...) pouvant avoir une autre origine, par exemple émaner des marchandises séjournant dans le conteneur.

Dans l'étude allemande comme dans le test réalisé au Havre, il faut souligner qu'aucun conteneur ne portait la signalisation prévenant que le conteneur avait été fumigé. Par ailleurs, les agents des douanes qui ont mené l'expérience au Havre soulignent qu'aucun conteneur ne portait non plus d'indice laissant soupçonner sa fumigation (obturation des aérateurs, rubans sur les joints de porte).

Il s'agit donc de manière incontestable d'un **danger réel et immédiat** pour la santé de tous les travailleurs amenés à pénétrer dans ces conteneurs et manipuler ou être en présence des marchandises qu'ils contiennent.

Chaque semaine, ce sont 700 000 à 900 000 « boîtes », dans le jargon portuaire, qui débarquent en Europe en provenance de la seule Asie. De plus, certains de ces produits imprègnent les marchandises transportées et sont ensuite susceptibles d'être libérées pendant des mois et affecter ainsi la santé des consommateurs que nous sommes tous. **Cette grave question de santé au travail est donc également une question de santé publique.**

Les solutions que propose l'administration des douanes du Havre, telles qu'une ventilation de 15 minutes lors de la première ouverture d'un conteneur, sont insuffisantes car certaines situations peuvent nécessiter des équipements de protection (différents selon la nature du gaz) et une ventilation de 24H peut parfois être nécessaire avant de revenir à une concentration inférieure aux seuils de sécurité.

Mais, plus important que tout, une menace d'une telle ampleur ne peut recevoir une réponse qui resterait cantonnée aux seuls douaniers ou à certains d'entre eux. Nous prenons donc nos responsabilités et décidons d'**alerter toutes les autorités et organisations compétentes afin qu'une solution globale et satisfaisante soit apportée à ce danger qui nous menace tous.**

2- Informations complémentaires

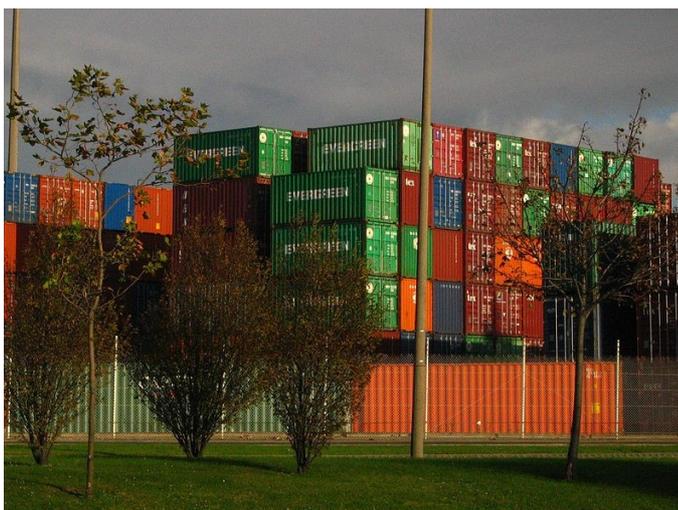
Conteneurisation

Apparu à la fin des années 1950 et rapidement normalisé, le conteneur a connu un développement exponentiel en permettant la manutention simple, rapide et sécurisée des marchandises et le développement du transport multimodal (mer-rail-route) sans avoir à manipuler ou reconditionner les marchandises. **La conteneurisation a été à la fois une cause et une conséquence de la mondialisation et des délocalisations.** Les échanges mondiaux en sont profondément bouleversés et toutes les conséquences de ce phénomène ne sont pas encore connues.

En dehors du vrac (céréales, minerais, hydrocarbures...), **90% des marchandises transportées par voie maritime le sont aujourd'hui par conteneur.** Avec une capacité de plus de 15 000 EVP (« équivalent vingt pieds »), les porte-conteneurs ont aujourd'hui dépassé les pétroliers en tant que plus grands navires en service. La capacité totale de la flotte mondiale est aujourd'hui de plus 13 millions de « boîtes » contre 1,7 million en 1990 et 4,5 millions en 2000.

Le Havre, premier port français pour les conteneurs, a accueilli 2 656 171 EVP en 2007 contre 1 319 278 en 1998 (+101 % en 10 ans) avec un objectif à moyen terme de 6 millions d'EVP.

Sources : <http://www.havre-port.fr/>, <http://www.hafen-hamburg.de/> et <http://www.axs-alphaliner.com/>



*Conteneurs sur le port du Havre, 2004
Utilisateur Urban de wikipedia.fr, licence Creative Commons GFDL*

Fumigation

La présence de rongeurs, d'insectes ou de moisissures peut menacer la bonne conservation des marchandises durant leur transport qui peut durer plusieurs semaines.

Par ailleurs, les transports internationaux ont toujours favorisé le déplacement d'hôtes indésirables (rats porteurs de la peste au Moyen-Âge...). La conteneurisation favorise grandement cette diffusion en supprimant les ruptures de charge. Une des menaces les plus craintes est aujourd'hui le nématode du pin, parasite minuscule capable de ravager des forêts entières.

La destruction de ces parasites par fumigation est donc un **enjeu économique mais aussi d'intérêt public** pour la préservation de la faune et de la flore des pays d'arrivée et la santé des populations. Dans le cadre de la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture), la

Convention internationale pour la protection des végétaux définit des normes internationales pour les mesures phytosanitaires (NIMP) destinées à préserver les ressources végétales. La NIMP 15 (2002, révisée en 2006 et 2009) en particulier, préconise la fumigation par bromure de méthyle (tout en reconnaissant que des substituts devront être trouvés car ce gaz endommage fortement la couche d'ozone, il est interdit en Europe depuis le 18 mars 2010). Elle définit une concentration minimale pendant 24h qui, dans le meilleur des cas, correspond à **1 200 fois la valeur limite d'exposition professionnelle** française ou 6 000 fois la norme américaine ([lien](#)). La fumigation est ainsi devenue **obligatoire** pour un grand nombre de destinations et est **quasi-systématique au départ de nombreux pays dont la Chine**.

Selon les règles de l'Organisation maritime internationale (IMO) et en particulier le Code maritime international des marchandises dangereuses (IMDG), les conteneurs ayant fait l'objet d'une fumigation devraient porter une signalisation distinctive et complète sur le modèle ci-contre (tiré du [site](#) de Transports Canada) et chacun d'entre eux devrait faire l'objet d'une mention spécifique sur le manifeste de chargement du navire.

En pratique, ces obligations sont systématiquement ignorées.



Sources : sites de la [FAO](#), de l'[IMO](#) [en anglais] et de l'[INRS](#), institut national de recherche et de de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles

Une prise en compte insuffisante par les pouvoirs publics

En France, la Circulaire de la Direction générale du Travail n° 2009-02 du 28 janvier 2009 *relative aux actions programmées et campagnes de contrôle en 2009* indiquait, parmi les campagnes de contrôle à mener (ce thème de contrôle n'a pas été reconduit par la circulaire pour 2010) :

« 2.4. Secteur maritime : fumigation des porte-containers

Les travaux du CHRIT [NB : Comité des hauts responsables de l'Inspection du Travail, structure européenne de coopération], lors de sa réunion des 1er et 2 décembre dernier à Lyon, ont également envisagé les dangers des gaz présents dans les containers résultant soit de fumigations préventives destinées à éviter la perte de marchandises pendant le transport, soit de l'évaporation de gaz toxiques ou explosifs, soit enfin de réactions de ces gaz avec les produits transportés.

Une enquête auprès de plusieurs pays européens a montré la pertinence et l'intérêt d'approfondir la connaissance de ce risque et de travailler sur les mesures à prendre, tant au point de vue opérationnel que prescriptif par l'inspection du travail et les autres services compétents ainsi que, plus globalement, par la chaîne du transport.

La France n'ayant pas participé, pour diverses raisons, à ce programme je souhaite que les agents de contrôle affectés à ce secteur effectuent au second semestre également un contrôle des conditions dans lesquelles le déchargement de ces conteneurs est effectué au regard des résultats de cette enquête. »

Cette question semble avoir alerté ponctuellement les autorités canadiennes et néerlandaises sans que des mesures d'envergure aient été prises.

Sources : Bulletin officiel du Ministère du Travail ([lien](#)), 28 février 2009 et 30 janvier 2010
Bulletin 07/1999 de Transports Canada ([lien](#))

Révélations de chercheurs allemands au congrès de l'ERS:

La globalisation des marchés menace indirectement nos poumons

En cause: la fumigation des conteneurs de fret

Les résultats dévoilés par une équipe allemande au 18^e Congrès annuel de la Société Européenne de Pneumologie (ERS) révèlent des risques jusqu'ici méconnus liés à la globalisation des marchés. Les millions de conteneurs de fret qui sillonnent la planète, désinfectés à l'aide de produits toxiques, pourraient bien mettre en danger la santé non seulement des professionnels mais aussi du grand public.

La multiplication des échanges internationaux a fait exploser le nombre de conteneurs de fret qui sillonnent la planète. Dans le même temps, afin de se prémunir contre l'entrée chez eux d'espèces animales ou végétales indésirables, ou de microorganismes dangereux, de nombreux pays ont imposé des mesures très strictes de désinfection du fret appelé à débarquer dans leurs ports.

Une des mesures les plus répandues consiste à exiger une fumigation des conteneurs, effectuée à l'aide de gaz toxiques notamment de pesticides.

Or, les substances utilisées ne sont pas sans danger pour l'homme, qu'il s'agisse en première ligne du personnel portuaire, mais aussi des utilisateurs finaux des produits importés.

D'où l'interrogation de chercheurs allemands basés à Hambourg, près de l'un des plus grands ports de l'Europe du Nord accueillant chaque année des centaines de milliers de conteneurs: quel est le risque que font courir de telles procédures, paradoxalement destinées à l'origine à protéger les populations?

Pour répondre à la question, Lygia Therese Budnik et Xaver Baur, à l'Institut central de médecine professionnelle et maritime de l'Université de Hambourg (Allemagne), ont procédé à diverses mesures dans les ports de Hambourg et de Rotterdam (Pays-Bas), dont ils viennent de révéler les résultats au Congrès de l'ERS.

Ils ont notamment analysé, sur une période de deux ans et demi, la qualité de l'air issu de respectivement 200 et 300 conteneurs déchargés dans ces deux ports, avec en point de mire les substances toxiques généralement utilisées pour la fumigation.

Ils avaient préalablement développé pour cela, sur un peu plus de 210 conteneurs du port de Hambourg, des méthodes de mesure extrêmement sensibles permettant de détecter jusqu'à une concentration d'une partie par milliard (ppb) de substance toxique.

Un conteneur sur cinq au-delà des limites

Les résultats révélés à Berlin au 18^e Congrès de l'ERS ont de quoi inquiéter. Non seulement pour la santé des dockers et des employés portuaires associés au déchargement des produits importés, mais aussi pour celle des consommateurs en fin de chaîne.

Lygia Budnik et Xaver Baur ont en effet révélé que non seulement la fumigation semblait désormais concerner la presque totalité (97%) des conteneurs des échanges internationaux, mais que les gaz

qu'ils relâchent étaient loin d'être inoffensifs.

Les gaz de fumigation les plus souvent mesurés dans les conteneurs sont le 1-2-dichloréthane (près du tiers de l'air des conteneurs de Hambourg et presque la moitié de ceux de Rotterdam), et le bromométhane (22-28%).

Or, près d'un conteneur sur cinq (19%) présentait un taux de de 1-2-dichloréthane supérieur aux limites d'exposition autorisées, et un peu plus d'un conteneur sur dix (11%) dépassait la norme admise pour le bromométhane.

Pire, ont précisé à Berlin Lygia Budnik et Xaver Baur. "*Ces agents de fumigation et les autres produits toxiques retrouvés dans l'air des conteneurs, comme le benzène et le toluène, contaminent aussi les produits ou les objets transportés, dans lesquels ils pénètrent et s'y fixent facilement. Dans la mesure où leur demi-vie peut parfois être de l'ordre du mois ou de plusieurs mois, cela constitue une menace supplémentaire*, a ajouté Lygia Budnik".

"*De plus, aucun de ces conteneurs ne portait de mise en garde !*", a encore martelé la scientifique allemande.

Les résultats présentés au Congrès montrent en effet que des échantillons de produits alimentaires, de matelas, d'appareils électriques, de vêtement et notamment de chaussures, ont été contaminés ainsi à la fois par les agents de fumigation et par les autres produits chimiques.

Nos poumons menacés

Les conséquences sur la santé de la présence de ces gaz sont évidentes, ont souligné les chercheurs allemands à Berlin. Car outre les allergies cutanées dont ces substances peuvent être responsables, elles peuvent irriter les voies nasales et la gorge, même à faible dose. Elles peuvent aussi entraîner des difficultés respiratoires, et provoquer des crises d'asthme.

Des concentrations plus élevées peuvent même causer une pneumonie, voire un œdème pulmonaire, ont assuré au Congrès Lygia Budnik et Xaver Baur.

Pour les employés portuaires appelés à être exposés régulièrement à de tels gaz, dont certains sont réputés être cancérigènes (bromométhane, 1-2-dichloréthane ou benzène), le risque d'un effet cumulé devrait encore plus être pris en compte.

Mais les utilisateurs finaux –vous et moi– ne sont pas épargnés non plus, surtout lorsqu'il s'agit de produits que les substances toxiques ont pu imprégner. Le cas typique présenté au Congrès par l'équipe allemande est celui de conteneurs de chaussures –particulièrement en provenance de Chine– qui présentent un taux alarmant de benzène, alors que ce produit cancérigène est interdit dans la plupart des pays occidentaux. Les émissions de gaz provenant des chaussures après déchargement sont même parfois deux fois plus élevées que dans le conteneur lui-même!

"*Les prochains produits à subir une fumigation systématique seront probablement les meubles, divers objets ménagers, et même certains produits alimentaires*", a mis en garde Xaver Baur.

Pour l'heure, l'enseignement de cette étude ne fait pas de doute, selon les chercheurs de Hambourg. Selon eux, il faut aller au-delà de la mesure des gaz de fumigation, et étendre les mesures de surveillance à tous les autres produits toxiques. D'autant que ces substances sont souvent sans odeur et incolores, et qu'elles sont dangereuses même à de très faibles concentrations.

Contacts:

Lygia T. Budnik

Tel: +49 40 42845 7540

E-mail: L.Budnik@uke.uni-hamburg.de

Xaver Baur

Tel: +49 40 428894 501

E-mail: Xaver.Baur@bsg.hamburg.de

Fumigation: outil de décontamination des conteneurs ou bombe à retardement?

De nombreuses entreprises aspergent leurs conteneurs de pesticides chimiques afin d'empêcher les moisissures ou les animaux nuisibles de s'attaquer à la cargaison, un procédé connu sous le nom de "fumigation". Mais cette technique laisse bien souvent des résidus qui ne sont pas sans risque pour celles et ceux qui, inconscients du danger, pénètrent dans les conteneurs sans la moindre protection.

Mondialisation

Fin 2008, à l'occasion du 18e congrès de la *European Respiratory Society* basée à Berlin, des chercheurs allemands et néerlandais dévoilaient les résultats d'une étude intégralement consacrée à la fumigation des conteneurs.

Leur enquête met en exergue le rôle prépondérant que jouent la mondialisation et le commerce international dans l'expansion du problème lié à la fumigation. De nombreux États imposent en effet des règles particulièrement strictes en matière de décontamination des conteneurs et des marchandises pour éviter l'arrivée sur leur territoire de champignons, d'insectes ou de bactéries. Pour les respecter, les entreprises sont donc obligées de recourir à des pesticides. Or, si certains pays obligent leurs entreprises à établir une déclaration spécifique lorsqu'elles recourent à ce type de procédé, d'autres ne prévoient aucune obligation de déclaration. En outre, bien que ce soient chaque année des millions de conteneurs qui transitent d'un pays à l'autre, la réglementation n'est pas appliquée partout de la même façon. Une signalisation claire faisant souvent défaut, les travailleurs occupés dans les ports et dans le secteur du transport ne sont pas toujours conscients des risques qu'ils encourent.

97% des conteneurs touchés

En passant au peigne fin des échantillons d'air prélevés sur 200 conteneurs basés à Hambourg et sur 300 conteneurs du port de Rotterdam, les chercheurs ont découvert que pas moins de 97% d'entre eux présentaient des résidus de gaz, principalement du dichloroéthane 1,2 (un tiers des conteneurs d'Hambourg et la moitié de ceux de Rotterdam) et du bromure de méthyle (20% à Hambourg et 25% à Rotterdam).

De plus, la concentration de dichloroéthane 1,2 trouvée était plus élevée que la norme autorisée dans 19% des cas, un constat qui vaut également pour la concentration de bromure de méthyle dans 11% des cas. Les chercheurs ont également découvert des traces de benzène et de toluène.

Que faire avec des conteneurs fumigés?

Les entreprises qui vident et/ou gèrent des conteneurs doivent être conscientes du fait que la grande majorité des conteneurs qui passent entre leurs mains sont susceptibles d'avoir subi une opération de fumigation et ce, même en l'absence d'autocollant ou de signalisation spécifique.

Certains appareils de mesure détectent facilement la présence de gaz de fumigation tels que le bromure de méthyle, le fluorure de sulfure, la phosphine, la chloropicrine, le formaldéhyde ou le dioxyde de carbone. Mais ils ont également leurs limites: leur sélectivité laisse parfois à désirer et leur seuil de détection peut être relativement élevé.

Tant que ces substances sont présentes, aucun travailleur ne devrait être autorisé à entrer dans les conteneurs. Ceux-ci peuvent être aérés dans un lieu à ciel ouvert ou ventilés par des moyens artificiels afin de laisser les composés volatils s'échapper.

Contamination des marchandises

Les substances incriminées se retrouvent également dans les marchandises que transportent les conteneurs: les chercheurs ont en effet trouvé de nombreuses substances toxiques dans des aliments, des matelas, du matériel électronique, des vêtements et des chaussures. Selon les experts, il faut

parfois plusieurs mois avant que les substances en question ne disparaissent complètement des marchandises contaminées.

La législation belge en matière de fumigation

En Belgique, cette technique est régie par l'arrêté royal du 14 janvier 1992 relatif à la réglementation des fumigations (MB du 5 février 1992), qui en fixe les conditions d'utilisation et les mesures de sécurité spécifiques. Un projet d'arrêté royal a été déposé afin d'actualiser cette réglementation. Le nouveau texte prévoit notamment de rallonger la liste des gaz de fumigation (acide cyanhydrique, bromure de méthyle, hydrure de phosphore et chloropicrine) en y ajoutant le fluorure de sulfuryle. Le projet contient également un formulaire standard d'annonce de fumigation.

Le Conseil supérieur pour la prévention et la protection au travail a déjà rendu son avis concernant ce projet de loi (avis n°126 du 18 avril 2008), mais l'arrêté royal n'a pas encore été publié au Moniteur belge.

Des règlements internes peuvent imposer des règles complémentaires en matière de fumigation: le port d'Anvers par exemple a délimité des zones de fumigation à respecter.

Dangers pour la santé

Les chercheurs insistent sur le fait que ces substances peuvent non seulement entraîner des irritations du nez et de la gorge, mais qu'elles peuvent également être à l'origine d'allergies, d'asthme et de cancers (de nombreux pesticides utilisés sont en effet cancérigènes). Il est aussi déconseillé de négliger les très dangereuses propriétés neurotoxiques du bromure de méthyle. Les travailleurs les plus exposés sont les dockers, les douaniers et toutes les personnes qui pénètrent dans les conteneurs (voir aussi "Douaniers et containers" dans PreventActua 16/2005).

Les risques augmentent également pour l'utilisateur final – le consommateur – qui utilise les marchandises contaminées par ces différentes substances.

Méconnaissance du phénomène

Une enquête¹ menée par l'inspection du ministère néerlandais du logement, de l'aménagement du territoire et de l'environnement (VROM) montre que les employeurs ne sont, en règle générale, pas conscients d'envoyer leurs employés dans des conteneurs fumigés.

Les inspecteurs ont contrôlé 64 entreprises qui se chargent de décharger ou de gérer des conteneurs transitant par les mers. Un premier contrôle a montré que 97% de ces entreprises n'avaient procédé à aucune analyse des risques liés à la fumigation alors que la législation néerlandaise l'impose.

De plus, 76% des entreprises n'étaient tout simplement pas au courant de cette obligation. De nombreux employeurs pensaient également à tort que les conteneurs acheminés par mer n'étaient pas traités avec des produits chimiques.

Toutes les entreprises prises en défaut ont écopé d'un avertissement et se sont vues intimer l'ordre de se mettre en règle. Lors du deuxième contrôle, la majeure partie des entreprises avaient procédé aux rectifications nécessaires. Un procès-verbal a été dressé pour les deux seules sociétés à ne pas avoir respecté leurs obligations en la matière.

D'après les mesures effectuées, 61% des conteneurs contrôlés présentaient un danger pour les employés. De plus, 31% des entreprises concernées ont constaté qu'elles réceptionnaient régulièrement des conteneurs contaminés par des gaz résiduels.

La fumigation au bromure de méthyle interdite en Europe dès 2010

Le 11 mars 2009, le Parlement européen et les États membres de l'UE ont conclu un accord informel afin d'interdire la fumigation des conteneurs au bromure de méthyle sur l'ensemble du territoire européen à partir de mars 2010.

Les nouvelles règles auront des répercussions positives tant pour la couche d'ozone que pour la santé des dockers et des douaniers qui entrent régulièrement en contact avec des conteneurs.

¹ *Gegaste Containers 2005 - Gezamenlijke inspecties gegaste containers door de arbeidsoinspectie en VROM-inspectie, juillet 2006*, www.arbobondgenoten.nl/arbothem/gevstof/containers/ai_juli2006.pdf [en néerlandais]

**ANNEXE 2 : FICHES TOXICOLOGIQUES DES FUMIGANTS ET AUTRES GAZ
TOXIQUES POTENTIELLEMENT PRESENTS DANS LES CONTENEURS**

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 179

Phosphine

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

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [1, 2, 7]

- Dans l'industrie, la phosphine trouve des applications en synthèse organique et comme agent dopant dans la fabrication des semi-conducteurs.
- La phosphine est principalement utilisée en tant qu'agent de fumigation pour le traitement des denrées alimentaires stockées et pour le traitement biocide de matériaux divers (cuir, fibres naturelles ou transformées, bois et produits dérivés, matériaux d'emballages...). Pour ces opérations de fumigation, le produit est généré au moment du traitement par hydrolyse d'un phosphure métallique (phosphure d'aluminium ou de magnésium) avec l'eau de l'atmosphère ou du matériau à traiter.

Sources d'exposition [1]

En dehors des opérations de fumigations (voir ci-dessus), certaines opérations industrielles sont susceptibles de libérer de la phosphine. Notamment, chaque fois qu'il peut y avoir action de l'eau ou d'un acide sur les phosphures métalliques ou libération d'hydrogène en présence de phosphore ou de ses composés. Citons par exemple :

- trempe et usinage des métaux ou d'alliages renfermant des phosphures comme impuretés,
- dérouillage des métaux à l'acide phosphorique,
- fabrication de l'acétylène.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 7]

Dans les conditions normales, la phosphine est un gaz incolore, légèrement plus lourd que l'air. Inodore à l'état pur, il possède généralement une odeur alliacée ou de poisson pourri, due à la présence d'impuretés (diphosphine et phosphines substituées), détectable selon les sources vers 0,02-2 ppm.

La phosphine est soluble dans l'eau (26 ml/100 ml à 17 °C) et dans différents solvants organiques, alcool éthylique, éther éthylique, acétone, cyclohexane, toluène, sulfure de carbone...

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	34
Point de fusion	-134 °C
Point d'ébullition	-87,8 °C
Densité du gaz (air = 1)	1,18
Densité du liquide	0,746 au point d'ébullition
Température critique	51,6 °C

PH₃

Numéro CAS
7803-51-2

Numéro CE (EINECS)
232-260-8

Numéro Index
015-181-00-1

Synonymes

Trihydrure de phosphore
Hydrure de phosphore
Hydrogène phosphoré



PHOSPHINE

- R 12 - Extrêmement inflammable.
- R 17 - Spontanément inflammable à l'air.
- R 26 - Très toxique par inhalation.
- R 34 - Provoque des brûlures.
- R 50 - Très toxique pour les organismes aquatiques.
- S 28 - Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau.
- S 36/37 - Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
- 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.
- S 63 - En cas d'accident par inhalation, transporter la victime hors de la zone contaminée et la garder au repos.

232-260-8 - Étiquetage CE.

SGH : voir § Réglementation - Classification et étiquetage.

Pression critique	6 530 kPa
Pression de vapeur	4 080 kPa à 20 °C
Température d'auto-inflammation	38 à 100 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	
limite inférieure	1,6 %
limite supérieure	98 % (estimation)

À 20 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 1,41 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [2 à 6]

La phosphine est stable à température ordinaire.

Le produit se décompose à partir de 375 °C.

Il s'enflamme spontanément à l'air. Lorsque le gaz est très pur, en présence de l'humidité de l'air, l'inflammation ne se produit que vers 100 °C. Mais la présence habituelle d'impuretés (notamment de traces de diphosphine) le rend spontanément inflammable à des températures même inférieures à -15 °C.

Il brûle avec une flamme éclairante et émission de fumées toxiques renfermant des oxydes de phosphore et de l'acide phosphorique.

La phosphine est un composé réducteur puissant. Elle réagit violemment avec les produits oxydants, les hydrocarbures halogénés et les acides. La réaction est particulièrement dangereuse avec le chlore, le brome et leurs solutions aqueuses, l'acide nitrique concentré.

Avec le chlorure ou le bromure d'hydrogène, la phosphine donne des sels de phosphonium qui se décomposent dès la température ordinaire.

Un mélange de phosphine et d'oxygène présente la particularité d'exploser sous l'influence d'une diminution de pression, même légère.

La phosphine très pure ne semble pas être corrosive pour les métaux usuels. Cependant dans les conditions habituelles d'utilisation, elle peut attaquer le cuivre.

Récipients de stockage

La phosphine peut être conditionnée sous forme de gaz comprimé liquéfié dans des bonbonnes métalliques.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Une valeur limite d'exposition professionnelle contraignante dans l'air des locaux de travail a été établie en France pour la phosphine (art. R. 4412-149 du Code du travail) :
0,1 ppm soit 0,14 mg/m³ (8 h) (voir tableau ci-après).

PAYS	VLEP	Moyenne pondérée (8 h)		Court terme (15 min)	
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
France (VLEP contraignante)		0,1	0,14		
France (VLEP indicative)				0,2	0,28
Union européenne		0,1	0,14	0,2	0,28
États-Unis (ACGIH)		0,3	0,42	1	1,4
Allemagne (valeurs MAK)		0,1	0,14	–	–

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement sur un ensemble constitué d'un préfiltre en fibre de quartz (pour retenir le phosphore particulaire éventuellement présent dans l'air) et de deux filtres en quartz imprégnés de nitrate d'argent pour collecter la phosphine sous forme gazeuse. Solubilisation à chaud des filtres imprégnés dans l'acide sulfurique concentré. Dosage par spectrométrie d'absorption atomique à plasma (ICP/DCP) [19].

■ Prélèvement sur un tube adsorbant rempli de gel de silice imprégné de cyanure mercurique. Désorption à chaud par une solution de permanganate de potassium (oxydation du complexe mercure-phosphine en phosphate). Analyse par spectrométrie UV-visible [20, 21].

■ Prélèvement sur un ensemble constitué d'un filtre en fibre de verre et d'un filtre en polyester imprégné de chlorure mercurique. Solubilisation à chaud du filtre imprégné dans l'acide sulfurique concentré, traitement par l'eau oxygénée et dosage de la solution refroidie par spectrométrie d'émission atomique à plasma [22].

■ Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques DRAEGER (Phosphine 0.1/a, 0.01/a) et GASTEC (Phosphine 7L, 7LA) pouvant couvrir différentes fractions de la gamme [0,01-5 ppm].

■ Des détecteurs portatifs sont également commercialisés, avec affichage numérique et alarme (Gas Badge Plus, GasBadge Pro, GasSens, PID HNU 112, ToxiRAE II...). Ces appareils doivent être utilisés avec toutes les précautions requises pour s'assurer de la spécificité et de la justesse de leur réponse pour la phosphine.

INCENDIE – EXPLOSION [2, 6]

La phosphine est un gaz extrêmement inflammable qui peut s'enflammer spontanément dans l'air.

Le contact avec de nombreux produits notamment les oxydants est une source d'incendie et d'explosion (voir § Propriétés chimiques).

En cas d'incendie, le dioxyde de carbone, les mousses, les poudres chimiques ou l'eau pulvérisée peuvent être utilisés comme agent extincteur mais seulement si on est certain de pouvoir stopper l'émission de gaz. Dans le cas contraire, il est recommandé d'écartier tout matériau combustible et de laisser brûler le gaz.

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

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

La phosphine étant formée par hydrolyse de phosphures métalliques, en particulier phosphure de zinc et phosphure de magnésium, certaines données sur ces phosphures ont été introduites dans ce chapitre.

TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME [3, 7 à 9]

La phosphine pénètre dans l'organisme par inhalation, se distribue par le sang essentiellement dans le foie, les reins et le cœur, est oxydée en hypophosphite et phosphite et éliminée dans l'air expiré et l'urine.

Absorption

La phosphine est bien absorbée par inhalation ; les phosphures d'aluminium ou de magnésium, déposés sur la surface humide des poumons, libèrent de la phosphine absorbable. Le phosphure de zinc, au contraire, nécessite, pour libérer la phosphine, un milieu acide qui pourrait être obtenu lors des mécanismes de clairance des particules inhalées vers le tractus gastro-intestinal.

Par voie orale, les phosphures métalliques (zinc ou aluminium) sont absorbés dans le tractus gastro-intestinal où, sous l'action des sucs gastriques, se produit une libération de phosphine.

L'absorption cutanée de la phosphine ou des phosphures métalliques est considérée comme négligeable.

Distribution

La phosphine inhalée atteint le foie, le cœur et le système nerveux. Les phosphures ingérés passent dans le sang, le foie, le cœur et les reins.

Métabolisme

Les phosphures métalliques sont hydrolysés en phosphine. Chez le rat, la phosphine, non excrétée dans l'air expiré, est oxydée en hypophosphite et phosphite. La voie oxydative est une voie lente comme le suggère l'oxydation incomplète et l'augmentation avec la dose de la quantité éliminée dans l'air expiré.

Élimination

Des rats exposés par voie orale à du phosphure de zinc (0,5-1-2-3-4 mg), éliminent respectivement 1,5-1,7-3,2-15,6 et 23,5 % de la dose sous forme de phosphine dans l'air, provenant soit de l'expiration soit des fèces et du gaz intestinal. L'hypophosphite est le métabolite urinaire majeur, il est excrété en fonction de la dose.

Mode d'action

La phosphine dénature l'oxyhémoglobine et interfère avec la synthèse de protéines et d'enzymes de la respiration cellulaire, dont la cytochrome C oxydase, dans les cellules cardiaques et pulmonaires [10].

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

La phosphine est toxique par inhalation pour le poumon, le foie et les reins. Elle induit également une irritation respiratoire.

Toxicité aiguë [3, 7]

Inhalation

La CL50 est estimée chez le rat mâle à 15 mg/m³/4 h (11 ppm) ; chez le rat femelle, elle est de 55 mg/m³/4 h pour la phosphine issue de l'hydrolyse du phosphure d'aluminium. La survie des animaux est fonction du produit de la dose par la durée d'exposition ; des expositions à 28 mg/m³ (20 ppm) pendant 4 heures, 140 mg/m³ (100 ppm) pendant 2,5 à 3 heures ou 700 mg/m³ (500 ppm) pendant 25 à 30 minutes sont létales pour le lapin. Le pré-traitement avec des concentrations sub-létales diminue la résistance aux concentrations plus fortes.

Les animaux présentent des signes d'irritation respiratoire et de dépression du système nerveux central et meurent d'un œdème du poumon ; l'examen anatomo-pathologique révèle bronchiolite et atélectasie pulmonaires. Il n'y a pas d'hémorragie bien que tous les organes soient hyperémiques ; le foie montre une infiltration graisseuse et les reins une turgescence des cellules tubulaires.

Des souris (0-1-5-10 ppm, 6 h/j, pendant 4 jours) sont moribondes après la dernière exposition à 10 ppm ; elles présentent des lésions nécrotiques rénales et hépatiques et une dégénérescence myocardique. À 1 ppm, on observe une baisse du nombre de globules rouges, du taux d'hémoglobine et de l'hématocrite [10].

Voie orale

La DL50 est de 40,5 mg/kg chez le rat sauvage exposé au phosphure de zinc et de 27 mg/kg pour une solution de phosphure de zinc à 94 % de pureté chez le rat de laboratoire ; une dose de 100 mg/kg est létale pour le chien en état de jeûne mais pas chez le chien nourri. Ajouté dans la nourriture du rat, le phosphure de zinc (0-50-100-200-500 mg/kg) est létal pour 10 animaux sur 12 à 500 mg/kg ; une baisse de l'hématocrite, du nombre de globules rouges et du taux d'hémoglobine est induite en réaction avec la dose.

Voie cutanée

La DL50 cutanée du phosphure de zinc (94 % de pureté) est supérieure à 2000 mg/kg chez le lapin.

Autre voie

La phosphine provoque chez le rat (2 mg/kg, intrapéritonéale) une baisse significative de la concentration en glutathion et une augmentation de la peroxydation des lipides dans le cerveau, les poumons, les reins, le cœur et le foie, ainsi qu'une augmentation du taux de 8-hydroxydesoxyguanine dans l'ADN cérébral, rénal, cardiaque et hépatique. Cet effet est bloqué par des antioxydants, tels que la mélatonine ou la vitamine C, indiquant l'induction d'un stress oxydant [10, 11].

Toxicité subchronique, toxicité chronique [3, 7]

Une exposition répétée à la phosphine, à des concentrations non létales, ne provoque qu'une légère modification des paramètres sanguins.

Une exposition répétée pendant 2 semaines à la phosphine (rats et souris, 0-1,25-2,5-5 ppm, 6 h/j, 5 j/sem) induit une légère augmentation du taux d'urée et une baisse de poids des poumons chez les mâles, une augmentation du poids du cœur chez les femelles mais pas de létalité quel que soit le sexe ; la NOAEL est de 2,5 ppm.

Des souris exposées à la phosphine (0-0,3-1-4,5 ppm, 6 h/j, 5 j/sem, 13 sem) présentent, pendant l'exposition à la plus forte concentration, des démangeaisons de la face, de la queue et des pattes et une baisse d'activité à la fin de chaque exposition. Après l'exposition, une relation linéaire inverse est observée entre le poids corporel et la concentration, indépendamment du sexe. La NOAEL est de 1 ppm [13].

Chez le rat (0-0,3-1-3-10 ppm, 6 h/j, 5 j/sem, 13 sem), on observe une forte létalité chez les femelles à 10 ppm après 3 jours d'exposition mais pas chez les mâles ni aux autres concentrations. Une nécrose tubulaire rénale et une congestion pulmonaire sont constatées chez les animaux morts. Chez les mâles, on note une très légère diminution de la concentration en hémoglobine, de l'hématocrite et du nombre de globules rouges ainsi qu'une légère baisse de la prise de poids dans les 2 sexes.

Des rats exposés pendant 2 ans (0-0,3-1-3 ppm, 6 h/j, 5 j/sem) ne présentent ni modification clinique ou macroscopique ni effet sur le poids ou la prise de nourriture [14].

Effets génotoxiques

Il n'y a pas de tests de génotoxicité in vitro; in vivo, la phosphine est très légèrement génotoxique à des concentrations élevées.

In vivo, chez la souris, une exposition aiguë (jusqu'à 15 ppm, 6 h ou 5 ppm, 6 h/j, 9 j sur une période de 11 j) n'est pas génotoxique; en revanche, une concentration de 4,5 ppm pendant 13 semaines (limite de la toxicité) induit l'apparition de micronoyaux dans la moelle osseuse et les lymphocytes spléniques [13, 15, 16].

Un test de létalité dominante conduit chez la souris mâle (5 ppm pendant 10 j) n'a pas montré d'effet sur les cellules germinales [16].

Effets cancérogènes [17]

Dans les tests pratiqués, la phosphine n'a pas induit d'augmentation du taux de tumeurs.

Il n'y a pas d'augmentation du taux de tumeurs chez le rat nourri avec une nourriture fumigée avec du phosphore d'aluminium équivalant à 0,27 mg de phosphine/kg de nourriture pour les semaines 1 à 16 et 0,51 mg/kg de nourriture pour les semaines 17 à 104 (soit respectivement 13,5 µg/kg/j et 25,5 µg/kg/j).

Le résultat est également négatif dans une étude réalisée chez le rat pendant 2 ans avec de la nourriture fumigée à la phosphine et contenant 5 ppb de phosphine résiduelle (correspondant à une administration de phosphine de 0,25 µg/kg/j).

Effets sur la reproduction [17]

Dans les tests pratiqués, la phosphine n'a induit ni fœtotoxicité ni tératogénèse.

Des rates gestantes exposées à la phosphine (0,03-0,3-3-5-7,5 ppm, 6 h/j, du 6^e au 15^e jour de gestation) subissent une létalité importante à la plus forte concentration et présentent, à toutes les expositions, une dilatation du pelvis rénal sans relation avec la concentration. On note une augmentation du taux de résorption à la plus faible concentration uniquement; aucune malformation n'a été observée. La NOAEL est de 5 ppm pour la toxicité maternelle et fœtale.

TOXICITÉ SUR L'HOMME [8, 10]

Toxicité aiguë, toxicité subaiguë

Le principal danger de ce gaz réside en l'inhalation d'une dose massive qui provoque rapidement des troubles neurologiques (coma, convulsions), respiratoires (œdème aigu du poumon) et cardiaques (foyers de nécrose du myocarde). La mort peut survenir après inhalation de 400 ppm durant 30 minutes à 1 heure, mais des effets graves peuvent également résulter d'expositions de 5 à 10 ppm pendant plusieurs heures.

Des concentrations plus faibles inhalées plusieurs heures entraînent :

- une irritation des muqueuses respiratoires (toux, épistaxis, douleur thoracique aboutissant au maximum à l'œdème aigu de poumon);
- une atteinte du système nerveux central (vertige, céphalée, diplopie, tremblement, coma);
- des troubles gastro-entérologiques (douleur digestive, diarrhée, ictère);
- des troubles du rythme cardiaque (arythmie ventriculaire ou supraventriculaire) [18].

Le trihydrure de phosphore ne provoque pas d'hémolyse.

Certaines intoxications proviennent de la formation de phosphine à partir de composés métalliques : phosphore d'aluminium et de zinc.

Toxicité chronique

L'apparition d'une intolérance dès l'exposition à des doses faibles explique la rareté des intoxications chroniques par ce gaz et la discussion de leur existence par certains auteurs. Les effets les plus souvent mentionnés comprennent des atteintes bronchitiques chroniques, des troubles digestifs, une anémie; des difficultés visuelles et d'élocution sont parfois signalées.

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 », « Protection de l'environnement » et « Transport » 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 : VME pour la phosphine.
- Arrêté du 26 octobre 2007 (JO du 28 octobre 2007) modifiant l'arrêté du 30 juin 2004 modifié établissant la liste des VLEP indicatives : valeur court terme pour la phosphine.
- 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. 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).

7. Classification et étiquetage

a) de la phosphine *pure* :

- 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

R 17

Très toxique, R 26

Corrosif, R 34

Dangereux pour l'environnement, R 50

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 de la phosphine harmonisés selon les deux systèmes (directive 67/548/CE et règlement) figureront dans l'annexe VI du règlement.

b) des *préparations* contenant de la phosphine :

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

8. Travaux interdits

- Salariés sous contrat à durée déterminée et salariés temporaires : art. D. 4154-1 à D. 4154-5 du Code du travail.

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 :

- détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
- étiquetage (cf. 7) ;
- 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° 1150.6 : hydrogène phosphoré ; fabrication industrielle, emploi, stockage, formulation et conditionnement de ou à base de substances et préparations toxiques particulières.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

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

- ADR, RID, ADN : Phosphine
N° ONU : 2199
Classe : 2

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

En raison des risques graves d'intoxication, d'incendie et d'explosion présentés par la phosphine, des mesures rigoureuses de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation et des opérations susceptibles d'en libérer.

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker les bouteilles de phosphine dans des locaux séparés, frais et bien ventilés, à l'abri de l'humidité et de toute source de chaleur ou d'ignition (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants.

■ La zone de stockage sera balisée par une signalisation rappelant la nature du produit stocké et des risques qu'il présente. Seul le personnel autorisé et informé pourra y pénétrer. Il conviendra de limiter autant que possible les quantités stockées.

■ Interdire de fumer.

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

■ Vérifier régulièrement l'état et la fermeture des récipients qui devront être correctement étiquetés.

■ Contrôler régulièrement la teneur en phosphine de l'atmosphère des locaux de stockage.

■ Prévoir, à proximité immédiate des locaux, des appareils de protection respiratoire autonomes isolants pour intervention d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisée la phosphine. En outre :

- Instruire le personnel de la grande toxicité et des risques présentés par la phosphine, des opérations susceptibles de libérer ce gaz, 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.
- Pour la manipulation des récipients renfermant de la phosphine, se conformer strictement aux recommandations du fournisseur.
- Effectuer en appareil clos et étanche toute opération susceptible de libérer de la phosphine. Lorsque cela est techniquement impossible, prévoir une aspiration au poste de travail. 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 B. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.
- Faire effectuer régulièrement des contrôles d'atmosphère ou, mieux, assurer une surveillance continue de la teneur en phosphine avec un système de détection relié à un système d'alarme.
- Ne jamais travailler seul avec de la phosphine. Une autre personne au moins, entraînée pour les secours, devra être présente.
- Empêcher le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs susceptibles de contenir de la phosphine sans prendre les précautions d'usage [23].
- En cas de fuite, faire évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équi-

pement de protection approprié. Rabattre le gaz par un brouillard d'eau. Supprimer toute source potentielle d'inflammation et ventiler la zone.

■ **Les opérations de fumigation** avec des spécialités génératrices de phosphine ne doivent être réalisées que par du personnel qualifié en respectant scrupuleusement les mesures de prévention, notamment :

- présence de deux travailleurs au moins, dont un opérateur certifié, sur les lieux de travail ;
- balisage des lieux à traiter pendant toute la durée de l'opération, y compris le dégazage ;
- port obligatoire de l'appareil de protection respiratoire ;
- mise à disposition des opérateurs d'un système de détection du gaz ;
- présence d'une réserve d'eau suffisante sur le chantier.

L'accès des locaux et la manipulation des produits traités ne seront autorisés par le responsable qu'après avoir vérifié que la concentration du gaz est inférieure au seuil réglementaire de danger.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

- À l'embauchage, rechercher les personnes présentant des troubles respiratoires chroniques.
- La surveillance médicale ultérieure comprendra essentiellement un interrogatoire à la recherche de signes d'intoxication subaiguë ou chronique. Une numération formule sanguine et une étude fonctionnelle respiratoire pourront être pratiquées de façon espacée.
- En cas d'intoxication avec arrêt respiratoire, retirer le sujet de l'atmosphère polluée et le transporter dans un endroit bien aéré. Les secouristes devront se mettre eux-mêmes à l'abri de tout risque d'intoxication ou d'explosion.
- Maintenir la victime au calme et au repos. Si elle est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité en raison du risque de vomissements. Si besoin est, débiter la respiration artificielle. Alerter un médecin et organiser le transfert en milieu hospitalier. L'œdème aigu du poumon pouvant être retardé, une surveillance de 48 heures est nécessaire.
On agira de même en cas d'ingestion de phosphures métalliques, du fait du risque de production de phosphine au contact de l'acide gastrique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Occupational health guideline for phosphine. Cincinnati: NIOSH/OSHA; septembre 1978.
2. Phosphine. In: HSDB. NLM, 2007 (<http://toxnet.nlm.nih.gov>).
3. Phosphine and selected metal phosphides. Environmental Health Criteria 73. WHO, 1988 (<http://www.inchem.org>).
4. Phosphine and selected metal phosphides. Health and safety guide 28. WHO, 1989 (<http://www.inchem.org>).
5. Phosphine. Update 2006. In: Cheminfo. Hamilton: CCHST; 2008: CD-Rom.
6. Spencer AB, Colonna GR (Ed) - Fire protection guide to hazardous materials. 13^e éd. Quincy: National Fire Protection Association; 2002.
7. Balali-Mood M - Phosphine. International Programme on Chemical Safety Poisons Information. PIM 865. Mashha Iran, 1991, reviewer Cardiff UK (1996) (<http://www.inchem.org>).
8. Phosphine. 2001. In: Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices for chemical substances and physical agents. Cincinnati: ACGIH; 2008: CD-Rom.
9. Medical management guidelines for phosphine. Agency for Toxic Substances Registry; 2007 (<http://www.atsdr.cdc.gov>).
10. Bingham Eula - Phosphine. In: Patty's Toxicology. 5th ed. New York: John Wiley and Sons; 2001 : 470-473.
11. HSU C et al. - Phosphine induced oxidative damage in rats: attenuation by melatonin. *Free Radical and Biological Medicine*. 2000; 28 : 636-642.
12. HSU C et al. - Phosphine induced oxidative damage in rats: role of glutathione. *Toxicology*. 2002; 179 : 1-8.
13. Barbosa A, Rosinova E, Dempsey J, Bonin AM - Determination of genotoxic and other effects in mice following short-term, repeated-dose, and subchronic inhalation exposure to phosphine. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 1994; 24 : 81-88.
14. Newton PE et al. - A 2-year inhalation study of phosphine in rats. *Inhalation Toxicology*. 1999; 11 : 693-708.
15. Klingerman AD et al. - Cytogenetic effects of phosphine inhalation by rodents. I: Acute 6-hour exposure in mice. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 1994; 23 : 186-189.
16. Klingerman AD et al. - Cytogenetic and germ cell effects of phosphine inhalation by rodents: subacute exposures to rats and mice. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 1994; 24 : 301-306.
17. Phosphine. In: IRIS Database. US EPA, 2003 (<http://www.epa.gov/ncea/iris/>).
18. Sivach SB, Singh H, Jagdish Katyal VK, Bhardwaj G - Cardiac arrhythmias in aluminium phosphide poisoning studied by on continuous holter and cardioscopic monitoring. *J Assoc Physicians India*. 1998; 46 (7) : 598-601 (résumé).
19. Arsenic-Arsine-Phosphine-Stibine. Fiche 023. In: Métropol. Métrologie des polluants. INRS, 2003 (<http://www.inrs.fr/metropol>).
20. Ketrup A, Greim H (Eds) - DFG, Analyses of hazardous substances in air. Volume 5. Weinheim : Wiley-VCH Verlag; 2002.
21. Phosphine. Méthode 6002. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). 4th ed. NIOSH, 1998 (<http://www.cdc.gov/niosh/nmam>).
22. Phosphine. Méthode 1003. In: OSHA Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2000 (<http://www.osha.gov>).
23. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 67

Bromométhane

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

CARACTÉRISTIQUES

Le bromométhane ou bromure de méthyle est une des substances visées par le protocole de Montréal et par le règlement (CE) n° 2037/2000 du Parlement européen et du Conseil relatifs à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.

La production et la mise sur le marché du bromure de méthyle sont interdites depuis 2005 sauf dérogations pour des utilisations strictement réglementées.

UTILISATIONS

- Traitement des végétaux, des locaux et sols agricoles par fumigation.
- Agent de méthylation pour synthèse organique.
- En France, le bromure de méthyle est utilisé comme agent de fumigation pour :
 - le traitement de certaines cultures ou denrées à des fins de quarantaine et avant expédition (containers, palettes en bois...),
 - le traitement de denrées alimentaires stockées et la désinfection de sols agricoles.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 5]

À la pression atmosphérique et à 20 °C, le bromométhane est un gaz incolore, plus lourd que l'air, pratiquement sans odeur. À forte concentration, son odeur rappelle celle du trichlorométhane.

Il est miscible à la plupart des solvants organiques et forme avec l'eau froide un hydrate cristallin. Sa solubilité dans l'eau est très faible (1,6 % en poids à 20 °C).

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	94,95
Point de fusion	-93,7 °C
Point d'ébullition	3,6 °C
Densité du gaz (air = 1)	3,27
Densité du liquide (D ₄)	1,73
Température critique (calculée)	194 °C
Pression critique	5230 kPa
Tensions de vapeur	118 kPa à 10 °C 166 kPa à 20 °C 240 kPa à 30 °C 306 kPa à 40 °C
Température d'auto-inflammation	535 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	(avec apport d'une importante source d'énergie)
limite inférieure	13,5 %
limite supérieure	14,5 %

CH₃Br

Numéro CAS
74-83-9

Numéro CE (EINECS)
200-813-2

Numéro Index
602-002-00-2

Synonyme
Bromure de méthyle



T-Toxique



N-Dangereux pour l'environnement

BROMOMÉTHANE

- R 23/25 – Toxique par inhalation et par ingestion.
 R 36/37/38 – Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
 R 48/20 – Nocif : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.
 R 50 – Très toxique pour les organismes aquatiques.
 R 59 – Dangereux pour la couche d'ozone.
 R 68 – Possibilité d'effets irréversibles.
 S 15 – Conserver à l'écart de la chaleur.
 S 27 – Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé.
 S 36/39 – Porter un vêtement de protection approprié et un appareil de protection des yeux/du visage.
 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 59 – Consulter le fabricant/fournisseur pour les informations relatives à la récupération/au recyclage.
 S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.
- 200-813-2 – Étiquetage CE.

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

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1 à 5]

À température ordinaire et en l'absence d'humidité, le bromométhane est un produit stable. Il se décompose à des températures supérieures à 400 °C avec émission de produits toxiques. Il peut se former du bromure d'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du dibromure de carbonyle.

En présence d'eau, le bromométhane s'hydrolyse lentement avec formation de bromure d'hydrogène et de méthanol.

Le bromométhane peut réagir violemment avec les métaux alcalins et alcalino-terreux et divers métaux à l'état pulvérulent.

Avec l'aluminium, le zinc, le magnésium et leurs alliages, il peut se former des composés organométalliques spontanément inflammables à l'air.

Le bromométhane anhydre est sans action sur les autres métaux usuels. En présence d'eau, la formation de bromure d'hydrogène peut entraîner une corrosion des surfaces métalliques avec dégagement d'hydrogène.

Réipients de stockage

Le bromométhane est généralement stocké à l'état liquide dans des récipients en acier ordinaire ou inoxydable.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives d'exposition dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le bromure de méthyle.

- France :
5 ppm soit 20 mg/m³ (VME)

Ces valeurs sont réglementaires pour les opérations de fumigation.

- États-Unis (ACGIH) :
1 ppm (TLV-TWA)

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

- Prélèvement au travers d'un tube adsorbant rempli de charbon actif préalablement traité à l'acide bromhydrique. Analyse selon l'une des méthodes suivantes [6, 7] :
– désorption au sulfure de carbone et dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme,
– désorption par l'acétate d'éthyle et dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture électronique.

- Prélèvement au travers d'un ensemble constitué de deux tubes adsorbants remplis de charbon de pétrole et d'un tube asséchant rempli de sulfate de sodium en cas de forte hygrométrie (> 50%). Désorption au chlorure de méthylène et dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par émission atomique (AED) [8].

- Un prélèvement au travers de deux tubes adsorbants remplis de tamis moléculaire carboné Anasorb® 747 est également envisageable. Séparation des deux tubes

immédiatement après le prélèvement et stockage à 0 °C. Désorption au sulfure de carbone dans un bain de glace et dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (méthode partiellement validée [9]).

- L'utilisation d'un appareil à réponse instantanée équipé d'un tube réactif colorimétrique Gastec (Methyl bromide n° 136L ou n° 136LA), MSA (Bromure de méthyle-2) ou Draeger (Methyl Bromide 0.2/a, 0.5/a, 5/b, 3/a) est possible.

RISQUES

RISQUES D'INCENDIE

Le bromométhane est un gaz pratiquement inflammable. Il peut exceptionnellement, avec apport d'une importante source d'énergie, former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 10 à 15 % en volume. En outre, le contact du bromométhane avec certains métaux, notamment l'aluminium, est une source d'incendies et d'explosions.

En cas d'incendie, il est conseillé de stopper avant tout l'arrivée du gaz. Les récipients exposés au feu seront refroidis au moyen de jets d'eau. En raison de la toxicité du bromométhane et de ses produits de décomposition, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

Le bromométhane est un toxique redoutable en raison de son action sur le système nerveux et du fait qu'il est difficilement détectable à des concentrations déjà dangereuses.

Toxicocinétique et métabolisme [11, 19 à 21]

Le bromométhane est absorbé par voies respiratoire et digestive. L'absorption percutanée n'a jamais été mesurée. En pratique, aux températures habituelles, le bromométhane est un gaz et sa principale voie d'entrée est respiratoire. Chez le rat, 48 % d'une concentration de 1,6 ou 9 ppm inhalée pendant 6 heures sont absorbés. Le bromométhane se distribue largement dans l'organisme. Les concentrations les plus élevées se situent au niveau du foie, des reins, des surrénales, des poumons et du thymus. Il est extensivement métabolisé au niveau du foie. La première étape de ce catabolisme est une conjugaison avec le glutathion ; il aboutit à la production de dioxyde de carbone. 54 % du bromométhane absorbé sont éliminés par voie pulmonaire : 50 % sous forme de CO₂, environ 4 % sous forme inchangée. 20 % sont excrétés dans les urines : les principaux métabolites urinaires sont la N-acétyl-méthylcystéine, l'acide méthylthioacétique, la N-(méthylthioacétyl)glycine et l'acide formique. 50 % du bromométhane absorbé sont excrétés dans la bile, mais la plus grande partie subit un cycle entérohépatique et seulement 1 à 2 % sont éliminés dans les selles sous forme inchangée.

Les effets toxiques du bromométhane semblent dus à la déplétion en glutathion induite par son métabolisme et à

la production de certains métabolites intermédiaires (méthanethiol, formaldéhyde).

Surveillance biologique de l'exposition

Le dosage des bromures peut être utilisé pour la surveillance biologique de l'exposition au bromométhane. La Commission allemande a établi la valeur BLW (Biologischer Leit-Wert) des bromures plasmatiques à 12 mg/l après plusieurs postes de travail [28].

Toxicité expérimentale

Aiguë [10 à 12]

La DL50 par voie orale chez le rat est de 214 mg/kg.

La CL50 chez la souris est de 1 540 mg/m³ pour une exposition de 2 heures.

À forte concentration, les effets observés sont une irritation des voies respiratoires et une dépression du système nerveux central. Lorsque l'exposition est prolongée, la survenue d'un œdème aigu pulmonaire est habituelle. Si la concentration atmosphérique est plus faible, la symptomatologie est exclusivement neurologique (agitation, puis convulsions) et apparaît après une phase de latence.

Chronique [11, 13, 15]

L'exposition de cobayes, lapins, rats et singes pendant des périodes variables à 17, 33, 65 ou 100 ppm de bromométhane a provoqué des troubles neurologiques (convulsions ou paralysie) et une irritation des voies respiratoires. La dose de 17 ppm semble sans effet pour toutes ces espèces, après 6 mois d'exposition.

Mutagenèse [16 à 18]

Le bromométhane est mutagène pour *Salmonella typhimurium* TA 100, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* et pour les cellules de lymphome de souris. Il est responsable de mutations létales récessives liées au sexe chez *Drosophila melanogaster*. Il n'induit pas de synthèse non programmée de l'ADN par les hépatocytes de rat à 0,1 ou 0,3 mmole/l. L'adjonction au milieu de culture de fraction microsomale de foie de rat ne modifie pas la mutagénicité du bromométhane pour les différentes souches de salmonelles.

Cancérogénèse [12, 25]

Une étude de cancérogénèse réalisée sur le rat par inhalation de vapeurs de bromométhane à des concentrations allant jusqu'à 90 ppm (6 h/jour, 5 jours par semaine pendant 2 ans) n'a pas mis en évidence d'effet cancérogène.

Lors d'un essai de toxicité subchronique, il a été observé après 3 mois de traitement une hyperplasie de l'épithélium stomacal, accompagnée, à la dose de 50 mg/kg/jour (produit dissout dans l'huile d'arachide), de tumeurs localisées exclusivement à la partie antérieure de l'estomac des rats. Ces phénomènes ont été considérés comme étroitement liés à l'effet irritant local du produit lors du sondage gastrique.

Toxicité sur l'homme [11, 22 à 24]

Aiguë

Plusieurs centaines d'intoxications aiguës par inhalation de bromométhane ont été publiées.

Les premiers signes surviennent après plusieurs heures de latence :

- asthénie, céphalées, sensations vertigineuses ;
- confusion, somnolence ;
- amblyopie, bourdonnements d'oreille ;
- nausées et vomissements.

Il existe parfois une hyperacousie douloureuse, un délire et des hallucinations.

Le tableau se complète progressivement :

- d'un syndrome cérébelleux (troubles de l'équilibre, dysmétrie, dysarthrie...),
- de signes extrapyramidaux (hypertonie, mouvements choréo-athétosiques),
- de signes d'irritation pyramidale (hyperréflexivité ostéodineuse, signe de Babinski).

À la phase d'état, le tableau observé associe :

- un coma plus ou moins profond,
- des myoclonies et/ou des convulsions.

Typiquement, il existe un fond de myoclonies segmentaires et cantonnées aux extrémités avec des surcharges paroxystiques (déclenchées par le moindre stimulus ou spontanées) de myoclonies massives diffusant au tronc, au diaphragme, à la face, aboutissant à une crise clonique généralisée.

Dans les intoxications sévères, le bromométhane est en outre responsable :

- d'une irritation intense des muqueuses oculaires et des voies respiratoires (avec possibilité d'œdème aigu pulmonaire),
- de la survenue de troubles hémodynamiques,
- d'une rhabdomyolyse, d'une hyperthermie et d'une acidose métabolique (complications des myoclonies et des convulsions),
- d'une atteinte tubulaire rénale et d'une cytolysé hépatique, fréquemment constatées et généralement modérées.

Le décès peut survenir au cours de ce coma myoclonique. L'autopsie révèle alors une atteinte cérébrale multifocale (cortex cérébral, tubercules quadrijumeaux, noyaux dentelés, noyaux rouges, pédoncules cérébelleux supérieurs). Chez les survivants, la récupération est très lente et souvent incomplète, laissant persister des séquelles invalidantes : épilepsie, mouvements anormaux, syndrome cérébelleux, syndrome extrapyramidal, détérioration intellectuelle, troubles psychiques.

Le contact direct du bromométhane liquide avec la peau ou les muqueuses est responsable de lésions caustiques sévères. De même, le gaz à concentrations élevées est fortement irritant pour la peau et les muqueuses.

Chronique

Les effets de l'exposition chronique au bromométhane n'ont fait l'objet que de très peu d'études. Des psychosyndromes organiques, des neuropathies périphériques et des atteintes hépatiques auraient été signalés chez des ouvriers exposés. Une élévation des bromures sanguins peut permettre d'objectiver une contamination par le bromométhane ; toutefois, ce dosage ne peut permettre de quantifier l'exposition ; en outre, il existe de nombreuses sources (alimentaires, médicamenteuses) de bromure qui sont une cause d'erreur par excès.

RÈGLEMENTATION

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. En particulier, les textes spécifiques liés à l'utilisation en agriculture ne sont pas indiqués ici et les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées. Des informations complètes peuvent être obtenues auprès des ministères concernés.

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. 232-12-23 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 parue au JO).
- Décret du 26 avril 1988 modifié pour opérations de fumigation (cf. 10.).

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° 26.

7. Surveillance médicale spéciale

- 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).
- Circulaire du ministère du Travail du 2 mai 1985 (non parue au JO) relative aux missions du médecin du travail à l'égard des salariées en état de grossesse.

8. Classification et étiquetage

- a) du bromométhane *pur* :
 - Arrêté du 27 juin 2000 (JO du 25 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :
Mutagène cat. 3, R 68
Toxique, R 23/25

Nocif, R 48/20

Irritant, R 36/37/38

Dangereux pour l'environnement, R 50 – R 59

b) des *préparations* contenant du bromure de méthyle :

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

9. Travaux interdits

- Jeunes travailleurs : art. 234-20.

10. Travaux de fumigation

- Décret 88-448 du 26 avril 1988 modifié par le décret 95-608 du 6 mai 1995 relatif à la protection des travailleurs exposés aux gaz destinés aux opérations de fumigation.

11. 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 L'ENVIRONNEMENT

- Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :
n° 1185 : Chlorofluorocarbones, halons et autres carbures et hydrocarbures halogénés.
- Règlement (CE) n° 2037/2000 du Parlement européen et du Conseil du 29 juin 2000 relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

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

- ADR, RID, ADN : Bromure de méthyle
N° ONU : 1062
Classe : 2

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

En raison de la toxicité élevée du bromométhane, des mesures rigoureuses de prévention et de protection s'imposent lors de son utilisation.

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

- Stocker le bromométhane à l'air libre ou dans un local isolé et bien ventilé, à l'abri des rayons solaires, de toute source d'ignition ou de chaleur et à l'écart des matières

inflammables et des produits susceptibles de réagir avec le bromométhane. Il sera interdit de fumer.

■ Conserver le bromométhane à l'abri de l'humidité. Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Ils seront éprouvés régulièrement.

■ Il sera interdit aux travailleurs de séjourner dans le local de stockage. En particulier, on ne devra pas effectuer de réparations sur les récipients à l'intérieur du dépôt.

■ Pour éviter un échauffement, par exemple en cas d'incendie, prévoir soit un système de refroidissement par ruissellement d'eau, soit un dispositif de manutention rapide des récipients.

■ Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes seront prévus pour les interventions d'urgence, à la disposition d'un personnel spécialement formé.

Manipulation

Le personnel recevra une formation portant sur les risques auxquels il est exposé ainsi que sur les moyens mis en œuvre pour les éviter. Il connaîtra les procédures spéciales à suivre en cas d'urgence et fera des exercices d'entraînement.

■ Effectuer en circuit fermé toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir des systèmes d'aspiration le plus près possible des sources d'émission du gaz.

■ Procéder à des contrôles fréquents et réguliers de l'atmosphère, ou mieux, un contrôle permanent complété par un système d'alarme automatique.

■ Mettre à la disposition du personnel un équipement de protection individuelle adapté au risque : gants, chaussures, vêtements de travail résistant au bromométhane, appareil de protection respiratoire. Les travailleurs seront familiarisés avec le port de ces équipements. Ceux-ci seront maintenus en parfait état et nettoyés après chaque usage.

■ Pour la manipulation des récipients contenant du bromométhane, se conformer aux indications données par le fabricant et aux prescriptions habituelles aux gaz liquéfiés.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur et dans les cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du bromométhane sans prendre les précautions d'usage [27].

■ Observer une hygiène corporelle très stricte, interdiction de fumer, boire et manger sur les lieux de travail, séparation complète des vêtements de ville et de travail.

■ Les opérations de fumigation ne doivent être réalisées que par du personnel qualifié en respectant scrupuleusement les mesures de prévention [5, 26], notamment celles prévues par les textes réglementaires. En particulier :

- présence de deux travailleurs au moins, dont un opérateur certifié, sur les lieux de travail ;
- vérification régulière du matériel ;
- balisage des lieux à traiter pendant toute la durée de l'opération, y compris le dégazage ;
- port obligatoire de l'appareil de protection respiratoire ;
- mise à la disposition des opérateurs d'un système de détection du gaz ;
- présence d'une réserve d'eau suffisante sur le chantier.

L'accès des locaux et la manipulation des produits traités ne seront autorisés par le responsable certifié qu'après vérification que la concentration du gaz est inférieure à 5 ppm.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

■ L'admission à un poste exposé ne sera pas autorisée sans une attestation médicale d'aptitude. La visite d'embauchage comprendra un interrogatoire et un examen clinique soigneux qui pourront être complétés par quelques examens complémentaires : créatininémie, transaminases, γ -GT.

■ Éviter d'exposer au bromométhane les femmes enceintes, les éthyliques chroniques, les personnes souffrant d'une maladie psychiatrique, d'une affection neurologique centrale ou périphérique, d'une maladie cardiaque ou pulmonaire, d'atteintes hépatique ou rénale chroniques.

■ Un examen médical systématique sera effectué un mois après l'embauchage, puis tous les 6 mois. L'interrogatoire, l'examen clinique et les examens complémentaires éventuellement réalisés rechercheront tout particulièrement une atteinte neurologique centrale ou périphérique.

■ Si un ouvrier est intoxiqué, tout le personnel travaillant dans le même local doit être médicalement examiné. De même, le chef d'entreprise est tenu d'adresser au médecin du travail tout ouvrier qui se déclare indisposé par le travail auquel il est occupé, ainsi que toute personne s'étant absentée plus d'une semaine pour cause de maladie.

■ Un registre spécial doit être tenu.

■ L'inhalation accidentelle, les projections cutanées ou oculaires de bromométhane nécessitent l'hospitalisation immédiate de la victime et sa surveillance pendant au moins 24 heures, quel que soit l'état clinique initial. Les contaminations oculaires ou cutanées doivent être immédiatement suivies d'un lavage abondant (10 à 15 minutes) à l'eau. Les brûlures cutanées seront ensuite traitées symptomatiquement. Les projections oculaires nécessitent, dans tous les cas, un examen ophtalmologique.

BIBLIOGRAPHIE

1. KIRK-OTHMER – Encyclopedia of Chemical Technology, 4^e éd. New York: John Wiley and sons; 1993 : 567-569.
2. Matheson gas data book, 6^e éd. Secaucus: Matheson gaz products; 1980: 456-461.
3. Methyl bromide – In : Base de données HSDB. Hamilton: Centre canadien d'Hygiène et de Sécurité; 2003. Consultable sur le site <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
4. Occupational health guideline for methyl bromide. Cincinnati; NIOSH/ OSHA; 1978.
5. Céréales et légumineuses – Recommandations relatives à l'exécution du contrôle du gazage par fumigation ou atmosphère contrôlée. Paris: AFNOR; 1987; fascicule V 30-107.
6. Base de données Métropol. Métrologie des polluants, fiche 048 (Bromure de méthyle) – Paris: INRS. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
7. Norme NF X 43-273. Qualité de l'air – Air des lieux de travail. Détermination du bromure de méthyle – Prélèvement par pompage sur charbon actif traité. Paris: AFNOR; avril 1991.
8. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4^e éd., Méthode 2520 Méthyl Bromide 5/15/1996. Cincinnati, Ohio. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>.
9. OSHA Sampling and Analytical Methods. Méthode partiellement validée PV 2040 Methyl Bromide. Salt Lake City: OSHA; 1995. Consultable sur le site <http://www.osha.gov/>.
10. Registry of toxic effects of chemical substances. Cincinnati: DHHS (NIOSH); Il suppl 1983-84 à l'édition 1981-82: 1166-1167.
11. Clayton GD, Clayton FE – Patty's industrial hygiene and toxicology, 3^e éd. New York: Wiley-Interscience; 1981: 3442-3446.
12. Danse LHJC, Van Velsen FL, Van Der Heijden CA – Methyl bromide: carcinogenic effects in the rat forestomach. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1984; 72: 262-271.
13. Irish DD et al. – The response attending exposure of laboratory animals to vapors of methyl bromide. *J. Ind. Hyg. Toxicol.* 1940; 22: 218-230.
14. Anger WK et al. – Neurobehavioral effects of methyl bromide inhalation exposures. *Scand. J. Work Environ. Health.* 1981; 4: 40-47.
15. Russo JM et al. – Neurobehavioral assessment of chronic low-level methylbromide exposure in the rabbit. *J. Toxicol. Environ. Health.* 1984; 14: 247-255.
16. Djalali Behzad G et al. – Estimation of genetic risks of alkylating agents. VI – Exposure of mice and bacteria to methylbromide. *Mut. Res.* 1981; 81: 1-9.
17. Voogd CE et al. – Genotoxicity of methylbromide in short term assay systems. *Mut. Res.* 1982; 97: 223.
18. Kramers PGN et al. – Mutagenicity of methyl bromide in a series of short-term tests. *Mut. Res.* 1985; 155: 41-47.
19. Medinski MA et al. – Uptake and excretion of (14 C) methyl bromide as influenced by exposure concentration. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1985; 78: 215-225.
20. Medinski MA et al. – Disposition of 14 C – methyl bromide in Fischer- 344 rats after oral or intraperitoneal administration. *Toxicology.* 1984; 32: 187-196.
21. Roycroft JH et al. – The effects of inhalation exposure to methyl bromide in the rats. *Toxicologist.* 1981; 1: 79.
22. Goulon M et al. – Intoxication par le bromure de méthyle. Trois observations dont une mortelle. Étude neuropathologique d'un cas de stupeur avec myoclonie suivi pendant 5 ans. *Rev. Neurol.* 1975; 131: 445-468.
23. Shield LK, Coleman TL, Marjesbert WR – Methyl bromide intoxication: neurologic features, including simulation of Reye syndrome. *Neurology.* 1977; 27: 959-962.
24. Verber KMM et al. – Bromine in blood, EEG and transaminases in methyl bromide worker. *Brit. J. Ind. Med.* 1979; 36: 59-62.
25. Chronic (29-month) inhalation toxicity and carcinogenicity study of methyl bromide in rats – Report n° V 86. 469/22 1.044. Zeist, TNO, 1987.
26. Utilisation du bromure de méthyle à chaud pour le traitement des sols par fumigation – Recommandation n° 15. Marseille: CRAM du Sud-Est; 1985.
27. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.
28. Base de données Biotox. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 4

Cyanure d'hydrogène et solutions aqueuses

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot)



Numéro CAS
74-90-8

Numéro CE
200-821-6

Numéros Index
006-006-00-X : Cyanure d'hydrogène
006-006-01-7 : Cyanure d'hydrogène
en solution

Synonymes
Acide cyanhydrique
Formonitrile

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [1 à 3]

Le cyanure d'hydrogène est principalement utilisé pour la fabrication de produits tels que : acrylonitrile, adiponitrile, chlorure de cyanogène, chlorure cyanurique, acrylates et méthacrylates, cyanures, ferrocyanures, agents chélatants (EDTA...). Il est également utilisé en tant qu'insecticide et rodenticide, généralement par fumigation.

Depuis le 1^{er} décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».



CYANURE D'HYDROGÈNE

DANGER

- H 224 – Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.
- H 330 – Mortel par inhalation.
- H 410 – Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

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

200-821-6

Selon le règlement CLP.



F+ - Extrêmement inflammable

T+ - Très toxique

N - Dangereux pour l'environnement

CYANURE D'HYDROGÈNE

- R 12 – Extrêmement inflammable.
- R 26 – Très 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 7/9 – Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé.
- S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer.
- S 36/37 – Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
- 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 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.

200-821-6 - Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE.

→ IMPORTANT : ces étiquettes ne concernent pas les solutions aqueuses de cyanure d'hydrogène dont la classification et l'étiquetage dépendent de leur concentration.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 3, 5 à 7]

Le cyanure d'hydrogène se présente sous forme d'un liquide (point d'ébullition: 26 °C) ou d'un gaz incolore d'odeur caractéristique d'amande amère, détectable dès 0,58 ppm ; ce seuil de détection olfactive peut varier, selon les sources, jusqu'à 4,5 ppm.

Le cyanure d'hydrogène est très soluble dans l'eau et l'éthanol, peu soluble dans l'éther.

Il est souvent utilisé en solution aqueuse.

Ses principales caractéristiques sont les suivantes.

Masse molaire	27,03
Point de fusion	-13,2 °C
Point d'ébullition	25,7 °C
Densité (D ₄ ²⁰)	0,687
Densité de vapeur (air = 1)	0,94
Pression de vapeur	82,6 kPa à 20 °C
Point d'éclair	-17,8 °C en coupelle fermée
Auto-inflammabilité	538 °C
Limites d'explosibilité % en volume dans l'air	
limite inférieure	5,6%
limite supérieure	40%
Coefficient de partage octanol/eau; log Pow	-0,25

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 1,10 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 2]

Le cyanure d'hydrogène, s'il n'est pas rigoureusement pur ou stabilisé, peut polymériser dangereusement (formation de composés solides noirs). Après une période d'incubation, la polymérisation est rapide et violente et peut être explosive. La présence d'eau ou d'alcalis accélère le processus. L'acide sulfurique ou l'acide phosphorique jouent un rôle d'inhibiteurs de polymérisation. On stabilise généralement le cyanure d'hydrogène avec 0,05 % à 0,1 % d'acide phosphorique.

Le cyanure d'hydrogène est un acide faible. Il est toutefois corrosif dans deux conditions particulières [1] :

- les solutions aqueuses diluées de cyanure d'hydrogène peuvent agir sur l'acier inoxydable à température ambiante dans certaines conditions,
- les solutions aqueuses stabilisées à l'acide sulfurique corrodent sévèrement l'acier au-dessus de 40 °C et l'acier inoxydable au-dessus de 80 °C.

Certains plastiques, caoutchoucs ou revêtements peuvent être attaqués par le cyanure d'hydrogène.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives d'exposition dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le cyanure d'hydrogène.

- France :
2 ppm soit 2 mg/m³ (VME)
10 ppm soit 10 mg/m³ (VLE)

Ces VLEP sont réglementaires pour les opérations de fumigation.

- États-Unis (ACGIH) :
4,7 ppm en CN (TLV-STEL-C, valeur plafond)
- Allemagne (valeur MAK) :
1,9 ppm soit 2,1 mg/m³

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement sur un filtre en cellulose imprégné de soude, désorption du filtre par distillation acide. Analyse par potentiométrie directe des cyanures par électrode spécifique, ou dosage des cyanates par chromatographie ionique avec détection conductimétrique (après traitement des échantillons à l'hypochlorite de sodium) [12].

■ Prélèvement sur un ensemble constitué d'un préfiltre en esters cellulosiques (pour retenir les éventuels cyanures particuliers en suspension dans l'air) et d'un barboteur contenant une solution de potasse 0,1M. Dosage de l'acide cyanhydrique gazeux contenu dans la solution de barbotage à l'aide d'une électrode sélective [13].

■ L'utilisation d'un appareil à réponse instantanée équipé d'un tube réactif colorimétrique Gastec (Cyanure d'hydrogène 12L), MSA (HCN-2) ou Draeger (Acide cyanhydrique 2/a) ainsi que celle de tubes colorimétriques à diffusion passive Draeger 20/a-D (Acide cyanhydrique) et Gastec (dosi-tube Cyanure d'hydrogène 12 D) est possible en première approche, mais n'assure toutefois ni la sélectivité ni la précision nécessaire à une comparaison à une valeur limite d'exposition professionnelle.

INCENDIE – EXPLOSION [2, 7]

Le cyanure d'hydrogène est un composé extrêmement inflammable (point d'éclair en coupelle fermée : -18 °C) qui peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 5,6 % à 40 % en volume. Les agents d'extinction préconisés sont l'eau pulvérisée, les poudres chimiques, les mousses spéciales résistantes aux alcools, le dioxyde de carbone.

Les incendies provoqués par le cyanure d'hydrogène sont extrêmement dangereux en raison du risque d'intoxication qu'ils font courir au voisinage. Les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection spéciales résistant au cyanure d'hydrogène.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

RISQUES D'INTOXICATION

Le cyanure d'hydrogène est produit accidentellement :

- par la réaction de cyanures avec un acide,
- par l'incendie ou la combustion de nitriles, polyacrylonitriles, polyuréthanes...

Pénétration dans l'organisme

En milieu industriel, l'intoxication aiguë est le plus souvent due à une absorption par voie pulmonaire de vapeurs.

Parmi les autres voies de pénétration, on peut citer :

- la voie digestive (exceptionnelle et généralement le fait d'intoxications volontaires) ;
- la voie cutanée (rôle favorisant des érosions cutanées et de l'hyperhidrose) ;
- la voie oculaire (rôle favorisant des conjonctivites).

Mécanisme d'action toxique

L'ion cyanure est un poison cellulaire. Il se lie à certains ions métalliques, en particulier à l'ion ferrique de la cytochrome-oxydase mitochondriale, bloquant ainsi la respiration cellulaire. Les tissus les plus riches en cytochrome-oxydase (cerveau, rétine) sont les plus sensibles et les plus rapidement touchés. Les manifestations cliniques observées sont la conséquence d'un effet anoxiant aigu.

Catabolisme et élimination

Dans des conditions physiologiques, plusieurs systèmes enzymatiques permettent une détoxification rapide, le plus important étant représenté par la rhodanèse de Lang (sulfure transférase) qui aboutit à la formation de thiocyanates, substances beaucoup moins toxiques, éliminées principalement par voie urinaire et accessoirement par voie cutanée.

En dehors de ces processus enzymatiques, d'autres voies d'élimination du toxique existent : formation de cyanocobalamine, élimination respiratoire sous forme de cyanure d'hydrogène, de dioxyde de carbone...

Face à une absorption de grandes quantités de cyanures, tous ces mécanismes de détoxification sont débordés.

Surveillance biologique de l'exposition [10]

Les dosages des cyanures urinaires en fin de poste et fin de semaine et des cyanures sanguins immédiatement en fin de poste sont proposés pour la surveillance biologique de l'exposition à l'acide cyanhydrique.

Le dosage des thiocyanates urinaires, prélèvement réalisé en fin de poste de travail, reflet de l'exposition de la veille à l'HCN, est utile pour la surveillance biologique de l'exposition aux cyanures. Ce paramètre n'est pas spécifique et dans l'interprétation des résultats, on tiendra compte de l'influence du tabac, mais aussi de l'alimentation.

Il n'existe pas de valeur-guide pour ces dosages.

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

Elle ne sera pas abordée ici. La compréhension des mécanismes d'action des intoxications cyanhydriques et l'efficacité d'un certain nombre de thérapeutiques adaptables à l'homme sont les points essentiels des études chez l'animal.

Les CL50 du cyanure d'hydrogène varient de 428 ppm à 503 ppm chez le rat, et de 310 à 325 ppm chez la souris pour une exposition de 5 minutes [2, 5].

Toxicité aiguë [2, 8, 11]

Il est habituel de distinguer trois formes cliniques :

1. Forme foudroyante (ou suraiguë)

Les effets sont immédiats et la mort survient en quelques minutes dans un tableau de coma convulsif, avec apnée et collapsus cardio-vasculaire.

2. Forme aiguë

Soit immédiatement, soit après un bref temps de latence, il apparaît une perte de connaissance brutale, parfois précédée de céphalées, vertiges, ébriété, oppression thoracique et angoisse intense ; les troubles de conscience sont accompagnés d'une respiration ample et rapide, et souvent de convulsions. L'évolution se fait rapidement vers un coma profond avec cyanose, collapsus cardio-vasculaire, parfois œdème aigu pulmonaire, puis arrêt cardio-respiratoire.

3. Forme légère

Les intoxications bénignes se résument souvent à quelques sensations vertigineuses avec ébriété, hébétéité, état confusionnel, voire une discrète gêne respiratoire. Cette symptomatologie ne doit pas forcément être négligée et peut nécessiter certaines mesures thérapeutiques.

Enfin, la perception olfactive d'émanations de cyanure d'hydrogène en faible quantité donne souvent lieu à un véritable état de panique, accompagné d'un certain degré d'anxiété et d'angoisse. L'absence de signes de gravité ne doit pas faire sous-estimer le danger et on procédera à une évacuation des locaux de travail et à une vérification des teneurs atmosphériques.

Précisons que le seuil de perception olfactive est inférieur à 1 ppm chez les sujets attentifs, sains et non habitués, mais qu'il existe une modification de ce seuil chez les personnes exposées au long cours (accoutumance, anesthésie olfactive, etc.).

D'une manière générale, on estime que des taux atmosphériques de cyanure d'hydrogène supérieurs à 50 ppm respirés pendant plus d'une demi-heure représentent un risque important et que 200 à 400 ppm ou plus pendant quelques minutes sont des concentrations susceptibles d'être rapidement mortelles.

Toxicité chronique [2, 4, 8]

Un assez grand nombre de symptômes non spécifiques semblent liés à l'exposition chronique aux vapeurs de cyanure d'hydrogène en milieu professionnel. On retrouve le plus souvent les troubles suivants :

- généraux : céphalées, asthénie, vertiges, palpitations et perte de poids ;
- digestifs : nausées, vomissements, gastralgies, parfois crampes abdominales ;
- sensoriels : altérations des qualités olfactives et gustatives ;
- oculaires : conjonctivites ;
- endocriniens : goitre thyroïdien associé à une augmentation de la TSH (hormone stimulant la thyroïde) et à une réduction de la fixation de l'iode par cette glande.

Enfin, chez certains sujets exposés, des taux bas de vitamine B12 et de folates sont rapportés.

Le contact cutané avec les solutions liquides entraîne parfois l'apparition de lésions caustiques (ulcérations, brûlures) et peut être à l'origine de dermatoses eczématiformes.

RÉGLEMENTATION

Rappel: La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2^e trimestre 2011.

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.
- 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.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).

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 21 mars 1983 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).
- Décret 88-448 du 26 avril 1998 modifié (cf. 8).

5. Maladies à 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

L'étiquette doit être conforme au règlement CLP à compter du 1^{er} décembre 2010 pour les substances et du 1^{er} juin 2015 pour les mélanges.

a) **substances** cyanure d'hydrogène pur ou en solution : Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (L 353, JOUE du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du cyanure d'hydrogène et du cyanure d'hydrogène en solution, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE), figurent dans l'annexe VI du règlement CLP.

La classification est :

Cyanure d'hydrogène pur :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008
Liquides et vapeurs extrêmement inflammables, catégorie 1 ; H 224
Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 2 ; H 330
Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1 ; H 400
Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1 ; H 410
- selon la directive 67/548/CEE
Extrêmement inflammable ; F+ ; R 12
Très toxique ; R 26
Dangereux pour l'environnement. N ; R 50 - 53

Cyanure d'hydrogène en solution (... %) :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008
Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 2 ; H 330
Toxicité aiguë (par voie cutanée) catégorie 1 ; H 310
Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 2 ; H 300
Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1 ; H 400
Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1 ; H 410
- selon la directive 67/548/CEE
Très toxique ; R 26/27/28
Dangereux pour l'environnement. N ; R 50 - 53

Se reporter aux étiquettes en début de la fiche toxicologique.

b) **mélanges** (préparations) contenant du cyanure 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. Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : art. D. 4153-26 du Code du travail.

8. Travaux de fumigation

- Décret n° 88-448 du 26 avril 1988 relatif à la protection des travailleurs exposés aux gaz destinés aux opérations de fumigation, modifié par décrets n° 95-608 du 6 mai 1995 et n° 2009-1570 du 15 décembre 2009.

- Voir ci-dessous § Interdiction/limitation d'emploi : Produits biocides, arrêté du 14 juin 2010.

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.

INTERDICTION/LIMITATION DE MISE SUR LE MARCHÉ ET D'EMPLOI

Produits biocides

Ils sont soumis à la réglementation biocides (articles L. 522-1 et suivants du Code de l'environnement). À terme, la totalité des produits biocides seront soumis à des autorisations de mise sur le marché.

L'acide cyanhydrique est une substance active identifiée à

l'annexe I et notifiée à l'annexe II du règlement (CE) n° 1451/2007 uniquement pour les types de produits suivants : TP 8 (produits de protection du bois), TP 14 (rodenticides), TP 18 (Insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropodes).

En France, l'arrêté du 14 juin 2010 fixe les conditions d'utilisations des fumigants à base d'acide cyanhydrique comme produits mentionnés à l'article L. 522-1 du Code de l'environnement (TP 14).

Pour plus d'information, consulter le ministère chargé de l'environnement.

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).
- **Limitation d'emploi** : voir § Interdiction/Limitation de mise sur le marché et d'emploi.

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

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

- n° 1110, fabrication industrielle de substances et préparations très toxiques.
- n° 1111, emploi ou stockage de substances et préparations très toxiques.
- n° 1171, dangereux pour l'environnement – A et/ou B –, fabrication industrielle de substances très toxiques et/ou toxiques pour les organismes aquatiques.
- n° 1172, dangereux pour l'environnement – A –, stockage et emploi de substances très toxiques pour les organismes aquatiques.
- n° 1432, stockage en réservoirs manufacturés de 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, ADN R :
N°s ONU :
 - 1051 : cyanure d'hydrogène stabilisé avec moins de 3 % d'eau.
 - 1614 : cyanure d'hydrogène stabilisé avec moins de 3 % d'eau et adsorbé sur un matériau poreux inerte.
 - 1613 : cyanure d'hydrogène en solution aqueuse contenant au plus 20 % de HCN.
 - 3294 : cyanure d'hydrogène en solution alcoolique contenant au plus 45 % de HCN.Classe : 6.1
Groupe d'emballage : I

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

En raison de la toxicité élevée du cyanure d'hydrogène, de son inflammabilité et des risques d'explosion qu'il présente, des mesures très sévères de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation de ce produit.

Stockage

■ Stocker le produit dans des locaux séparés, bien ventilés, à l'abri de toute source d'ignition et des rayons du soleil, à l'écart des produits incompatibles (oxydants...). Ces locaux ne seront accessibles qu'aux personnes autorisées et formées.

■ Pour les containers de gaz, observer rigoureusement les instructions du fournisseur (la durée maximum du stockage peut être limitée à 90 jours en raison du risque de polymérisation et donc de surpression dans les cylindres).

■ Le sol formera une cuvette de rétention pour empêcher tout déversement accidentel à l'extérieur.

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

■ Contrôler la concentration en cyanure d'hydrogène dans l'air des locaux afin de détecter toute fuite éventuelle.

■ Le personnel chargé de la manutention devra être équipé d'appareils de protection respiratoire adaptés. Ne jamais laisser une personne seule pénétrer dans ces locaux : elle ne pourra y entrer que sous la surveillance du préposé responsable du dépôt.

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

■ Prévoir, à proximité immédiate des locaux, des équipements de protection individuelle et des appareils de protection respiratoire isolants autonomes pour intervention d'urgence.

Manipulation

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

■ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, 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.

■ L'inhalation de gaz ou de vapeurs doit absolument être évitée. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration du gaz ou des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire filtrants équipés de filtre B pour certaines opérations de courte durée. Par contre, pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire isolant autonome est nécessaire.

■ Procéder à des contrôles fréquents de l'atmosphère.

■ Empêcher tout contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipe-

ments de protection individuelle : gants, lunettes de sécurité et, pour certaines opérations, combinaisons de type 1 étanches au gaz. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

- Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche et changement de vêtements après le travail.

- Prévoir l'installation de douches.

- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du cyanure d'hydrogène sans prendre les précautions d'usage [14].

- En cas de fuite ou de déversement accidentel, faire évacuer la zone dangereuse en ne faisant intervenir que du personnel spécialement entraîné, muni d'équipements de protection individuelle appropriés. Aérer la zone. Éliminer toute source d'ignition. Récupérer le produit liquide après l'avoir recouvert d'un matériau absorbant inerte dans des récipients spéciaux. Traiter la surface souillée, par exemple avec de l'hypochlorite de sodium [1].

- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le cyanure d'hydrogène.

- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet, hermétiquement fermés, convenablement étiquetés et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

Aptitude [9]

À l'embauchage et lors d'examens périodiques, on se souviendra que les risques d'intoxication cyanhydrique sont plus grands pour les sujets atteints d'affections cutanées et respiratoires. Au cours des examens périodiques, on recherchera des signes généraux traduisant une exposition aux cyanures.

Conduite à tenir en cas d'inhalation et de projections [8, 9]

Organisation des secours

Il est de la responsabilité du médecin du travail en collaboration avec les responsables de sécurité de l'entreprise, les secouristes et les organismes extérieurs de secours d'urgence :

- d'établir un plan d'intervention précis en cas d'accident, plan nécessairement affiché dans les locaux de travail et comportant :

- les précautions à prendre pour éviter d'autres accidents,
- les premiers soins aux victimes,
- les coordonnées des personnes et organismes à appeler d'urgence ;

- de prévoir le matériel nécessaire pour cette intervention.

L'importance des risques potentiels d'intoxication aiguë cyanhydrique nécessite une formation et une information bien organisées de l'ensemble du personnel et la présence de secouristes entraînés aux gestes de premiers secours à appliquer dans ces accidents spécifiques, ces secouristes devant nécessairement être recyclés périodiquement.

Matériel

Le médecin du travail doit prévoir un minimum de matériel de secours, placé à proximité des ateliers et en dehors des zones à risque, vérifié et entretenu régulièrement, de préférence en deux exemplaires ou plus. Il comprendra :

- des appareils de protection individuelle avec appareils de détection des concentrations atmosphériques,
- des douches,
- un matériel de ventilation assistée et surtout d'oxygénothérapie avec masque,
- une trousse d'urgence dont le contenu et l'utilisation seront précisés par le médecin du travail.

Conduite à tenir

En cas de malaise faisant suspecter l'intoxication cyanhydrique, **il faut** :

- alerter :

- les secouristes,
- le SAMU et les pompiers,
- les responsables de l'usine,
- le médecin du travail et l'infirmier(ère) ;

- faire évacuer le personnel des locaux de travail ;

- revêtir les équipements de protection individuelle ;

- agir sur la source d'émission et mettre en marche les ventilations de secours si elles existent ;

- soustraire la (ou les) victime(s) de l'atmosphère polluée ;

- dresser un bilan rapide sur son (leur) état : conscience, respiration, circulation (pouls) ;

- mettre en route les premiers soins :

- décontamination cutanée, en cas de besoin, après déshabillage complet, sous la douche et par une personne ayant revêtu un équipement individuel de protection,
- oxygénothérapie au masque ou, à défaut, ventilation assistée au masque, jusqu'à l'arrivée des secours médicaux d'urgence ;

- accueillir et guider le SAMU et les pompiers ;

- mettre à la disposition des médecins intervenants les thérapeutiques contenues dans la trousse d'urgence.

Il ne faut pas :

- risquer de provoquer des accidents en chaîne lors de l'évacuation de l'intoxiqué ;

- pratiquer de ventilation assistée au bouche à bouche ;

- utiliser abusivement d'autres thérapeutiques que celles préconisées par les médecins ou les organismes spécialisés.

En cas d'ingestion

Seulement si le sujet est parfaitement conscient, on s'efforcera d'obtenir l'évacuation du toxique par vomissements provoqués. Ensuite, on appliquera la même conduite à tenir que celle décrite précédemment.

BIBLIOGRAPHIE

1. Kirk Othmer – Encyclopedia of chemical technology. 4th ed. Vol 7. New York : John Wiley & Sons ; 1993 : 765-775.
2. Hydrogen cyanide. In : HSDB. NLM, 2006 (www.toxnet.nlm.nih.gov)
3. Hydrogen cyanide . In : Cheminfo. Hamilton : CCHST ; 2005 : CD-ROM.
4. Cohrsen B – Hydrogen cyanide. In : Bingham E, Cohrsen B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed. Vol 4. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 1378-1385 ; 1550 p.
5. Hydrogen cyanide (2001). In : Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices. Cincinnati : ACGIH ; 2007 : CD-ROM.
6. Sax NI, Lewis RJ – Hawley's Condensed chemical dictionary, 14th ed. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 1223 p.
7. Spencer AB, Colonna GR (Eds) – Fire protection guide to hazardous materials. 13th ed. Quincy : National Fire Protection Association ; 2002.
8. Hydrogen cyanide and cyanides : human health aspects. Concise International Chemical Assessment Document. CICAD 61. WHO, 2004 (www.inchem.org).
9. Rousselin X, Garnier R – L'intoxication cyanhydrique : conduite à tenir en milieu de travail et aspect actuel du traitement de l'intoxication aiguë. *Documents pour les médecins du travail*. 1985 ; 23.
10. Cyanure d'hydrogène. In : BIOTOX. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. Inventaire des dosages biologiques disponibles pour la surveillance des sujets exposés à des produits chimiques. INRS, 2010 (www.inrs.fr/biotox).
11. Baud F, Benaissa L – Cyanures et nitriles. In : Bismuth Chantal. Toxicologie clinique, 3^e ed. Paris : Médecine Sciences, Flammarion ; 2000 : 907-910.
12. Cyanures. Fiche 027. In : Métropol. Métrologie des polluants. INRS, 2004 (www.inrs.fr/metropol/).
13. Health and Safety Executive Methods for the Determination of Hazardous Substances. Hydrogen cyanide in air. MDHS 56/2, 1990 (www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/).
14. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008.



1,2-Dichloroéthane

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

CH₂Cl-CH₂Cl

Numéro CAS
V° 107-06-2

Numéros CE
Index N° 602-012-00-7
EINECS N° 203-458-1

Synonyme
Chlorure d'éthylène

CARACTERISTIQUES

Utilisation

- Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de composés organiques chlorés, essentiellement le chlorure de vinyle.
- Stabilisation du plomb tétraéthyle.

Propriétés physiques [1 à 4]

Le 1,2-dichloroéthane est un liquide incolore, mobile. Son odeur rappelle celle du trichlorométhane ; la limite minimale olfactive varie de 3 à 100 ppm.

Il est très peu soluble dans l'eau (0,8 % en poids à 20 °C), miscible par contre à la plupart des solvants organiques. En outre, le 1,2-dichloroéthane dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines...

Masse molaire : 98,97

Point de fusion : - 35,5 °C

Point d'ébullition : 84 °C à pression atmosphérique

Densité (D₄²⁰) : 1,253

Densité de vapeur (air = 1) : 3,42

Tensions de vapeur :
3,3 kPa à 0 °C
8,5 kPa à 20 °C
21,3 kPa à 40 °C
46,6 kPa à 60 °C

Points d'éclair :
13 °C en coupelle fermée
18,3 °C en coupelle ouverte

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :
limite inférieure : 6,2
limite supérieure : 16

Température d'auto-inflammation : 413 °C

Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1) : 4,1

Propriétés chimiques [1 à 4]

Convenablement stabilisé par addition de 0,1 à 0,2 % d'alkylamine (par exemple la diisopropylamine), le 1,2-dichloroéthane commercial est un produit stable à température ordinaire. A des températures supérieures à 100 °C et sous l'action de l'air, de la lumière, de la pression ou de catalyseurs, il tend à donner naissance à des produits à réaction acide notamment au chlorure d'hydrogène.

La décomposition thermique du 1,2-dichloroéthane conduit à la formation de produits toxiques. Entre 340 et 515 °C, on a pu caractériser le chlorure de vinyle, le chlorure d'hydrogène et des traces d'acétylène. Il peut également se former du dichlorure de carbonyle.

Le 1,2-dichloroéthane est sans action sur les métaux usuels à froid mais la formation à chaud de produits de dégradation acides peut provoquer une corrosion des surfaces métalliques.

Le 1,2-dichloroéthane peut réagir violemment au contact des oxydants, des métaux alcalins et alcalino-terreux et de divers métaux à l'état pulvérulent.

Réceptacles de stockage

Le 1,2-dichloroéthane peut être stocké dans des récipients en acier ordinaire, galvanisé ou inoxydable.

Le verre teinté est également utilisable pour de petites quantités. Dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante convenablement ajustée.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Appareil à réponse instantanée Draeger équipé du tube réactif bromure de méthyle 5/b.

- Méthode colorimétrique basée sur la réaction de Fujiwara modifiée : absorption dans une solution aqueuse de pyridine, chauffage, refroidissement, addition de soude et détermination colorimétrique ou photométrique [5].

T - Toxique	F - Facilement inflammable
1,2-DICHLOROETHANE	
R 45	- Peut causer le cancer.
R 11	- Facilement inflammable.
R 22	- Egalement nocif en cas d'ingestion.
R 36/37/38	- Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
S 53	- Eviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant utilisation.
S 45	- En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
203-458-1	- Etiquetage CE.

* Mise à jour de l'édition 1987 portant sur la réglementation seulement.

- Prélèvement sur charbon actif, désorption avec le sulfure de carbone et analyse par chromatographie en phase gazeuse [6, 7].

RISQUES

Risques d'incendie

Le 1,2-dichloroéthane est un liquide très inflammable (point d'éclair : 13 °C en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

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

En raison de la toxicité des fumées émises lors de la décomposition thermique du 1,2-dichloroéthane, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [8 à 11]

Chez le rat, la DL 50 par voie orale est de 670 mg/kg ; la CL 50 est de 1 646 ppm pour une exposition de 6 heures.

Les effets observés sont une agitation, des troubles de l'équilibre, une somnolence, puis un coma. L'examen anatomopathologique des animaux qui décèdent révèle des suffusions hémorragiques de tous les organes, une cytolysse hépatique, une nécrose tubulaire rénale, un œdème pulmonaire et une atteinte surrénalienne.

Chez certaines espèces animales, on observe une kératite soit par intoxication systémique, soit par injection dans la chambre intérieure de l'œil.

Le 1,2-dichloroéthane est caustique pour l'œil, en cas de contact prolongé. Si un rinçage abondant est effectué immédiatement après l'instillation, aucune lésion n'apparaît.

Il est peu irritant pour la peau, en cas de contact unique, car il s'évapore rapidement. En revanche, s'il est appliqué en pansement fermé ou de manière répétée, il provoque des lésions sévères (érythème, œdème, phlyctène).

Chronique [11]

Plusieurs espèces animales ont été exposées à des concentrations de 100, 200, 400 et 1 000 ppm, 7 heures/jour, 5 jours/semaine. Tous les cobayes, les lapins et les rats meurent après seulement quelques expositions à 1 000 ppm. Les chats, les chiens et les singes sont plus résistants. A l'autopsie, les lésions observées sont une stéatose et une cytolysse hépatique, une atteinte tubulaire rénale, une nécrose hémorragique surrénalienne, un œdème pulmonaire et une infiltration lipidique du myocarde.

Trois études de 13, 17 et 24 semaines montrent que, pour toutes ces espèces, la dose sans effet toxique est de 100 ppm.

Mutagenèse [12]

Le 1,2-dichloroéthane provoque des mutations génétiques sur plusieurs souches de *Salmonella typhimurium*. Cet effet est augmenté par l'adjonction de cytosol et de glutathion. Le chloroacétaldéhyde, l'un des métabolites probables du solvant, est également mutagène pour *Salmonella typhimurium* TA 100. Le 1,2-dichloroéthane induit des mutations létales récessives liées au sexe chez *Drosophila melanogaster*. En revanche, il est sans effet sur *Escherichia coli* et sur *Aspergillus nidulans* ; il ne provoque pas d'aberration chromosomique sur lymphocytes humains.

Cancérogénèse [11, 12]

Des souris et des rats ont reçu par gavage, 5 jours/semaine pendant 78 semaines, des doses moyennes de 97 ou 195 mg/kg/j pour les souris mâles, 149 ou 299 mg/kg/j pour les souris femelles, 47 ou 95 mg/kg/j pour les rats mâles et femelles. Au terme de cette étude, on a constaté :

- chez les souris : une augmentation significative de l'incidence des tumeurs chez les femelles des deux groupes et chez les mâles recevant la posologie la plus élevée (adénocarcinomes mammaires et utérins, cancers gastriques chez les femelles ; cancers hépatiques chez les mâles ; adénomes pulmonaires et lymphomes histiocytaires dans les deux sexes) ;

- chez les rats : une élévation significative de l'incidence des cancers gastriques et des hémangiosarcomes chez les mâles, des adénocarcinomes mammaires chez les femelles, dans les groupes traités par les plus fortes doses.

Ces effets pourraient ne pas être imputables au 1,2-dichloroéthane seul, mais plutôt à une impureté cancérogène, l'oxyde de bis (2-chloroéthyle), présent en assez fortes proportions dans le produit utilisé pour ces tests.

Deux autres expériences, l'une par injection intrapéritonéale chez la souris (20, 40 ou 100 mg/kg, 3 fois/semaine pendant 8 semaines), l'autre par inhalation chez le rat (5, 10, 150 ou 250 ppm, 7 heures/jour pendant 18 mois) n'ont pas révélé d'augmentation de l'incidence des tumeurs malignes.

Térogénèse, embryotoxicité, fœtotoxicité [11, 13, 14]

Différentes études menées sur le rat (activité sexuelle, fertilité, test de dominance léthale, térogénicité, fœtotoxicité) et le lapin (térogénicité, fœtotoxicité) se sont révélées négatives.

Chez des poules recevant pendant deux ans 250 ou 500 ppm de 1,2-dichloroéthane dans leur nourriture, on a observé une baisse du poids des œufs dans les deux groupes après 4 mois de traitement, une diminution de leur nombre chez les animaux recevant 500 ppm.

Toxicocinétique et métabolisme [11, 15 à 17, 20]

Le 1,2-dichloroéthane est rapidement absorbé par voies digestive et respiratoire, un peu plus lentement par voie cutanée.

Le métabolisme hépatique comprend au moins trois voies, deux d'entre elles mettent en jeu le cytochrome P450, la troisième est une conjugaison au glutathion.

Certains métabolites réactifs formés sont responsables des effets toxiques du produit.

Chez la souris, 10 à 42 % du solvant sont éliminés par voie respiratoire sous forme inchangée ; 10 à 15 % se trouvent également dans l'air expiré, mais sous forme de dioxyde de carbone ; 0 à 0,6 % sont éliminés dans les fèces et urines : les principaux métabolites urinaires sont la S-carboxyméthylcystéine (45 %), l'acide thiodiglycolique (33 %) et l'acide chloroacétique (16 %). 90 % de la quantité administrée sont éliminés au cours des 24 premières heures.

Toxicité sur l'homme

Aiguë. [11, 18, 19]

Plusieurs cas d'intoxication aiguë par inhalation ou ingestion de 1,2-dichloroéthane ont fait l'objet de publications. La symptomatologie observée est proche de celle décrite chez l'animal. L'ingestion est immédiatement suivie d'une sensation de brûlure buccale, pharyngée, œsophagienne et gastrique. Les autres manifestations surviennent après plusieurs heures de latence. Il s'agit d'abord de troubles neuropsychiques (céphalées, agitation, délire, troubles de l'équilibre puis coma habituellement peu profond), de vomissements et de douleurs abdominales.

L'état de l'intoxiqué s'aggrave ensuite rapidement et apparaissent une hépatite cytolitique sévère, une tubulopathie aiguë souvent anurique, une acidose métabolique et une hyperleucocytose. Dans quelques cas, une rhabdomyolyse, des troubles de la conduction et de l'excitabilité cardiaques sont également décrits.

A la phase terminale surviennent des troubles hémodynamiques, un œdème aigu du poumon, une encéphalopathie hépatique et des troubles de la coagulation dus à la fois à un syndrome de consommation et à l'insuffisance hépatocellulaire. L'autopsie révèle des atteintes hépatique (cytolysse massive), rénale (nécrose tubulaire), pulmonaire (œdème hémorragique), surrénalienne, cardiaque et cérébrale.

Chronique [11, 12]

La toxicité chronique du 1,2-dichloroéthane pour l'espèce humaine est mal connue. Les troubles décrits chez les ouvriers exposés sont une anorexie, des nausées, des douleurs abdominales, une somnolence, des atteintes hépatique et rénale et des dermatoses orthoergiques.

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour le 1,2-dichloroéthane la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur correspond à 10 ppm, soit 40 mg/m³.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

– Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 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 *J.O.*).

– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*J.O.* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*J.O.* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Prévention des incendies

– Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

– Décret du 14 novembre 1988 (*J.O.* du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.

– Décret du 17 juillet 1978 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

4° Valeur limite d'exposition

– Circulaires du ministère du Travail du 14 mai 1985 (*J.O.* du 6 juin 1985) et du 13 mai 1987 (non parue au *J.O.*).

5° Prévention du risque cancérigène

– Articles R. 231-56 à R. 231-56-11 du Code du travail.

6° Maladies de caractère professionnel

– Article L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

7° Maladies professionnelles

– Articles 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° 12.

8° Surveillance médicale spéciale

– Arrêté du 11 juillet 1977 (*J.O.* du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale (travaux comportant la préparation, l'emploi, la manipulation ou l'exposition au 1,2-dichloroéthane) et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au *J.O.*).

– Circulaire du ministère du Travail du 2 mai 1985 (non parue au *J.O.*) relative aux missions du médecin du travail à l'égard des salariées en état de grossesse.

9° Surveillance médicale post-professionnelle

– Article D. 461-25 du Code de la Sécurité sociale et arrêté du 28 février 1995 (*J.O.* du 22 mars 1995) fixant le modèle type d'attestation d'exposition et les modalités d'examen.

10° Classification et étiquetage

a) du 1,2-dichloroéthane pur :

• arrêté du 20 avril 1994 (*J.O.* du 8 mai 1994), qui prévoit la classification suivante :

Cancérogène cat. 2 R 45

Facilement inflammable R 11

Nocif R 22

Irritant R 36/37/38

b) des préparations contenant du 1,2-dichloroéthane :

• arrêté du 21 février 1990 modifié (*J.O.* du 24 mars 1990) ; des limites de concentration sont fixées à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994.

11° Entreprises extérieures

– Arrêté du 19 mars 1993 (*J.O.* 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 l'environnement

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

– n°1130, fabrication ;

– n° 1131, mélange, emploi ou stockage ;

– arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion.

– arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1^{er} mars 1993 modifiés relatifs aux rejets.

Protection de la population

• Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la Santé publique), décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (*J.O.* du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (*J.O.* du 13 octobre 1990) :

– détention dans des conditions déterminées ;

– étiquetage (cf. 10°) ;

– cession réglementée.

• Directive 94/60/CE du 20 décembre 1994 (*J.O.* L. 365/1 du 31 décembre 1994) : limitation de la vente au grand public.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

– Transport national, ADR et RID.

2° Transport par air

– IATA.

3° Transport par mer

– IMDG.

RECOMMANDATIONS

Particulièrement en raison de la nocivité élevée du 1,2-dichloroéthane, des mesures très sévères de prévention s'imposent lors de son stockage et de son utilisation.

Chaque fois que l'usage et le procédé le permettent, il est recommandé d'utiliser un produit moins nocif que le 1,2-dichloroéthane. Le choix d'un solvant de substitution ne sera fait qu'après une étude comparative approfondie des risques encourus et des modes opératoires qui peuvent être significativement différents.

I. Au point de vue technique

Stockage

• Stocker le 1,2-dichloroéthane dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires, de toute source d'ignition ou de chaleur et à l'écart des agents oxydants et des matières combustibles.

• Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.

• Prévenir toute accumulation d'électricité statique.

• Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur.

• Il sera interdit de fumer.

• Conserver le 1,2-dichloroéthane à l'abri de l'humidité et de la lumière dans des récipients soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

• Prévoir à proximité des équipements de protection, notamment des appareils de protection respiratoire autonomes isolants pour les interventions d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé du 1,2-dichloroéthane. En outre :

• Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

• Entreposer dans les ateliers des quantités 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. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, ou pour les interventions d'urgence.

• Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en 1,2-dichloroéthane.

- Eviter tout contact avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection et gants (par exemple en alcool polyvinyle, caoutchouc nitrile ou polychloroprène) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

- En raison des risques d'incendie, mais également de décomposition et d'émission de produits toxiques, le 1,2-dichloroéthane ne sera pas chauffé au-delà de 100 °C. De même, tout appareil susceptible de produire une flamme ou de porter à haute température une surface métallique (brûleurs, arcs électriques, fours...) sera banni des locaux de travail.

- Observer une hygiène corporelle très stricte : interdiction de boire, manger et fumer dans les ateliers, lavage des mains et du visage avant les repas, passage à la douche en fin de journée, séparation complète des vêtements de ville et de travail, nettoyage fréquent de ces derniers.

- Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du 1,2-dichloroéthane sans prendre les précautions d'usage [21].

- Eviter les rejets atmosphériques ou aqueux pollués par le 1,2-dichloroéthane.

- En cas de souillure sur le sol, récupérer immédiatement le produit par exemple en l'épongeant avec un matériau absorbant. 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.

- Conserver les déchets imprégnés de solvant dans des récipients métalliques clos et étanches.

- L'élimination du 1,2-dichloroéthane sera effectuée suivant les conditions autorisées par la réglementation, soit dans l'entreprise, soit dans un centre spécialisé.

II. Au point de vue médical

- A l'embauchage, l'interrogatoire et l'examen clinique pourront être complétés, si le médecin du travail l'estime nécessaire, par quelques examens complémentaires : créatininémie, aminotransférases, γ -GT.

- Eviter l'exposition des éthyliques chroniques et des personnes souffrant d'une affection chronique : dermatose étendue, atteintes hépatique, rénale, surrénalienne et neurologique centrale ou maladie psychiatrique.

- Lors des visites systématiques, rechercher plus particulièrement des atteintes hépatique, rénale et neurologique centrale.

- En cas de contact cutané, laver immédiatement à grande eau. Retirer les vêtements souillés. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

- En cas de projections oculaires, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant au moins quinze minutes. Consulter systématiquement un ophtalmologiste.

- En cas d'inhalation importante, éloigner le sujet de la zone polluée.

- En cas d'ingestion, ne pas provoquer de vomissements mais faire absorber du charbon médical activé si le sujet est conscient.

- Dans les deux derniers cas, placer la victime en position latérale de sécurité si elle est inconsciente. Même si son état est initialement satisfaisant, transférer en milieu hospitalier, où pourront être entrepris une aspiration gastrique éventuelle, une surveillance des fonctions cardiaque, neurologique, pulmonaire et hépatorénale, ainsi qu'un traitement symptomatique en milieu de réanimation si besoin est.

Bibliographie

1. KIRK-OTTMER - Encyclopedia of Chemical Technology, New York, Londres, Wiley Interscience, 1979, vol. 5, pp. 724-727.
2. KÜHN K., BIRETT R. - Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe, Blatt Nr D 19. Munich, Verlag Modern Industrie, 1979.
3. Ethylene dichloride - Chemical safety data sheet SD 18. Washington, Manufacturing Chemists' Association, 1971.
4. Criteria for a recommended standard - Occupational exposure to ethylene dichloride (1,2-dichloroethane). Cincinnati, DHEW (NIOSH), 1979.
5. GAGE J.C., TRUHAUT R., STRAFFORD N. - Methods for the determination of toxic substances in air. Londres, Butterworths, 1962, pp. 27.1-27.2.

6. NIOSH manual of analytical methods, 3^e éd., vol. 2. Cincinnati, NIOSH, 1984, méthode 1003.

7. Norme française X 43-252. Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Echantillonnage et analyse des polluants gazeux sur charbon actif. Prélèvement par pompage. Paris, AFNOR, 1987.

8. Registry of toxic effects of Chemical substances, suppl. 1983-84 à l'éd. 1981-1982 - Cincinnati, DHHS (NIOSH), vol. 1, pp. 865-866.

9. BONNET P. et coll. - Détermination de la concentration léthale 50 des principaux hydrocarbures aliphatiques chlorés chez le rat. *Arch. Mal. Prof.*, 1980, 41, pp. 317-321.

10. KUWABARA T., QUEVEDO A.R., COGAN D.V. - An experimental study of dichloroethane poisoning. *Arch. Ophthalmol.*, 1968, 79, p. 321.

11. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3^e éd., vol. 2B. New York, Wiley Interscience, 1981, pp. 3491-3497.

12. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of Chemicals to humans. Lyon, Centre international de recherche sur le cancer, vol. 20, 1979, pp. 429-448.

13. LANE R.W., RIDDLE B.L., BORZELLECA J.F. - Effects of 1,2-dichloroethane and 1,1,1-trichloroethane in drinking water on reproduction and development in mice. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1982, 63, pp. 409-421.

14. ALUMOT E. et coll. - Tolerance and acceptable daily intake of ethylene dichloride in the chicken diet. *Fd Cosmet. Toxicol.*, 1976, 14, pp. 111-114.

15. YLLNER S. - Metabolism of 1,2-dichloroethane 14C in the mouse. *Acta Pharmacol. Toxicol.*, 1971, 30, pp. 247-257.

16. GUENGERICH F.P. et coll. - In vitro activation of 1,2-dichloroethane by microsomal and cytosolic enzymes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1980, 55, pp. 303-317.

17. MC CALL S.N., JURGENS P., IVANEVITCH K.H. - Hepatic microsomal metabolism of the dichloroethanes. *Biochem. Pharmacol.*, 1983, 32, pp. 207-213.

18. NOUCHI T. et coll. - Fatal intoxication by 1,2-dichloroethane. A case report. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1984, 54, pp. 111-113.

19. YODAIKEN R.E., BABCOCK J.R. - 1,2-Dichloroethane poisoning. *Arch. Environ. Health*, 1973, 26, pp. 281-284.

20. STORER R.D., CONOLLY R.B. - An investigation of the role of microsomal oxidative metabolism in the in vivo genotoxicity of 1,2-dichloroethane. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1985, 77, pp. 36-46.

21. Cuves et réservoirs - Recommandation CNAM R 276. INRS. ■

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 7

Aldéhyde formique et solutions aqueuses

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M. Falcy, E. Pasquier, J.-C. Protois)

Numéro CAS
50-00-0

Numéro CE
200-001-8

Numéro Index
605-001-5

Synonymes
Formaldéhyde,
Méthanal, Oxométhane
Formol, Formaline (pour
les solutions aqueuses)

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [1 à 3, 5]

- Intermédiaire de synthèse (utilisation principale) :
 - résines urée-formol, phénol-formol, mélamine-formol, polyacétals pour l'industrie du bois (fabrication de panneaux de contreplaqués, d'agglomérés, de stratifiés...), l'industrie du papier, les matériaux d'isolation, l'industrie des matières plastiques, l'industrie textile, colles, peintures...

Depuis le 1^{er} décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».



FORMALDÉHYDE... %

DANGER

- H 351 – Susceptible de provoquer le cancer.
- H 331 – Toxique par inhalation.
- H 311 – Toxique par contact cutané.
- H 301 – Toxique en cas d'ingestion.
- H 314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
- H 317 – Peut provoquer une allergie cutanée.

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

200-001-8

Selon le règlement CLP.



T-Toxique

FORMALDÉHYDE... % (≥ 25%)

- R 23/24/25 – Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
- R 34 – Provoque des brûlures.
- R 40 – Effet cancérigène suspecté – preuves insuffisantes.
- R 43 – Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
- 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 51 – Utiliser seulement dans des zones bien ventilées.

200-001-8 Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE.

– nombreux produits chimiques : agents chélatants (acide éthylènediaminetétraacétique/EDTA, acide nitrilotriacétique/NTA...), polyols (1,4-butanediol, pentaérythritol...), hexaméthylènetétramine, méthylène-dianiline (MDA), isocyanates (MDI), produits acétyléniques...
– engrais...

■ Agent désinfectant, biocide (fongicide, bactéricide, insecticide) : applications nombreuses et diverses, par exemple produits d'entretien ménagers et industriels, industrie agroalimentaire (agent de conservation pour aliments et ensilages, désinfection), industrie des cosmétiques, industrie pharmaceutique, médecine humaine et animale (désinfectant, embaumage, désinfection des locaux, ustensiles et vêtements...), etc.

Il est également utilisé comme agent de coagulation et de conservation du latex, durcisseur de films dans l'industrie photographique, inhibiteur de corrosion dans l'industrie mécanique et métallurgique, agent réducteur pour la récupération des métaux précieux, dans les laboratoires, en histologie pour la fixation des tissus...

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 7]

À la température ordinaire, l'aldéhyde formique est un gaz incolore, d'odeur piquante et suffocante. Il est très soluble dans l'eau et dans les solvants polaires tels que l'éthanol, l'acétone et l'oxyde de diéthyle.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	30,03
Point de fusion	-92 °C; -118 °C
Point d'ébullition	-20 à -19 °C
Densité	0,816 g/cm ³ à -20 °C
Densité de vapeur (air = 1)	1,04-1,06
Pression de vapeur	517-519 kPa à 25 °C
Température d'auto-inflammation	424 °C
Limites d'inflammabilité dans l'air (% en volume) :	
limite inférieure	7%
limite supérieure	73%
Coefficient de partage; log Pow	0,35 à 25 °C

À 25°, 1 ppm = 1,23 mg/m³.

L'aldéhyde formique n'est pas commercialisé sous forme gazeuse. Il est généralement livré en solutions aqueuses à des concentrations de 30% à 55% en poids. Mais il est également disponible sous ses formes polymérisées : le paraformaldéhyde (polymère) ou le trioxane (trimère).

Les *solutions aqueuses* commerciales renferment généralement de 0,5 à 15% de méthanol comme inhibiteur de polymérisation. Leur point d'éclair varie selon leur composition : 83 °C pour une solution aqueuse à 37% en poids d'aldéhyde formique sans méthanol, 50 °C si elle renferme 15% de méthanol.

Le *paraformaldéhyde* (CAS n° 30525-89-4) se présente sous forme de poudre ou cristaux blancs ; il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude libérant des vapeurs d'aldéhyde formique, insoluble dans l'éthanol et l'oxyde de diéthyle. Il renferme l'équivalent de 90 à 93% d'aldéhyde formique et jusqu'à 10% d'eau.

Le *trioxane* (CAS n° 123-63-7) est un solide cristallin

(pureté ≥ 99,5%), d'odeur de chloroforme, très soluble dans l'eau, les alcools, les cétones, l'oxyde de diéthyle, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés. En milieu non aqueux, il libère très rapidement le monomère aldéhyde formique.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 4, 6]

L'aldéhyde formique est un composé très réactif et très hygroscopique. Il se polymérise facilement en particulier à froid ou en présence de traces d'impuretés polaires (acides, alcalins) ou d'eau (le gaz pur et sec est relativement stable à 80-100 °C).

Dans l'eau, à température ambiante, l'aldéhyde formique est présent sous forme d'hydrate et de poly(oxyméthylène)glycols, oligomères qui troublent les solutions aqueuses. Le méthanol et certains stabilisants, tels que des dérivés de la cellulose, permettent de ralentir ou d'inhiber la polymérisation.

L'aldéhyde formique s'oxyde lentement dans l'air avec formation d'acide formique ; l'oxydation complète donne du dioxyde de carbone et de l'eau.

En absence de catalyseur, l'aldéhyde formique ne se décompose sensiblement qu'au-dessus de 300 °C ; il se forme principalement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Des métaux tels que platine, cuivre, chrome, aluminium catalysent la formation de méthanol, formiate de méthyle, acide formique, dioxyde de carbone et méthane.

Il réagit vigoureusement avec les oxydants forts, les acides et les bases. La réaction de condensation du phénol avec l'aldéhyde formique peut être violente, voire explosive. Dans certaines conditions de température et d'humidité, l'action de l'aldéhyde formique sur le chlorure d'hydrogène peut engendrer de l'oxyde de bis(chlorométhyle), cancérigène puissant. L'aldéhyde formique en solution diluée peut réagir avec l'hydroxyde de sodium en libérant de l'hydrogène.

Les solutions d'aldéhyde formique sont légèrement corrosives vis-à-vis de la plupart des métaux.

Récipients de stockage

Le stockage peut s'effectuer dans des récipients en acier inoxydable, matériaux galvanisés, polyéthylène.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/jour ; 40 h/semaine) et des valeurs limites indicatives d'exposition à court terme (15 minutes au maximum) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le formaldéhyde.

PAYS	VLEP		Court terme (15 minutes max.)	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
France (circulaire 1993)	0,5	0,61	1	1,23
États-Unis (ACGIH) (*TLV-STEL-C)	–	–	0,3*	0,37*
Allemagne (Valeur MAK)	0,3	0,37	–	–

Dans son rapport d'expertise collective relatif au formaldéhyde publié en décembre 2008, l'Afsset recommande d'abaisser les valeurs limites à 0,2 ppm (soit 0,25 mg/m³) pour la valeur limite (8 h) et 0,4 ppm (soit 0,5 mg/m³) pour la valeur limite court terme (VLCT) (avis et rapport disponibles sur le site www.anses.fr).

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

- Prélèvement par pompage de l'air ou par diffusion sur un support imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH). Le dérivé formé (dinitrophénylhydrazone) est désorbé à l'aide d'acétonitrile puis dosé par chromatographie liquide haute performance avec détection UV [29 à 33].
- L'utilisation d'un appareil à réponse instantanée équipé d'un tube réactif colorimétrique, par exemple DRAEGER (Formaldéhyde 0.2/a équipé d'un tube d'activation) ou GASTEC (n°91 LL), est possible en première approche, mais n'assure toutefois ni la sélectivité ni la précision nécessaires à une comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle.

INCENDIE – EXPLOSION

L'aldéhyde formique est un gaz très inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'air.

Ses solutions aqueuses, stabilisées au méthanol, peuvent s'enflammer (le point d'éclair d'une solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde, stabilisée par 15 % de méthanol est d'environ 50 °C) et leurs vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

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

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

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

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME [3, 8 à 11]

Par inhalation, l'aldéhyde formique est facilement absorbé dans les voies aériennes supérieures. Il est rapidement métabolisé en formiate et dioxyde de carbone et peut être incorporé dans le métabolisme normal. Au site de contact, il peut également réagir avec les protéines et l'ADN et former des ponts. À des doses modérées, il ne semble pas atteindre la circulation systémique.

L'aldéhyde formique est une substance endogène naturellement présente chez l'homme à une concentration sanguine d'environ 2,7 mg/L.

Il est rapidement absorbé par voie respiratoire, digestive et plus faiblement par voie percutanée (319 µg/cm²/h in

vitro après application d'une solution à 37 % sur de la peau humaine). Plus de 90 % de la dose inhalée sont retenus dans les voies nasales chez le rat. Chez le singe, l'absorption se produit principalement dans les voies aériennes supérieures mais également dans la trachée et les bronches principales.

Chez le rat, la distribution de la radioactivité après inhalation d'aldéhyde formique marqué (15 ppm, 6 h) se fait principalement dans l'œsophage, les reins, le foie, les intestins et les poumons.

En fait, ce n'est pas l'aldéhyde formique lui-même qui est distribué, mais ses métabolites ou les produits de sa réaction avec diverses substances nucléophiles. En effet, dès les muqueuses respiratoires, il est rapidement oxydé en formiate et en dioxyde de carbone par divers systèmes enzymatiques largement distribués et nécessitant notamment la présence de glutathion. Le formiate est alors également incorporé dans les biosynthèses métaboliques.

Par ailleurs, en raison de sa forte réactivité, l'aldéhyde formique peut se lier de manière covalente avec les substances nucléophiles présentes au niveau des revêtements superficiels (mucus, protéines et acides nucléiques des épithéliums...) et former des adduits et des ponts ADN-protéines.

Après injection intraveineuse chez le rat, la demi-vie plasmatique de l'aldéhyde inchangé est donc très brève (environ 1 min 30).

Après inhalation de doses faibles ou modérées, une quantité d'aldéhyde formique négligeable est donc attendue en systémique [11] et aucune augmentation de la concentration sanguine normale n'a effectivement été montrée chez le rat (15 ppm pendant 2 heures), le singe (6 ppm, 6 h/jour, 5 j/semaine pendant 4 semaines) et l'homme (1,9 ppm pendant 40 minutes). Néanmoins, les lésions caustiques au site de contact peuvent favoriser le passage systémique.

L'élimination de l'aldéhyde formique se fait principalement par expiration sous forme de CO₂ (40 %) et par excrétion urinaire de formiate (17 %) chez le rat après inhalation. Une grande partie (35-39 %) reste dans les tissus en raison de son incorporation dans le cycle du carbone.

Surveillance biologique de l'exposition [34]

Le dosage de l'acide formique urinaire en fin de poste de travail a été proposé pour la surveillance de sujets exposés à de fortes expositions au formaldéhyde ; mais ce paramètre n'est pas spécifique, peu sensible et sa corrélation avec l'intensité de l'exposition est médiocre ; de plus, il est soumis à de larges variations individuelles. Son intérêt dans la surveillance de salariés professionnellement exposés est limité.

Il n'existe pas de valeur guide pour ce paramètre.

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

Toxicité aiguë [3, 8, 10]

L'aldéhyde formique est toxique par inhalation, ingestion et contact cutané, les symptômes étant principalement liés à ses propriétés irritantes : il est modérément irritant pour la peau mais sévèrement irritant pour les yeux. Les vapeurs induisent une irritation des voies respiratoires et des muqueuses oculaires. C'est également un sensibilisant cutané.

La CL50 par inhalation chez le rat est de 480 ppm pour une exposition de 4 heures et de 815 ppm pour une exposition de 30 minutes.

Les études expérimentales confirment l'action irritante observée chez l'homme. Une diminution de la motilité ciliaire, responsable d'une chute de la clairance du mucus, a été observée dès 1 ppm sur des préparations de trachée de rat. Histologiquement, des lésions ciliaires et cellulaires au niveau de l'épithélium respiratoire ont été observées chez des rats exposés à 3 ppm pendant 3 jours (6 h/j). Des lésions similaires sont retrouvées chez le singe Rhésus à partir de 6 ppm pendant 5 jours (6 h/j).

La DL50 par voie percutanée est de 270 mg/kg chez le lapin. L'aldéhyde formique, lorsqu'il est appliqué à raison de 50 mg pendant 24 heures sur la peau du lapin, entraîne une irritation cutanée modérée. Il est caustique pour les muqueuses oculaires, même à faible dose (750 µg) [12]. De nombreux tests sur différents modèles (essai de stimulation des ganglions lymphatiques sur souris, essais de Buehler et de maximisation sur cobayes) indiquent que l'aldéhyde formique est un sensibilisant cutané chez l'animal qui induit une réponse modérée à forte à des concentrations non irritantes [13].

Les DL50 par voie orale sont de 800 mg/kg chez le rat et de 260 mg/kg chez le cobaye. L'aldéhyde formique est fortement irritant pour les muqueuses digestives. Des lésions parenchymateuses ont été notées en cas d'intoxication aiguë massive ; il s'agissait de foyers de cytolysse hépatique et d'un œdème rénal.

Toxicité chronique [3, 8 à 10, 14]

Par inhalation, l'aldéhyde formique induit des lésions des muqueuses nasales à des concentrations supérieures à 1 ppm chez le rat. Leur localisation dépend de la concentration au site de contact et elles s'étendent plus profondément chez le singe. Aucun effet systémique n'est observé quelles que soient la voie d'administration ou l'espèce testées.

Les effets de l'exposition répétée à des vapeurs ou des aérosols d'aldéhyde formique ont été étudiés chez plusieurs espèces animales. Le rat semble être l'espèce la plus sensible aux effets du toxique sur les voies respiratoires, probablement car il est moins apte à protéger ses voies respiratoires en réduisant son débit ventilatoire en réponse aux effets irritants.

Des altérations fonctionnelles et des lésions locales ont été décelées chez le rat après des expositions répétées à des concentrations supérieures ou égales à 2 ppm : diminution de la clairance mucociliaire nasale, dysplasie et métaplasie squameuse de l'épithélium respiratoire, hyperplasie des cellules caliciformes et rhinite purulente ou séropurulente. Lorsque les concentrations sont plus élevées, les lésions sont plus sévères et s'étendent dans les fosses nasales, mais la sévérité ne semble pas dépendre de la dose totale administrée. Aucune anomalie n'a été observée pour des concentrations inférieures à 1 ppm.

La localisation des lésions correspond principalement aux zones exposées aux plus fortes doses d'aldéhyde formique. Elles se concentrent dans la partie antérieure des fosses nasales chez le rat. Chez le singe (6 ppm pendant 1 à 6 semaines), elles sont plus postérieures (cornet moyen) et des lésions minimales sont également observées dans la trachée et les bronches principales. Comme chez le rat, la NOAEL chez le singe est de 1 ppm.

L'administration orale d'aldéhyde formique à des chiens (50, 75 ou 100 mg/kg/j) et à des rats (50, 100 ou 150 mg/kg/j) pendant 90 jours ne produit qu'un ralentissement de la prise de poids chez les animaux des deux espèces recevant les plus fortes doses. Aucune lésion organique n'est observée. Administré dans l'eau de boisson pendant 2 ans, il induit une diminution marquée de la consommation hydrique et des lésions des voies digestives à partir de 50 mg/kg/j chez le rat.

L'application cutanée répétée d'aldéhyde formique est responsable d'une irritation dont la gravité dépend de la concentration de la solution utilisée et aucune toxicité systémique n'est observée.

Effets génotoxiques [3, 8 à 10, 14, 16]

À des doses irritantes, l'aldéhyde formique induit un faible effet génotoxique limité au site de contact. Cet effet semble lié à sa capacité à former des ponts ADN-protéines.

La plupart des tests de mutagenèse réalisés *in vitro* sont positifs, quel que soit le matériel utilisé (virus, bactéries, levures, cellules de mammifères), et reflètent une capacité à endommager l'ADN. Le pouvoir mutagène de l'aldéhyde formique est diminué par l'adjonction aux préparations d'un système métabolisant, ce qui indique que c'est probablement le produit qui est génotoxique.

L'aldéhyde formique, très réactif, peut former des ponts ADN-protéines qui peuvent provoquer un blocage de la réplication de l'ADN et être à l'origine des lésions observées sur l'ADN.

In vivo, l'aldéhyde formique induit à des doses irritantes un faible effet génotoxique au site de contact par ingestion et par inhalation. La présence de ponts ADN-protéines a également été observée au site de contact par inhalation mais l'absence d'accumulation suggère l'existence d'un mécanisme d'élimination rapide de ses liaisons.

En revanche, aucune étude fiable ne montre un effet génotoxique ou des liaisons covalentes de l'aldéhyde formique avec l'ADN à distance du point de contact chez les mammifères.

Effets cancérigènes [3, 8 à 10, 14]

Par inhalation, l'aldéhyde formique est un cancérigène local avec un effet seuil : il induit des carcinomes épidermoïdes des fosses nasales chez le rat et l'apparition des tumeurs semble liée à la prolifération cellulaire en réponse aux effets irritants chroniques.

Par inhalation, l'aldéhyde formique induit des carcinomes épidermoïdes des fosses nasales chez le rat à partir de 5,6 ppm, 6 h/j et 5 j/sem., pendant 24 mois. Aucune tumeur n'est observée à des concentrations inférieures ou égales à 2 ppm, mais l'incidence des tumeurs augmente rapidement au-delà de 5,6 ppm. La fréquence de ces tumeurs est également augmentée chez les souris exposées à 14,3 ppm mais de façon statistiquement non significative. L'exposition à 10 ppm d'aldéhyde formique, 5 h/j, 5 j/sem., pendant toute la vie, n'induit pas de tumeur de l'arbre respiratoire chez le hamster.

Cette différence de sensibilité inter-espèces est similaire à celle observée pour les effets d'irritation des voies respiratoires, et la localisation des tumeurs correspond également aux zones lésées. Les tumeurs apparaissent en présence de signes d'irritation chronique qui sont observés dès 2 ppm et des études récentes montrent que

l'induction des tumeurs est vraisemblablement liée au phénomène de prolifération cellulaire en réponse à l'irritation [17, 18]. Le faible pouvoir génotoxique de l'aldéhyde formique, qui ne s'exprime pas à faible dose car les mécanismes de protection cellulaire sont alors capables de réparer les lésions induites, est amplifié à forte dose par la prolifération cellulaire réactionnelle et peut expliquer la relation dose-réponse particulière qui est observée.

Le pouvoir cancérogène de l'aldéhyde formique administré par d'autres voies (orale, sous-cutanée) a fait l'objet de plusieurs études. Leurs résultats sont discordants. Toutes ces études souffrent de biais méthodologiques qui en empêchent l'interprétation.

Effets sur la reproduction [3, 8 à 10, 14]

Les études disponibles ne montrent pas d'effet spécifique de l'aldéhyde formique sur la reproduction.

Les effets de l'aldéhyde formique sur la reproduction ont été étudiés chez le chien, le hamster et le rat. Le produit était administré par voies respiratoire (2 à 39 ppm), orale (5 à 375 ppm dans l'eau de boisson ; 74 à 185 mg/kg par gavage) ou percutanée (application de 185 mg), pendant des périodes variables avant et/ou pendant l'accouplement et la gestation.

Aucun effet tératogène n'a été mis en évidence. Aux doses étudiées, l'aldéhyde formique ne modifie pas la fertilité des animaux des 2 sexes. Des effets fœtotoxiques apparaissent aux plus fortes doses (supérieures à 10 ppm par inhalation ; 185 mg/kg par jour par voie orale) mais peuvent être dus à la toxicité maternelle [15] ou à la taille importante des portées. Deux études signalent une prolongation de la gestation dans les groupes traités par l'aldéhyde formique.

Des études par voie intrapéritonéale ont montré l'induction d'anomalies du sperme chez le rat et la souris vraisemblablement dues aux propriétés cytotoxiques de l'aldéhyde formique libre en l'absence de métabolisation au site de contact.

TOXICITÉ SUR L'HOMME

Toxicité aiguë [19, 21 à 24]

La perception olfactive et la sensibilité aux effets irritants de l'aldéhyde formique varient d'un individu à l'autre. L'odeur est perçue à des concentrations comprises entre 0,1 et 1 ppm. L'irritation des muqueuses nasales est ressentie par la plus grande partie de la population à des concentrations comprises entre 1 et 3 ppm et s'aggrave rapidement lorsque le taux atmosphérique s'élève. La plupart des individus ne peuvent tolérer une exposition prolongée à 4-5 ppm. À 10-20 ppm, des signes d'irritation sévère des muqueuses oculaires et des voies respiratoires surviennent dès le début de l'exposition. Un séjour, même bref, dans une atmosphère où la concentration d'aldéhyde formique est supérieure à 50 ppm peut être responsable d'un bronchospasme sévère et de lésions caustiques graves de l'arbre respiratoire (œdème pulmonaire aigu, ulcérations trachéales et bronchiques...).

L'exposition de volontaires sains, non-fumeurs, à 2 ppm pendant 40 minutes, au repos ou avec un exercice modéré (pendant 10 minutes sur 40), ne modifie pas les débits respiratoires au cours des 24 heures suivantes et n'induit pas d'hyperréactivité bronchique.

Chez des volontaires sains soumis à des concentrations de 0,3-0,5-1 ou 2 mg/m³ (environ 0,25 à 1,8 ppm), 5 heures par jour pendant 4 jours, la fonction respiratoire (évaluée par étude spirométrique) n'est pas altérée ; il n'y a pas non plus de diminution des performances intellectuelles (tests mathématiques). La clairance mucociliaire nasale est diminuée significativement dans tous les groupes, sauf celui exposé à 1 mg/m³ (environ 0,9 ppm). De même, une exposition à 0,12 ou 0,85 mg/m³ (0,1 à 0,7 ppm) pendant 2 heures ne modifie pas les débits ventilatoires d'asthmatiques ayant une hyperréactivité bronchique.

L'ingestion d'aldéhyde formique est suivie de troubles digestifs dont l'intensité dépend de la concentration et de la quantité de la solution ingérée. Lorsqu'elles sont importantes, l'aldéhyde formique se comporte comme un caustique puissant. Les douleurs buccales, rétro-sternales et épigastriques sont intenses. L'examen oropharyngé et la fibroscopie œsogastroduodénale permettent de faire le bilan des lésions. Celles-ci risquent d'être initialement sous-estimées, car elles se constituent lentement et ont un aspect particulier : la paroi est figée, atone, décolorée, mais la muqueuse est initialement parfaitement conservée (telle une préparation anatomique fixée par l'aldéhyde formique). L'intoxication systémique par l'aldéhyde formique est responsable d'une atteinte polyviscérale se manifestant par un coma souvent convulsif, une cytolyse hépatique, des troubles cardiovasculaires (tachycardie sinusale et vasoconstriction initiales puis vasodilatation, hypotension, voire collapsus cardiovasculaire), une hémolyse modérée et une néphropathie tubulaire. En cas d'intoxication sévère, une acidose métabolique intense et une coagulopathie de consommation sont habituelles. À court terme, les complications les plus fréquentes sont les perforations et les hémorragies digestives d'une part, les syndromes de détresse respiratoire (révélant un œdème laryngé, une destruction du carrefour aérodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œsotrachéale) d'autre part. L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives.

Les signes d'irritation oculaire sont ressentis pour des concentrations comprises entre 0,1 et 1 ppm, selon les individus. À 1 ppm, tous les sujets exposés sont irrités. La projection oculaire de solutions très diluées (0,2 %) produit une sensation de picotement et une hyperhémie conjonctivale qui régressent rapidement après décontamination. Avec les solutions concentrées (40 %), des lésions caustiques graves du globe oculaire ont été observées. Elles sont souvent sous-estimées par l'examen initial à la lampe à fente, car l'aldéhyde formique conserve l'aspect des tissus contaminés. Si une décontamination précoce n'est pas réalisée, des lésions sévères (opacités cornéennes, glaucome, iritis, destruction du globe oculaire) sont possibles.

L'application cutanée d'une solution à 1 % d'aldéhyde formique est faiblement irritante. Les solutions concentrées sont caustiques.

Toxicité chronique [10, 20, 24 à 28]

Diverses études épidémiologiques portant sur des sujets exposés professionnellement à l'aldéhyde formique mettent en évidence une prévalence élevée de différents symptômes ; toutefois, il est souvent difficile d'attribuer les effets constatés au seul aldéhyde formique à cause de nombreuses co-expositions (solvants, poussières de bois, phénol...). Les principaux signes rapportés comprennent :

- des signes subjectifs d'irritation des muqueuses oculaires et des voies respiratoires pour des expositions souvent supérieures à 1 ppm ;
- des manifestations évoquant une pathologie respiratoire chronique ;
- des altérations permanentes ou rythmées par le travail des épreuves fonctionnelles respiratoires ; les concentrations moyennes d'exposition sont évaluées à 0,5 ppm ;
- et des lésions de l'épithélium respiratoire nasal.

De nombreuses études ont également rapporté une prévalence élevée de signes d'irritation oculaire et cutanée modérée dans les populations exposées à de faibles concentrations d'aldéhyde formique (inférieures à 1 ppm) en dehors de leur travail (habitations isolées avec des résines urée-formol).

L'aldéhyde formique est un puissant allergène ; il peut être responsable de sensibilisations cutanées (eczéma, urticaire) et respiratoires (rhinite, asthme), voire d'un choc anaphylactique (accidents d'hémodialyse).

Plusieurs études épidémiologiques ont mis en évidence des manifestations évoquant un psychosyndrome organique (céphalées, asthénie, troubles de la mémoire, de l'humeur et du sommeil...) chez les individus exposés à l'aldéhyde formique et à des solvants organiques. Du fait de ces co-expositions, il n'est pas possible d'imputer de façon certaine les troubles décrits au seul aldéhyde formique. Cependant, dans certains cas, les altérations neurocomportementales ont pu être reliées au degré d'exposition à l'aldéhyde formique.

Effets génotoxiques [7, 10]

Les résultats des nombreuses études réalisées chez des travailleurs exposés à l'aldéhyde formique (industrie du bois, services d'anatomo-pathologie) sont discordants. Le produit induit des liaisons ADN-protéines dans les lymphocytes circulants. Les recherches de micronoyaux, d'aberrations chromosomiques, d'échange de chromatides sœurs sont parfois positives sur des cellules nasales ou buccales mais également sur des lymphocytes. Ces effets ne sont pas dépendants de la concentration d'exposition et sont largement variables en fonction des co-expositions.

Effets cancérigènes [10]

Au niveau de l'Union européenne, une proposition de révision du classement cancérigène du formaldéhyde (actuellement classé cancérigène catégorie 2 selon le règlement CLP^()) est en cours de discussion.*

En 2004, le CIRC a classé l'aldéhyde formique dans le groupe 1 des agents cancérigènes pour l'homme. Et en 2007, en France, le ministère chargé du travail a ajouté les travaux exposant au formaldéhyde à la liste des procédés considérés comme cancérigènes.

L'avis du CIRC se base sur les résultats de plusieurs études épidémiologiques et d'une méta-analyse publiée en 1997 qui mettent en évidence une augmentation de l'incidence de cancers nasopharyngés chez des sujets fortement exposés professionnellement (embaumeurs ou salariés d'industries utilisant l'aldéhyde formique). Il est très peu probable que cette augmentation du nombre de cancers puisse être expliquée par des facteurs confondants ou des biais dans les études.

^{*} Cancérigène catégorie 3, R 40 selon la directive 67/548/CEE.

On suspecte également la possibilité d'un lien entre les expositions à l'aldéhyde formique dans certaines professions (embaumeurs, anatomo-pathologistes, employés de morgues) et la survenue de leucémies, principalement de type myéloïde. Cependant, si le doute est fort, une liaison formelle n'a pas été actuellement retenue du fait d'études épidémiologiques négatives dans certains secteurs industriels utilisant le formol et de l'absence d'effet dose-réponse dans certaines autres.

Plusieurs études cas-témoins ont montré une augmentation du nombre de carcinomes des sinus avec un effet dépendant de la dose. Ces résultats sont contredits par des études de cohorte récentes qui n'ont pas montré d'effet chez des travailleurs de l'industrie ou de la confection. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que certaines études cas-témoins n'ont pas pris en compte de façon satisfaisante l'exposition aux poussières de bois.

D'autres sites de cancers (cavité buccale, pancréas, cerveau, poumons...) ont été évoqués dans certaines études sans qu'un lien de causalité formel puisse toutefois être mis en évidence avec l'exposition à l'aldéhyde formique.

Effets sur la reproduction [10]

On dispose des résultats de 11 études épidémiologiques qui ont évalué les effets des expositions à l'aldéhyde formique sur les différents paramètres de la reproduction (fertilité, avortement, poids de naissance, malformation, endométriose). Les seuls effets parfois observés sont une augmentation des avortements spontanés et une diminution du poids de naissance ; ces résultats restent toutefois douteux et le rôle de certains autres facteurs de risque ne peut être exclu.

RÈGLEMENTATION

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 3^e trimestre 2011.

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. Mesures de prévention des risques chimiques (agents CMR)

- Articles R. 4412-59 à R. 4412-93 du Code du travail.
- Arrêté du 13 juillet 2006 (JO du 26 juillet 2006 modifiant l'arrêté du 5 janvier 1993) : les travaux exposant au formaldéhyde sont ajoutés à la liste des procédés

considérés comme cancérogènes selon les critères définis à l'article R. 231-56 du code du travail.

- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

3. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- 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.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).

4. 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.

5. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 12 juillet 1993 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

6. Maladies à caractère professionnel

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

7. 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 43 et 43bis.

8. 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).

9. Classification et étiquetage

l'étiquette doit être conforme au règlement CLP à compter du 1^{er} décembre 2010 pour les substances et du 1^{er} juin 2015 pour les mélanges.

a) *aldéhyde formique* en solution (*)

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (L 353, JOUE du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage de l'aldéhyde formique en solution, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE), figurent dans l'annexe VI du règlement CLP.

La classification est :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 (*)
 - Cancérogénicité, catégorie 2 ; H 351 (concentration ≥ 1 %)
 - Toxicité aiguë catégorie 3 ; H 331 – H 311 – H 301 (*)
 - Corrosion cutanée, catégorie 1B ; H 314 (concentration ≥ 25 %)
 - Sensibilisation cutanée, catégorie 1 ; H 317 (concentration ≥ 0,2 %).

– selon la directive 67/548/CEE

Cancérogène, catégorie 3 ; R 40 (concentration ≥ 1 %)
Toxique ; R 23/24/25 (concentration ≥ 25 %)
Corrosif ; R 34 (concentration ≥ 25 %)
Sensibilisant ; R 43 (concentration ≥ 0,2 %).

Se reporter aux étiquettes au début de la fiche toxicologique.

b) *mélanges* (préparations) contenant de l'aldéhyde formique :

- Règlement (CE) n° 1272/2008
- ou
- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE.

Des limites spécifiques figurent à l'annexe VI du règlement CLP (*).

10. 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.

INTERDICTION/LIMITATION DE MISE SUR LE MARCHÉ ET D'EMPLOI

Produits biocides

Ils sont soumis à la réglementation biocides (articles L. 522-1 et suivants du Code de l'environnement). À terme, la totalité des produits biocides seront soumis à des autorisations de mise sur le marché.

L'aldéhyde formique est une substance active identifiée à l'annexe I et notifiée à l'annexe II du règlement (CE) n° 1451/2007 pour différents types de produits biocides. À la date de publication de cette fiche, l'aldéhyde formique peut être présent dans les types de produits suivants : TP 1 (Produits biocides destinés à l'hygiène humaine), TP 2 (Désinfectants utilisés dans le domaine privé et dans le domaine de la santé publique et autres produits biocides) ; TP 3 (Produits biocides destinés à l'hygiène vétérinaire) ; TP 5 (Désinfectants pour eau de boisson) ; TP 9 (Produits de protection des fibres, du cuir, du caoutchouc et des matériaux polymérisés) ; TP 20 (Produits de protection des denrées alimentaires destinées à l'alimentation humaine ou des aliments pour animaux) ; TP 22 (Fluides utilisés pour l'embaumement et la taxidermie) ; TP 23 (Lutte contre d'autres vertébrés).

L'aldéhyde formique ne peut plus être utilisé dans les TP 11 (Produits de protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication), TP 12 (Produits anti-moisissures) et TP 13 (Produits de protection des fluides utilisés dans la transformation des métaux) depuis le 21/08/2009 (décision de la Commission européenne n° 2008/681/UE) et l'utilisation de TP 11, 12 ou 13 renfermant de l'aldéhyde formique est interdite en France depuis le 21/02/2010 (arrêté du 9 septembre 2009).

L'aldéhyde formique ne peut plus être utilisé dans les TP 4 (Désinfectants pour les surfaces en contact avec les denrées alimentaires) et les TP 6 (Produits de protection utilisés à l'intérieur des conteneurs) à compter du 01/11/2011 (décision de la Commission européenne n° 2010/675/UE) et l'utilisation de TP 4 ou TP 6 renfermant de l'aldéhyde formique sera interdite en France au 01/05/2012 (arrêté du 28 décembre 2010).

Pour plus d'information, consulter le ministère chargé de l'environnement.

(*) Le règlement CLP n'indique ni limite générale ni limite spécifique de concentration pour la toxicité aiguë.

PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 et R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. 9) ;
 - 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° 1130 : fabrication industrielle de substances et préparations toxiques.
- n° 1131 : emploi ou stockage de substances et préparations toxiques.
- n° 1140 : fabrication, emploi ou stockage du formaldéhyde de concentration $\geq 90\%$.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

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

ADR, RID, ADNDR :

- *formaldéhyde en solution contenant au moins 25 % de formaldéhyde*
N° ONU : 2209
Classe : 8
Groupe d'emballage : III
- *formaldéhyde en solution inflammable*
N° ONU : 1198
Classe : 3
Groupe d'emballage : III

2. Transport par air

– IATA

3. Transport par mer

– IMDG

RECOMMANDATIONS

Les travaux exposant au formaldéhyde ont été ajoutés à la liste des procédés considérés comme cancérogènes depuis le 1^{er} janvier 2007, les règles particulières de prévention des risques d'exposition aux agents cancérogènes sont applicables à ces travaux.

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker les solutions d'aldéhyde formique dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source d'ignition et de matières inflammables, d'oxydants et de produits alcalins. La température de ces locaux sera conforme aux instructions du fournisseur (entre 6 et 35°C, selon la concentration en aldéhyde formique et la teneur en méthanol).

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

■ Prendre toute disposition pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

■ Interdire de fumer.

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

■ Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

■ Prévoir, à proximité des locaux, des équipements complets de protection individuelle, y compris des appareils de protection respiratoire autonomes pour les interventions d'urgence, un poste d'eau à débit abondant, des douches de sécurité et des fontaines oculaires.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où sont manipulées les solutions d'aldéhyde formique. En outre :

■ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

■ Toutes dispositions doivent être prises pour empêcher ou, à défaut, réduire au niveau le plus bas possible, l'exposition au formaldéhyde.

■ Éviter l'inhalation de gaz, de vapeurs ou d'aérosols. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration du produit à sa source d'émission. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou pour les interventions d'urgence.

■ Éviter tout contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, bottes, gants (en caoutchouc nitrile ou caoutchouc butyle ou néoprène par exemple ; certaines matières telles que le caoutchouc naturel, l'alcool polyvinylique et le polyéthylène sont déconseillés pour les solutions concentrées (> 30 %) [35]) et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

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

■ Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.

■ Ne pas boire ou manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche et changement de vêtements après le travail. L'employeur assurera l'entretien et le lavage fréquent des vêtements de travail qui devront rester dans l'entreprise.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu des solutions d'aldéhyde formique sans prendre les précautions d'usage [36].

■ Éviter les rejets atmosphériques et aqueux pollués par l'aldéhyde formique.

■ En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer

le produit au moyen d'un matériau absorbant inerte. Si les quantités répandues sont importantes, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection adapté.

■ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet, convenablement étiquetés ; les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

À l'embauchage et aux examens périodiques

■ Éviter d'exposer à l'aldéhyde formique les personnes ayant une maladie respiratoire chronique, une dermatose des parties découvertes en poussée ou des antécédents d'allergie à l'aldéhyde formique. Si l'exposition doit être régulière, l'examen clinique d'embauchage sera utilement complété par des épreuves fonctionnelles respiratoires dont les résultats pourront être comparés à ceux des examens ultérieurs.

■ L'interrogatoire et l'examen clinique rechercheront particulièrement une irritation oculaire, respiratoire ou cutanée, une allergie cutanée ou respiratoire, une affection respiratoire chronique, des signes évoquant un psychosyndrome organique. S'ils découvrent des anomalies, les données cliniques seront complétées par les examens complémentaires que le médecin du travail estimera nécessaires. Les épreuves fonctionnelles respiratoires pourront systématiquement être répétées à intervalles réguliers.

■ Du fait de la présence de formol liée notamment à des voies métaboliques normales de l'organisme et à la demi-

vie brève de cette molécule, les dosages urinaires et sanguins sont d'un intérêt limité pour la surveillance de l'exposition professionnelle car ces indicateurs sont peu sensibles. Ils sont surtout utilisés lors d'intoxications aiguës.

En cas d'accident

■ Lors d'accidents aigus, demander, dans tous les cas, l'avis d'un médecin ou du centre antipoison.

■ En cas de contact cutané, laver immédiatement à grande eau pendant 15 minutes. Retirer les vêtements souillés. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau ou au sérum physiologique pendant 15 minutes. Dans tous les cas, consulter ensuite un ophtalmologiste qui doit être prévenu de l'aspect trompeur des lésions à un stade précoce.

■ En cas d'inhalation massive de vapeurs ou aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires ; le faire transférer en milieu hospitalier par ambulance médicalisée. En attendant les secours, déshabiller la victime et commencer une décontamination cutanée et oculaire soigneuse. Mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Une surveillance médicale prolongée est toujours nécessaire.

■ En cas d'ingestion, quelles que soient la quantité et la concentration du produit, ne pas tenter de faire vomir. Faire hospitaliser la victime dans les plus brefs délais en milieu de réanimation par une ambulance médicalisée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Kirk-Othmer – Encyclopedia of chemical technology. Vol 11. New York: John Wiley and sons; 1994 : 929-947.
2. Formaldehyde – IUCLID Dataset – European Commission – European Chemicals Bureau, 2000 (ecbjrc.it).
3. Formaldéhyde – OECD – SIDS, Initial assessment report – UNEP publications, 2002 (www.chem.unep.ch/irptc/sids/oecdsids/sidspub.html).
4. The Merck Index, 13^e éd., Budavari. Merck and Co; 2001 : 4261.
5. Formaldehyde – In: Base de données HSDB. NLM, 2003 (toxnet.nlm.nih.gov).
6. Morandini MT, Maberti S – Aldehydes and acetals. In: Patty's Toxicology, 5^e éd., vol. 5, Ed. Eula Bingham, Cohrsen Barbara, and Powell Charles P. New York : John Wiley and Sons; 2001 : 979-989.
7. Formaldehyde. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. Vol 65. IARC ; 1995 : 217-243 (www.iarc.fr).
8. Formaldehyde (123). The Nordic expert group for criteria documentation of health risks from chemicals and the Dutch expert committee on occupational standards. National Institute for Working Life. Stockholm, Sweden, 2003 (www.arbetslivsinstitutet.se/publikationer/en/).
9. Formaldehyde. CICADS 40. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Genève : OMS ; 2002.
10. Formaldehyde. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. Vol 88. IARC ; 2006 : 39-324 (www.iarc.fr).
11. Franks SJ – A mathematical model for the absorption and metabolism of formaldehyde vapour by humans. *Toxicol Appl Pharmacol.* 2005 ; 206 : 309-320.
12. Maurer JK et al. – Pathology of ocular irritation with acetone, cyclohexanol, parafluoroaniline, and formaldehyde in the rabbit low-volume eye test. *Toxicol Pathol.* 2001 ; 29(2) : 187-99.
13. Basketter DA et al. – Human potency predictions for aldehydes using the local lymph node assay. *Contact Dermatitis.* 2001 : 45-89.
14. Formaldéhyde. Rapport d'évaluation. Environnement Canada & Santé Canada, Ottawa, 2001 (www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/formaldehyde/index_f.html).
15. Saillenfait AM et al. – The effects of maternally inhaled formaldehyde on embryonal and foetal development in rats. *Food Chem Toxicol.* 1989 ; 27 : 545-548.
16. Heck H d'A et al. – Pharmacodynamics of formaldehyde: applications of a model for the arrest of DNA replication by DNA-protein crosslinks. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1999 ; 160 : 86-100.
17. Conolly RB et al. – Human respiratory tract cancer risks of inhaled formaldehyde: dose-response predictions derived from biologically-motivated computational modeling of a combined rodent and human dataset. *Toxicol Sci.* 2004 ; 82(1) : 279-96.
18. Monticello TM et al. – Correlation of regional and nonlinear formaldehyde-induced nasal cancer with proliferating populations of cells. *Cancer Research.* 1996 ; 56 : 1012-1022.
19. Grant MW – Toxicology of the eye. Springfield, Charles C. Thomas, 3^e édition. 1986 : 442-446.
20. Report of federal pannel on formaldehyde. *Envir Res.* 1982 ; 43 : 139-168.
21. Schachter EN et al. – A study of respiratory effects from exposure to 2 ppm formaldehyde in healthy subjects. *Arch Environ Health.* 1986 ; 41 : 229-239.
22. Chataigner D – Aldéhydes et acétals. In: Bismuth C et al. (5^e éd.) – Toxicologie clinique. Flammarion ; 2000 : 897-900.
23. Bender JR et al. – Eye irritation response of humans to formaldehyde. *Am Ind Assoc J.* 1983 ; 44 : 463-465.
24. Harving H et al. – Low concentrations of formaldehyde in bronchial asthma: a study of exposure under controlled conditions. *Brit Med J.* 1986 : 293-310.
25. Main DM, Hogan TJ – Health effects of low-level exposure to formaldehyde. *J Occup Med.* 1983 ; 25 : 896-900.
26. Kilburn KH et al. – Pulmonary and neurobehavioral effects of formaldehyde exposure. *Arch Environ Health.* 1985 ; 40 : 254-260.
27. Kilburn KH, Warshaw R, Thornton JC – Formaldehyde impairs memory, equilibrium and dexterity in histology technicians: effects which persist for days after exposure. *Arch Environ Health.* 1987 ; 42 : 117-120.
28. Saurel-Cubizolles MU et al. – Neuropsychological symptoms and occupational exposure to anaesthetics. *BJJM.* 1992 ; 49(4) : 276-281.
29. Aldéhydes. Fiche 001. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2007 (www.inrs.fr/metropol/).
30. Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Prélèvement et dosage d'aldéhydes par pompage sur supports imprégnés de DNPH et dosage par chromatographie en phase liquide CLHP. Norme NF X 43-264. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; 2011.
31. Formaldehyde. Method 2016. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 2003 (www.cdc.gov/niosh/nmam)
32. BIA 7520 – Formaldehyd. BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Erich Schmidt Verlag (2007).
33. MDHS 78. Formaldehyde in air. Laboratory method using a diffusive sampler, solvent desorption and high performance liquid chromatography. HSE, 1994 (www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/)
34. Benzène. In : BIOTOX. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. Inventaire des dosages biologiques disponibles pour la surveillance des sujets exposés à des produits chimiques. INRS, 2010 (www.inrs.fr/biotox).
35. Forsberg K, Mansdorf SZ – Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th ed. Hoboken : John Wiley and Sons ; 2007 : 203 p.
36. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008.



FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 70

Oxyde d'éthylène

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M. Falcly, D. Jargot, S. Miraval, F. Pillière, S. Robert, O. Schneider)



Numéro CAS
75-21-8

Numéro CE
200-849-9

Numéro Index
603-023-00-X

Synonymes
1,2-Epoxyéthane
Oxiranne

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS

L'oxyde d'éthylène est utilisé dans les activités suivantes :

- essentiellement comme matière première dans l'industrie chimique pour la préparation de divers composés (éthylène glycol et polymères dérivés, éthers de glycols, tensio-actifs, éthanolamines, acrylonitrile),
- en mélange – en proportions telles que le mélange soit ininflammable – avec des gaz inertes (dioxyde de carbone, azote) pour la stérilisation du matériel médico-chirurgical,
- stérilisation, désinfection dans les industries cosmétique et textile.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 5]

Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxyde d'éthylène est un gaz incolore, plus lourd que l'air, d'odeur éthérée douceâtre (qui rappelle celle des pommes talées), détectable à des concentrations dans l'air de l'ordre de 300 ppm. Des

Depuis le 1^{er} décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».



OXYDE D'ÉTHYLÈNE

DANGER

- H 220 – Gaz extrêmement inflammable.
- H 350 – Peut provoquer le cancer.
- H 340 – Peut induire des anomalies génétiques.
- H 331 – Toxique par inhalation.
- H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux.
- H 335 – Peut irriter les voies respiratoires.
- H 315 – Provoque une irritation cutanée.

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

200-849-9

Selon le règlement CLP.



F+ - Extrêmement inflammable



T - Toxique

OXYDE D'ÉTHYLÈNE

- R 45 – Peut causer le cancer.
- R 46 – Peut causer des altérations génétiques héréditaires.
- R 12 – Extrêmement inflammable.
- R 6 – Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.
- R 23 – Également toxique par inhalation.
- R 36/37/38 – Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
- S 53 – Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.

200-849-9 – Étiquetage CE

Selon la directive 67/548/CEE.

valeurs de 50 ppm mais aussi de 700 ppm sont parfois citées, celle-ci étant proche de la valeur IDLH fixée à 800 ppm (Immediately Dangerous to Life and Health, concentration à partir de laquelle toute personne exposée doit s'échapper en moins de 30 minutes sous peine d'atteintes irréversibles). L'oxyde d'éthylène est soluble en toutes proportions avec l'eau, l'éthanol, les éthers et la plupart des solvants organiques.

Ses caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	44,06
Point de fusion	-112 °C
Point d'ébullition	10,6 °C
Densité du liquide (D_{4}^{20})	0,882
Densité du gaz (air = 1)	1,49
Point d'éclair en coupelle fermée	-57 °C
Température d'auto-inflammation	570 °C
Limites d'inflammabilité dans l'air (% en volume)	
limite inférieure	3 %
limite supérieure	100 %

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 1,83 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [4, 5]

L'oxyde d'éthylène est un composé extrêmement réactif. Il réagit violemment ou peut polymériser de façon explosive à haute température ou en cas de contamination par les acides, les bases, les sels, les matériaux combustibles, les oxydants, les chlorures de fer, d'aluminium, de bore et d'étain, les oxydes de fer (la rouille) et d'aluminium.

Avec l'eau, le produit forme des hydrates qui précipitent en dessous de 12 °C et peuvent obturer dangereusement les canalisations.

L'oxyde d'éthylène peut contenir, à l'état d'impuretés, des traces d'acétylène qui, au contact de certaines poudres métalliques telles que cuivre, argent, mercure ou magnésium, peuvent donner naissance à des acétylures instables, sources d'explosion.

Récipients de stockage

L'oxyde d'éthylène est habituellement disponible dans des bouteilles en acier sous forme d'un gaz liquéfié sous pression et sous atmosphère inerte (par exemple, l'oxyde d'éthylène à l'état liquide est maintenu en dehors de la limite explosive par l'introduction d'azote jusqu'à une pression de plusieurs bars, pression variable selon la température).

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des VLEP ont été établies pour l'oxyde d'éthylène.

PAYS	VLEP		Court terme (15 minutes au maximum)	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
France (VLEP indicative - circulaire 1993)	1	-	5	-
États-Unis (ACGIH - 2001)	1	-	-	-

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR [7, 8, 22]

■ Prélèvement par pompage de l'atmosphère au travers d'un tube rempli de support adsorbant (charbon actif ou tamis moléculaire) imprégné d'acide bromhydrique (transformation de l'oxyde d'éthylène en 2-bromoéthanol) ; désorption au solvant (éthanol en présence de bicarbonate de sodium, méthanol ou diméthylformamide). Analyse du 2-bromoéthanol [7, 24] ou de son dérivé par l'heptafluorobutyrylimidazole [8] par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID (ionisation de flamme) ou ECD (capture d'électrons).

■ L'utilisation d'un appareil à réponse instantanée équipé d'un tube réactif colorimétrique, par exemple DRAEGER (Oxyde d'éthylène 1/a et 25/a) ou GASTEC (Oxyde d'éthylène 163 l), est possible en première approche, mais n'assure toutefois ni la sélectivité ni la précision nécessaire à une comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle.

■ Des détecteurs de gaz spécifiques peuvent également fournir en temps réel une indication de la concentration.

INCENDIE – EXPLOSION

L'oxyde d'éthylène est un gaz (ou un liquide en dessous de 10 °C) extrêmement inflammable qui peut se décomposer de façon explosive et former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 3 à 100% en volume.

Le produit est également susceptible de provoquer incendies et explosions sous l'action d'une décharge électrique ou par contact avec les poudres métalliques et les substances incompatibles (voir *Propriétés chimiques*).

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mousses spéciales, à condition de pouvoir stopper toute fuite de produit. Dans le cas contraire, il est préférable d'éloigner de la flamme tout autre élément combustible et de laisser brûler. Refroidir à l'aide d'un brouillard d'eau les fûts exposés ou ayant été exposés au feu, sachant que l'oxyde d'éthylène continue à brûler en présence d'eau jusqu'à dilution dans 22 fois son volume.

Il faut toujours avoir présent à l'esprit que les fûts peuvent exploser sous l'effet de la chaleur, même après la fin de l'incendie.

Faire évacuer la zone et ne laisser intervenir que des agents qualifiés, équipés de combinaisons de protection spéciales (protection chimique) ignifugées et d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

TOXICOCINÉTIQUE — MÉTABOLISME [6, 9 à 11]

L'oxyde d'éthylène est absorbé par inhalation et ingestion, largement distribué dans l'organisme, transformé par hydrolyse ou conjugaison et éliminé principalement dans l'urine. Dans le sang, il forme des adduits avec l'hémoglobine dont la mesure peut servir d'indicateur biologique d'exposition.

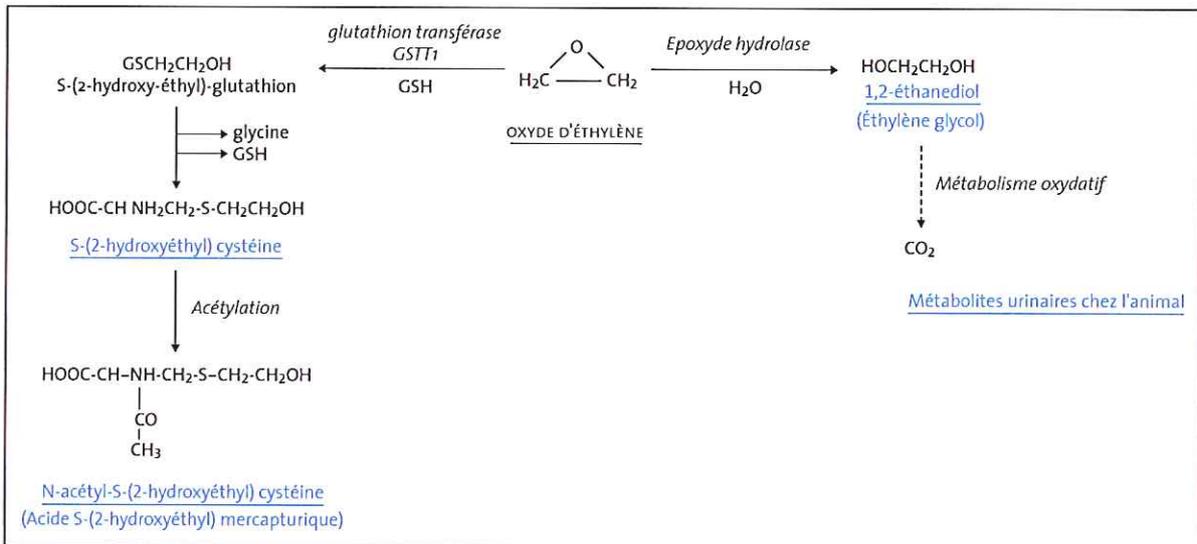


Fig. 1. Métabolisme probable de l'oxyde d'éthylène [6, 10, 11]

L'oxyde d'éthylène est rapidement et complètement absorbé par le tractus respiratoire du rat, de la souris et du lapin. Chez l'homme, la rétention alvéolaire moyenne est de 75 % de la concentration ambiante. L'oxyde d'éthylène est également absorbé par le tractus gastro-intestinal de l'animal.

Après absorption, il est largement distribué dans les tissus des animaux (en particulier poumon, foie, reins, rate, cerveau et testicules). Il n'y a pas de données sur sa distribution dans le corps humain.

Chez l'homme comme chez l'animal, l'oxyde d'éthylène serait détoxifié par 2 voies principales : hydrolyse par l'époxyde hydrolase et conjugaison avec le glutathion (voir fig. 1). La voie majeure de métabolisation dépend de l'espèce : la voie du glutathion est utilisée principalement chez la souris et le rat, et l'époxyde hydrolase chez le lapin et le chien. Les enzymes impliquées dans la conjugaison avec le glutathion (glutathion transférase T1) et l'hydrolyse sont polymorphes chez l'homme avec variation d'activité selon les individus [12].

L'oxyde d'éthylène est éliminé essentiellement dans l'urine (41-59 % de la dose chez le rat, 74 % chez la souris en 24 h). Chez le rat, 12 % de la dose inhalée sont expirés sous forme de CO₂ et 1 % sous forme inchangée, 4,5 % sont retrouvés dans les fèces. Des métabolites urinaires, identiques à ceux décrits pour l'oxyde d'éthylène, peuvent être formés après exposition à l'éthylène glycol (excrétion d'éthylène glycol) ou au chlorure de vinyle et à l'acrylonitrile entre autres (excrétion de N-acétyl-(2-hydroxyéthyl) cystéine) [12].

L'oxyde d'éthylène se fixe aux macromolécules, des adduits à l'ADN et aux protéines ont été mesurés dans tous les organes ; la demi-vie des adduits de l'ADN (N⁷-(2-hydroxyéthyl)guanine) chez le rat est de 24 heures dans la rate, 10 heures dans les testicules et 12 heures dans le foie. Les adduits à l'hémoglobine, mis en évidence chez les rongeurs et l'homme, représenteraient une mesure de la charge corporelle et indirectement de l'exposition. La DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) propose une valeur BAT (Biologischer Arbeitsstoff-Toleranz-Wert : valeur biologique tolérée en milieu professionnel) : l'exposition à

1 mL/m³ (1,83 mg/m³) correspondrait à 90 µg d'hydroxyéthylvaline dans les érythrocytes par litre de sang [13].

Surveillance biologique de l'exposition [23, 24]

Le dosage sanguin des adduits à l'hémoglobine N-(2-hydroxyéthyl)valine (moment de prélèvement indifférent) peut servir d'indicateur biologique d'exposition ; ce paramètre, sensible pour apprécier des expositions inférieures à 0,5 ppm, refléterait la charge corporelle et serait le témoin de l'exposition des 4 derniers mois. Des adduits peuvent être retrouvés chez des sujets non professionnellement exposés (tabagisme...). La Commission allemande (DFG) a fixé une valeur EKA (« *Expositionäquivalente für krebserzeugende Arbeitsstoffe* », c'est-à-dire équivalents-exposition pour les substances cancérogènes en milieu professionnel) pour ce paramètre : pour une exposition à 1 ppm (1,83 mg/m³), les taux d'adduits hydroxyéthylvaline dans les érythrocytes sont de 90 µg/L de sang et pour 0,5 ppm de 45 µg/L de sang (moment de prélèvement non défini).

Le dosage de l'acide 5-(2-hydroxyéthyl)mercapturique dans les urines de fin de poste de travail peut être proposé pour la surveillance biologique des expositions ; ce paramètre apparaît bien corrélé à l'exposition du jour même. Il est présent dans les urines de sujets non professionnellement exposés.

Il n'existe pas de valeur guide française pour ces paramètres.

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

Toxicité aiguë [6, 9, 11, 14]

L'oxyde d'éthylène est toxique par inhalation pour les systèmes respiratoire et nerveux et irritant pour le tractus respiratoire, la peau et les yeux.

Les premiers signes d'intoxication par inhalation sont ceux d'une irritation respiratoire et oculaire, ensuite des infections pulmonaires et une pneumonie peuvent survenir, provoquant une létalité retardée. Des signes d'atteinte du système nerveux central (ataxie, prostration, convulsions, vomissements) y sont associés. À l'autopsie, les animaux présentent des lésions pulmonaires (congestion,

Voie	Espèce	DL50/CL50
Inhalatoire	Rat (selon la souche)	800-1 460-4 000 ppm/4 h
	Souris femelle	835 ppm/4 h
	Chien mâle	960 ppm/4 h
Orale	Rat mâle	330 mg/kg
	Souris mâle-femelle	365-280 mg/kg
	Cobaye	270 mg/kg
	Lapin	631 mg/kg

Tableau I. DL50/CL50 de l'oxyde d'éthylène

emphysème), hépatiques (hyperémie, dégénérescence graisseuse, décoloration), rénales (hyperémie, gonflement des tubes) et une congestion de la rate et du cerveau.

L'oxyde d'éthylène est irritant pour la peau, les yeux et le tractus respiratoire. Des solutions aqueuses en contact avec la peau du lapin (10 ou 50% pendant 1 à 60 minutes) provoquent érythème, œdème et escarres; l'évaporation de grandes quantités sur la peau peut induire des gelures.

Les vapeurs d'oxyde d'éthylène, à fortes concentrations, sont irritantes pour l'œil; les solutions instillées dans l'œil peuvent engendrer, chez le lapin et le cobaye, une opacification cornéenne. La concentration non irritante pour l'œil du lapin est 0,1% en solution saline (instillée toutes les 10 min pendant 6 heures).

L'oxyde d'éthylène n'est pas un sensibilisant cutané pour le cobaye (1%, 3 fois/sem., pendant 3 semaines).

Toxicité subchronique, chronique [6, 9 à 11]

Des expositions répétées à l'oxyde d'éthylène induisent, à fortes concentrations, des lésions du tractus exposé et, à des concentrations plus faibles, une irritation de ce tractus.

Des expositions subchroniques par inhalation (50 à 830 ppm) ont été réalisées chez le rat, la souris, le lapin, le cobaye et le singe rhésus. En règle générale, malgré quelques différences entre les espèces, des concentrations de 110 à 330 ppm occasionnent des lésions pulmonaires (hémorragie, œdème, collapsus et pneumonie); à concentrations plus faibles, seule persiste l'irritation respiratoire liée à des lésions tissulaires ou à un renouvellement cellulaire accru. Une exposition à des concentrations supérieures à 100 ppm induit une neuropathie sensitivo-motrice des membres inférieurs (nerfs sacro-lombaires) avec pour conséquences une paralysie, une atrophie musculaire ainsi qu'une diminution des réflexes et de la perception de la douleur des membres inférieurs.

Des expositions subchroniques orales chez le rat (100 mg/kg, 5 j/sem., 15 fois en 21 jours) provoquent une perte de poids, une irritation gastrique et une altération hépatique modérée.

Une exposition chronique par inhalation (jusqu'à 100 ppm, 6 h/j, 5 j/sem., 25 mois) induit, chez le rat, une augmentation de la létalité, une baisse de poids corporel, une augmentation du poids relatif du foie, des reins, des surrénales et du cerveau, des modifications hématologiques (augmentation du nombre de leucocytes dans les 2 sexes, baisse du nombre de globules rouges et du taux

d'hémoglobine chez les femelles), des lésions inflammatoires des poumons, des cavités nasales de la trachée et de l'oreille interne ainsi qu'une dégénérescence des fibres musculaires à forte concentration. Quelques animaux développent une cataracte. En revanche, aucun effet non néoplasique n'est noté chez la souris exposée pendant 2 ans à 50 ou 100 ppm.

Effets génotoxiques [6, 9, 12, 15, 16]

L'oxyde d'éthylène est mutagène in vitro et in vivo; il est classé mutagène catégorie 2, R 46 par l'Union européenne.

L'oxyde d'éthylène est un agent alkylant très réactif qui peut réagir avec les protéines et les acides nucléiques sans activation métabolique. Il est génotoxique dans la plupart des tests pratiqués *in vitro*, induisant :

- des lésions de l'ADN,
- des mutations géniques chez les bactéries, les levures, les champignons et les cellules de mammifère,
- des transformations, des micronoyaux, des aberrations chromosomiques et des échanges entre chromatides sœurs dans les cellules de mammifère et les lymphocytes humains en culture.

In vivo, il est génotoxique pour les cellules somatiques et germinales; il augmente le taux :

- de mutation dans les lymphocytes de rat et de souris,
- des aberrations chromosomiques et des échanges entre chromatides sœurs dans les lymphocytes et les cellules de la moelle osseuse du rat, du lapin et du singe,
- des micronoyaux dans les érythrocytes périphériques de la souris,
- de létalité dominante chez la souris et le rat,
- des réparations non programmées de l'ADN dans les cellules germinales de la souris.

Effets cancérogènes [14, 16]

L'oxyde d'éthylène est cancérogène par voie orale chez le rat et inhalatoire chez la souris; il est classé cancérogène catégorie 2, R 45 par l'Union européenne. En 1994, le CIRC (IARC) a classé l'oxyde d'éthylène cancérogène pour l'homme (groupe 1).

Le pouvoir cancérogène de l'oxyde d'éthylène a été testé chez le rat et la souris par différentes voies d'exposition :

- par voie orale chez le rat (7,5 ou 30 mg/kg, intubation gastrique 2 fois/sem., pendant 107 semaines), il provoque une augmentation des carcinomes à cellules squameuses du pré-estomac accompagnée de papillomes, d'hyperplasie ou d'hyperkératose de l'épithélium squameux. Quelques animaux présentent des métastases;

- par inhalation chez la souris (0-50-100 ppm 6 h/j, 5 j/sem., pendant 102 semaines), il engendre une augmentation des carcinomes alvéolaires/bronchiolaires avec une légère augmentation des adénomes pulmonaires ainsi que des adénocystomes papillaires dans la glande de Harder chez les animaux des 2 sexes. Chez les femelles, il augmente le taux d'adénocarcinomes de l'utérus, de carcinomes mammaires et de lymphomes malins. Chez le rat (0-10-33-100 ppm ou 0-50-100 ppm, 6 h/j, 5 j/sem. pendant 2 ans), il occasionne des leucémies monocytiques et des tumeurs cérébrales dans les 2 sexes, des mésothéliomes péritonéaux dans la région testiculaire et des fibrosarcomes sous-cutanés chez les mâles;
- par voie sous-cutanée chez la souris (0-0,1-0,3-1 mg/animal, 1 fois/sem. pendant 95 semaines), il produit des sarcomes au site d'injection;
- aucune tumeur n'est observée après application sur la peau de la souris (100 mg d'une solution à 10% dans l'acétone 3 fois/sem. pendant toute la durée de vie).

Effets sur la reproduction [6, 9, 11, 16]

L'oxyde d'éthylène est toxique pour la fertilité du mâle. Il est embryo- et fœtotoxique à des concentrations toxiques pour les mères.

Dégénérescence des tubes séminifères et des cellules germinales, baisse de poids de l'épididyme, diminution du comptage spermatique et augmentation du pourcentage de sperme anormal sont observés chez le rat ($\geq 458 \text{ mg/m}^3$, 6 h/j, 5 j/sem., pendant 13 semaines), la souris (366 mg/m^3 pendant 5 jours) et le cobaye (375 ppm pendant 6 mois). Une baisse du comptage et de la mobilité spermatique est observée chez le singe exposé à 50 ppm pendant 24 mois.

Des effets embryo- et fœtotoxiques (diminution du nombre de sites d'implantation par animal, augmentation des résorptions, diminution de la taille des portées, baisse de poids et de taille du fœtus, retard d'ossification) sont observés lors de l'exposition du rat femelle avant l'accouplement et pendant la gestation (183 et 275 mg/m^3); la NOAEL maternelle est 183 mg/m^3 et la NOAEL fœtale est $60,4 \text{ mg/m}^3$ (environ 33 ppm), 6 h/j, du 6^e au 15^e jour de gestation. Il n'y a pas d'effet tératogène chez le rat.

Des effets similaires apparaissent chez la souris (549 et 2196 mg/m^3 avant accouplement). Des injections intra-veineuses à des doses sublétales pour les mères (150 mg/kg du 6^e au 8^e jour de gestation) augmentent le taux d'anomalies cranio-faciales et de vertèbres soudées. Le moment de l'exposition joue un rôle dans la toxicité fœtale: une exposition (1250 ppm pendant 1,5 heure) 1 ou 6 heures après un accouplement de 30 minutes induit une fœtolétalité en milieu et en fin de gestation et des malformations congénitales alors qu'une exposition 9 ou 25 heures après l'accouplement n'induit que peu de fœtotoxicité et pas de malformation.

TOXICITÉ SUR L'HOMME [4, 9, 15, 17, 19]

Toxicité aiguë, subaiguë

L'inhalation brève de fortes concentrations (plusieurs centaines de ppm) provoque des phénomènes d'irritation des yeux et des voies respiratoires (avec dyspnée, cyanose et, au maximum, oedème pulmonaire), des troubles digestifs (nausée, vomissement, diarrhée) et neurologiques (céphalée, somnolence, faiblesse musculaire, incoordination

voire convulsion). Ces effets sont souvent d'apparition rapide.

L'oxyde d'éthylène liquide et ses solutions aqueuses provoquent une irritation de la peau et des yeux dont l'intensité dépend de la concentration mais également de la durée du contact liée par exemple à une limitation de l'évaporation de la substance. Des lésions à type de brûlures peuvent survenir de manière retardée. L'oxyde d'éthylène aurait également produit des dermatoses allergiques mais celles-ci semblent exceptionnelles.

Plusieurs cas d'hémolyse ont été décrits après utilisation sur des patients de matériel médical en matière plastique stérilisé à l'oxyde d'éthylène et insuffisamment dégazé.

Pour des expositions prolongées à des concentrations supérieures à la valeur limite, on a décrit des cas de neuropathies sensitivo-motrices qui se traduisent par une fatigabilité musculaire et une hypoesthésie (superficielle et profonde), le plus souvent aux membres inférieurs mais qui peut atteindre les quatre membres ainsi que le système neuro-végétatif. Une atteinte neurogène est retrouvée à l'électromyogramme. Ces neuropathies sont généralement réversibles. Dans certains cas, une atteinte neurologique centrale peut être objectivée, notamment par des anomalies cognitives aux tests psychométriques; il s'agit d'études sur un nombre restreint de sujets exposés en milieu hospitalier à des concentrations souvent élevées ($> 10 \text{ ppm}$).

Plusieurs cas d'opacification du cristallin ont été signalés chez des personnes exposées à des concentrations d'oxyde d'éthylène nettement supérieures à la VME lors d'opérations de stérilisation. Des cataractes peuvent être dues à des expositions même à faible dose.

Effets mutagènes [16]

Le risque majeur pour l'homme est lié aux effets génotoxiques de cette molécule aux propriétés alkylantes.

Par ailleurs, des anomalies génétiques (augmentation de la fréquence des échanges de chromatides sœurs et des aberrations chromosomiques au niveau des lymphocytes) tant après exposition accidentelle importante qu'après exposition prolongée à de faibles concentrations ont été observées. On ne trouve dans ces études aucune relation avec l'intensité de l'exposition. En revanche, on note une augmentation des adduits à l'hémoglobine dont la concentration semble en relation avec le degré d'exposition. Il n'y a, dans tous les cas, pas de relation avec le risque d'effets sur la santé. L'oxyde d'éthylène n'augmente pas de façon généralement significative le nombre de micronoyaux chez les travailleurs exposés (lymphocytes circulants ou cellules des muqueuses ORL).

Effets cancérigènes [16]

On retrouve dans certaines des études réalisées sur du personnel effectuant de la stérilisation à l'oxyde d'éthylène en milieu hospitalier un excès de leucémies lymphocytaires et de lymphomes non hodgkiniens. Quatre des six études réalisées en milieu industriel montrent un excès de cancers lymphocytaires et hématopoïétiques de façon plus générale. L'interprétation de ces dernières données est plus difficile en raison de l'exposition concomitante à d'autres substances. L'excès de risque constaté de cancers hématologiques semble le fait d'expositions anciennes plus importantes que celles rencontrées actuellement. Enfin une étude suédoise a mis en évidence une augmen-

tation du nombre de cancers de l'estomac chez des travailleurs d'une usine de production d'oxyde d'éthylène. Ces données ont conduit le CIRC (IARC) à classer l'oxyde d'éthylène dans le groupe 1 des agents cancérigènes pour l'homme.

Effets sur la reproduction [20, 21]

Plusieurs études montrent une augmentation du nombre de fausses couches mais également une prématurité ou, à l'inverse, un allongement de la durée de grossesse chez des femmes exposées à l'oxyde d'éthylène. Il s'agissait soit de personnel hospitalier soit d'assistantes dentaires. Ces études présentent des limitations car tous les facteurs de confusion n'ont pas été pris en compte ou le nombre de cas étudiés reste faible. Certaines études se révèlent quant à elles négatives et ceci suggère l'importance vraisemblable des niveaux d'exposition, en particulier lors de pics de pollution au cours de certaines activités.

RÉGLEMENTATION

Rappel: La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 3^e trimestre 2012.

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.

SÉCURITÉ ET SANTÉ AU TRAVAIL

1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction)

- Articles R. 4412-59 à R. 4412-93 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 ministère du Travail du 12 juillet 1993 complétant et modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au *JO*).

5. Maladies à 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° 66.

7. Surveillance médicale post-professionnelle

- Article D. 461-25 du Code de la sécurité sociale et arrêté du 28 février 1995 (*JO* du 22 mars 1995) fixant le modèle type d'attestation d'exposition et les modalités d'examen ; annexe I.

8. Classification et étiquetage

L'étiquette doit être conforme au règlement CLP à compter du 1^{er} décembre 2010 pour les substances et du 1^{er} juin 2015 pour les mélanges.

a) *substance* oxyde d'éthylène :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (*JOUE* L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage de l'oxyde d'éthylène, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE) figurent dans l'annexe VI du règlement CLP.

La classification est :

– selon le règlement (CE) n° 1272/2008

- Gaz inflammables, catégorie 1 ; H 220
- Gaz sous pression (comprimé ou liquéfié ou dissous ou liquéfié réfrigéré) ; H 280 ou H 281 (dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé)
- Cancérogénicité, catégorie 1B ; H 350
- Mutagénicité sur les cellules germinales, catégorie 1B ; H 340
- Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3 ; H 331
- Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2 ; H 319
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3 : Irritation des voies respiratoires ; H 335
- Corrosion/irritation cutanée, catégorie 2 ; H 315

– selon la directive 67/548/CEE (31^e ATP = directive 2009/2/CE de la Commission du 15 janvier 2009)

- Extrêmement inflammable ; R 12
- R 6
- Cancérogène, catégorie 2 ; R 45
- Mutagène, catégorie 2 ; R 46
- Toxique ; R 23
- Irritant ; R 36/37/38.

Se reporter aux étiquettes au début de la fiche toxicologique.

b) *mélanges* (préparations) contenant de l'oxyde d'éthylène :

– Règlement (CE) n° 1272/2008

ou

– Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (*JO* du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE.

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.

INTERDICTION/LIMITATION DE MISE SUR LE MARCHÉ ET D'EMPLOI

Produits CMR

- Règlement (UE) n° 552/2009 de la Commission du 22 juin 2009 modifiant l'annexe XVII de règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) relative aux restrictions applicables à certaines substances dangereuses (point 28 : substances figurant à l'annexe VI du règlement CLP et classées cancérigènes 1A ou 1B et point 29 : substances figurant à l'annexe VI du règlement CLP et classées mutagènes 1A ou 1B).

Produits biocides

Ils sont soumis à la réglementation biocides (articles L. 522-1 et suivants du Code de l'environnement). À terme, la totalité des produits biocides seront soumis à des autorisations de mise sur le marché.

L'oxyde d'éthylène est une substance active identifiée à l'annexe I et notifiée à l'annexe II du règlement (CE) n° 1451/2007 uniquement pour les types de produits suivants :

- TP2 (désinfectants utilisés dans le domaine privé et dans le domaine de la santé publique et autres produits biocides) ;
- TP20 (produits de protection pour les denrées alimentaires et les aliments pour animaux).

La mise sur le marché en tant que produit de protection pour les denrées alimentaires et les aliments pour animaux (TP20) est interdite depuis le 9 février 2011 (décision de la Commission européenne n° 2010/72/UE) et l'utilisation de ces produits est interdite en France depuis le 9 août 2011 (arrêté du 22 juin 2010).

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

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

- n° 1419 : fabrication, stockage ou emploi de l'oxyde d'éthylène.

PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 1342-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. 8) ;
 - cession réglementée (art. R. 5132-58 et 5132-59).

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

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

- ADR, RID, ADN : Oxyde d'éthylène
N° ONU : 1040
Classe : 2

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

En raison de la toxicité et de la très grande inflammabilité de l'oxyde d'éthylène, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent et des exigences particulières sont à respecter lors de son stockage et de sa manipulation (cf. dispositions réglementaires du Code du travail relatives à la prévention du risque cancérigène et mutagène).

Stockage

- Stocker l'oxyde d'éthylène dans des locaux bien ventilés, frais (si possible à température inférieure à 15 °C), à l'abri de l'humidité et des rayons du soleil et de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles) et à l'écart des produits et matériaux incompatibles.

- La zone de stockage sera balisée par une signalisation rappelant la nature du produit stocké et des risques qu'il présente. Seul le personnel autorisé et informé pourra y pénétrer. Il conviendra de limiter autant que possible les quantités stockées.

- Établir et faire suivre une procédure de réception des bouteilles à chaque nouvel arrivage (vérification du système de fermeture, de l'étiquetage). Arrimer les bouteilles individuellement et inspecter régulièrement leur étanchéité.

- 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.

- Pour éviter un échauffement, en cas d'incendie par exemple, prévoir soit un système de refroidissement par ruissellement d'eau, soit un dispositif de manutention rapide des bouteilles.

- Des appareils de protection respiratoire autonomes pour les interventions d'urgence seront disponibles à proximité des locaux ; le personnel sera familiarisé avec l'usage et le port de ces appareils.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé l'oxyde d'éthylène. En outre :

- Instruire le personnel des risques graves présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales feront l'objet d'exercices d'entraînement.

- Limiter au strict besoin de l'activité le nombre de personnes susceptibles d'être exposées à l'oxyde d'éthylène.

- Entreposer dans les ateliers des quantités de produit relativement faibles et de toute manière ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

- Pour la manipulation des récipients contenant de l'oxyde d'éthylène, se conformer aux indications données par le fabricant et aux prescriptions habituelles aux gaz liquéfiés.

- Utiliser l'oxyde d'éthylène de préférence en mélange (en proportions telles que le mélange soit ininflammable)

avec un gaz inerte (dioxyde de carbone, azote), exempt d'impuretés.

■ Prévenir toute inhalation d'oxyde d'éthylène. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration du produit à sa source d'émission, une ventilation générale des locaux ainsi qu'une ventilation forcée des espaces confinés (fosses, zones basses) où le produit, plus lourd que l'air, pourrait s'accumuler. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel ou pour des interventions d'urgence.

■ Éviter tout contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : vêtements de travail, masques, gants (de type Viton®/Butyl rubber, Silver Shield/4H® (PE/EVAL/PE), Treilchem®HPS VPS, Tychem® CPF3, BR/LV/Responder®, TK [25]) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

■ Procéder à un contrôle fréquent et régulier de la teneur de l'atmosphère en oxyde d'éthylène ou mieux, à un contrôle permanent complété par un système d'alarme automatique.

■ N'utiliser que des installations technologiquement adaptées, exemptes de matériaux susceptibles de donner lieu à une réaction avec l'oxyde d'éthylène ; en particulier, exclure le cuivre, l'argent, le magnésium et leurs alliages. Utiliser des joints en polytétrafluoroéthylène et des lubrifiants fluorocarbonés.

■ Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.

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

■ Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche et changement de vêtements après le travail, lavage des mains et du visage avant les repas, séparation stricte des vêtements de travail et des effets personnels. L'employeur assurera l'entretien et le nettoyage fréquent des vêtements de travail qui devront rester dans l'entreprise.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur des bouteilles ou des réservoirs contenant ou ayant contenu de l'oxyde d'éthylène sans prendre les précautions d'usage [26].

■ En cas de fuite, faire évacuer immédiatement les locaux et ne laisser intervenir que du personnel spécialement entraîné, muni d'équipements de protection appropriés. Supprimer toute source potentielle d'ignition et ventiler la

zone. Si la fuite provient d'une bouteille et ne peut être stoppée, déplacer celle-ci à l'air libre et laisser disperser le produit dans l'atmosphère.

■ Éviter les rejets dans l'environnement.

■ Dans tous les cas, traiter les déchets, résidus ou bouteilles endommagées dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

■ À l'embauchage, pratiquer un examen médical complet afin de rechercher une atteinte neurologique, cutanée, hépatique ou respiratoire chronique. Il est souhaitable de réaliser un examen hématologique (numération formule sanguine et plaquettes), ainsi qu'un bilan hépatique (ASAT et ALAT, f-GT) afin de dépister d'éventuelles anomalies et de servir de référence aux examens ultérieurs.

■ Par la suite, répéter cet examen au moins une fois par an, auquel on pourra ajouter un bilan ophtalmologique régulier.

■ Éviter d'exposer les femmes enceintes dès le début de la grossesse.

■ En cas de contact cutané, laver à l'eau après avoir retiré les vêtements souillés. Consulter un médecin si des signes persistent ou apparaissent.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau pendant au moins 10 minutes. Consulter dans tous les cas un ophtalmologiste.

■ En cas d'inhalation massive, retirer le sujet de la zone polluée, après avoir pris toutes les précautions nécessaires ; maintenir la victime au repos en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, une assistance respiratoire. Dans tous les cas, prévenir le médecin pour juger de l'opportunité d'une surveillance et d'un traitement symptomatique en milieu hospitalier. Une surveillance des fonctions hépatiques ainsi que des examens destinés au dépistage d'atteinte hématologique et d'anomalies génétiques devraient être effectués.

■ En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de faire vomir, donner du charbon activé et faire hospitaliser afin de réaliser un traitement symptomatique et une surveillance identique à celle proposée en cas d'inhalation.

BIBLIOGRAPHIE

1. Oxyde d'éthylène, Encyclopédie des gaz, L'Air liquide. Paris, 1976, pp. 501-508.
2. Kirk-Othmer – Encyclopedia of chemical technology. New York, John Wiley and sons, 1994, 4^e éd., vol. 9, pp. 915-959.
3. Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel. INRS – Hygiène et Sécurité du travail, CND, 1^{er} trimestre 2005.
4. Ethylene oxide – In : Base de données HSDB, Fiche n° 170. Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Consultable sur [cédérom CHEMpendium™](#), 2005.
5. Ethylene Oxide – In : Base de données CHEMINFO, Fiche n° 119. Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Consultable sur [cédérom CCInfo](#), 2005.
6. Ethylene Oxide. Concise international chemical assessment, Document 54. World health organization, Geneva, 2003. ([www.inchem.org/documents/cicads.html](http://www.inchem.org/documents/cicads/html)).
7. Oxyde d'éthylène. Fiche 050. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2002 (www.inrs.fr/metro/pol/).
8. Ethylene Oxide. Method 50. In : OSHA Sampling and Analytical Methods. OSHA, Salt Lake City, 1985 (www.osha.gov/dts/sltc/methods).
9. Ethylene Oxide – In : Patty's Toxicology, 5^e éd. New York, John Wiley and sons, 2001, vol. 6, pp. 996-1011.
10. Ethylene Oxide – In : ACGIH Documentations of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. 7^e éd., 2001.
11. Agency for toxic substances and disease registry – Toxicological profile for ethylene oxide. (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/).
12. Fennell TR, Brown CD – A physiologically based pharmacokinetic model for ethylene oxide in mouse, rat, and human. *Toxicology and applied pharmacology*, 2001, 173, pp. 161-175.
13. Deutsche Forschungsgemeinschaft. List of MAK and BAT values 2004. Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. Commission for the investigation of health hazards of chemical compounds in the work area. Report n° 40.
14. Toxicology and carcinogenesis studies of ethylene oxide (Cas n° 75-21-8) in B6C3f1 Mice (inhalation studies). US department of health and human services. Public health service. National institutes of health. Ethylene oxide, NTP TR 326, 1987, 117 p.
15. Ethylene oxide. International programme on chemical safety. Environmental health criteria 55, World health organization, Geneva, 1985.
16. Ethylene oxide – In : IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, some industrial chemicals. Lyon, 1994, vol. 60, pp. 73-160.
17. Ohnishi A, Murai Y – Polyneuropathy due to ethylene oxide, propylene oxide, and butylene oxide. *Environ. Res.*, 1993, 60, 2 : 242-247.
18. Brashear A et al. – Ethylene oxide neurotoxicity: a cluster of 12 nurses with peripheral and central nervous system toxicity. *Neurology*, 1996, 46, 4 : 992-998.
19. Deschamps D – Utilisation de l'oxyde d'éthylène en stérilisation médico-chirurgicale. Évaluation du risque professionnel d'opacification du cristallin. À propos d'une enquête épidémiologique menée chez 75 personnes à l'Assistance publique de Paris. Paris, Université Pierre et Marie Curie, thèse pour le doctorat en médecine, 1988.
20. Rowland AS et al. – Ethylene oxide may increase the risk of spontaneous abortion, preterm birth and postterm birth. *Epidemiology*, 1996, 7, 4 : 363-368.
21. Florack EI, Zielhuis GA – Occupational ethylene oxide exposure and reproduction. *Int. arch. occup. env. health*, 1990, 62, 4 : 273-277.
22. Ethylene Oxide. Method 1010. In : OSHA Sampling and Analytical Methods. OSHA, Salt Lake City, 2007 (www.osha.gov/dts/sltc/methods).
23. Ethylene oxide. Addendum. The MAK Collection Part IV. BAT value documentation, vol. 5, Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), 2010, p. 169-173.
24. Ethylene oxide. BAT value documentation, vol. 2, Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), 1997, p. 145-151.
25. Forsberg K, Mandorsf SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th edition. Hoboken : John Wiley & Sons ; 2007 : 203 p.
26. Cuves et réservoirs - Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS ; 2008.



FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 49

Benzène

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, E. Pasquier)



C₆H₆

Numéro CAS
71-43-2

Numéro CE
200-753-7

Numéro Index
601-020-00-8

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [1]

La vente et l'emploi du benzène sont strictement réglementés.

Le benzène et les préparations en renfermant plus de 0,1 % en poids ne doivent pas être mis à la disposition du public (usage contrôlé réservé aux professionnels).

Les carburants échappent à ces limitations ; toutefois la teneur autorisée en benzène dans l'essence sans plomb a été réduite de 5 % à 1 % en volume en 2000.

En milieu professionnel, il est interdit d'employer des dissolvants ou diluants renfermant plus de 0,1 % en poids de benzène sauf lorsqu'ils sont utilisés en vase clos.

Le benzène est largement utilisé dans l'industrie comme intermédiaire de synthèse :
– principalement éthylbenzène, cumène, cyclohexane ;

Depuis le 1^{er} décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».



BENZÈNE

DANGER

- H 225 – Liquide et vapeurs très inflammables.
- H 350 – Peut provoquer le cancer.
- H 340 – Peut induire des anomalies génétiques.
- H 372 – Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
- H 304 – Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
- H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux.
- H 315 – Provoque une irritation cutanée.

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

200-753-7

Selon le règlement CLP.



F - Facilement inflammable



T - Toxique

BENZÈNE

- R 45 – Peut causer le cancer.
- R 46 – Peut causer des altérations génétiques héréditaires.
- R 11 – Facilement inflammable.
- R 36/38 – Irritant pour les yeux et la peau.
- R 48/23/24/25 – Également toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
- R 65 – Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.
- S 53 – Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
- S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

200-753-7 – Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE.

– également nitrobenzènes, chlorobenzènes, alkylbenzènes, anhydride maléique, qui sont des produits de base de nombreuses fabrications (styrène, phénol, élastomères, résines, colorants, pesticides, produits pharmaceutiques, détergents...).

Il peut également être utilisé comme agent d'extraction dans l'industrie des parfums ; selon les sources de l'industrie concernée, cette utilisation tendrait à disparaître en France depuis 1995.

Le benzène est utilisé dans les laboratoires d'analyse et de recherche.

Enfin, il est naturellement présent dans les carburants (en particulier l'essence sans plomb qui peut en renfermer jusqu'à 1 % en volume) et dans de nombreux produits dérivés du pétrole et dans des substances complexes provenant de la houille.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1, 2, 4 à 6]

Le benzène est un liquide incolore, d'odeur aromatique, perceptible à l'odorat à des concentrations de l'ordre de 5 ppm. Il renferme moins de 0,1 % d'impuretés : toluène (0,015 %), composés non aromatiques (0,04 %) ; méthylcyclohexane + toluène représentent 0,02 %.

Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,180 g pour 100 g à 25 °C). Il est miscible à la plupart des solvants organiques.

Il forme des mélanges azéotropiques avec l'eau (91,17 % de benzène, point d'ébullition 69,25 °C), des alcools et des hydrocarbures.

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	78,11
Point de fusion	5,5 °C
Point d'ébullition	80,1 °C
Densité (D ₄ ²⁰)	0,879
Densité de vapeur (air = 1)	2,7
Pressions de vapeur	9,97 kPa à 20 °C 12,6 kPa à 25 °C
Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1)	3
Coefficient de partage (n-octanol/eau) log P _{ow}	2,13
Point d'éclair (en coupelle fermée)	-11 °C
Température d'auto-inflammation	555 °C 538 °C à 580 °C selon les sources
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) limite inférieure limite supérieure	1,2 8,0

À 20 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 3,25 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 2, 4]

Le benzène est stable à température ambiante.

Toutefois, il réagit avec de nombreux composés (substitution, addition, rupture du cycle) et constitue une matière première importante en synthèse organique. Pour le benzène, ce sont les réactions de substitution qui sont le plus utilisées dans l'industrie.

Le benzène peut réagir vivement avec les oxydants puissants et les acides forts ; l'acide nitrique et les mélanges sulfonitrique conduisent à la formation de nitrobenzènes explosifs ; l'acide sulfurique concentré donne de l'acide benzènesulfonique ; ces réactions sont exothermiques.

Récipients de stockage

Le benzène peut être stocké dans des récipients en acier ou en acier inoxydable.

Le verre est également utilisé pour de petites quantités.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Une valeur limite d'exposition professionnelle réglementaire contraignante dans l'air des locaux de travail a été établie en France pour le benzène (article R. 4412-149 du Code du travail).

PAYS	VLEP		Court terme	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
France (VLEP réglementaire contraignante)	1	3,25		
Union européenne (VLEP contraignante)	1	3,25		
États-Unis (ACGIH TLV-TWA)	0,5	1,6	2,5	8

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement au travers d'un tube rempli de charbon actif. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme ou spectrométrie de masse après désorption au sulfure de carbone [29 à 32].

■ Prélèvement passif par diffusion sur un badge rempli de charbon actif ou sur un tube à désorption thermique rempli de Porapak Q ou de Tenax. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme après désorption au sulfure de carbone [33] ou désorption thermique [34].

■ L'utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques DRAEGER (Benzène 0,5/a et 0,5/c) ou GASTEC (Benzène 121L) est possible en première approche, mais n'assure toutefois ni la sélectivité ni la précision nécessaires à une comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle.

INCENDIE - EXPLOSION [2, 4]

Le benzène est un liquide très inflammable (point d'éclair en coupelle fermée = - 11,1 °C) dont les vapeurs 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, les mousses.

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

TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME [1]

Le benzène est absorbé par toutes les voies d'exposition. Il est rapidement distribué, préférentiellement dans les tissus riches en lipides. La métabolisation a principalement lieu dans le foie ainsi que dans la moelle osseuse et le métabolisme oxydatif est nécessaire au développement d'effets toxiques. Une partie du benzène peut être exhalée sous forme non métabolisée, mais la plus grande partie est métabolisée et les métabolites sont excrétés sous forme conjuguée, principalement dans l'urine.

Absorption

Le benzène est facilement absorbé au niveau du tractus gastro-intestinal puisque plus de 80 % de la dose orale est absorbée chez le lapin et plus de 97 % chez le rat et la souris. Après inhalation, on retrouve chez les rongeurs 10 à 50 % de la dose administrée dans le sang et les tissus et, chez l'homme, plusieurs études évaluent l'absorption par cette voie à 50 %. Le benzène liquide ou les vapeurs de benzène sont également absorbés par voie cutanée mais de façon moindre : chez l'homme, une étude *in vitro* estime l'absorption cutanée de benzène liquide à 0,2 % et, *in vivo*, 0,05 % des vapeurs semblent absorbées par la peau. En milieu professionnel, le benzène est absorbé essentiellement par voie pulmonaire et, à un moindre degré, par voie percutanée.

Distribution

Le benzène se distribue préférentiellement dans les tissus riches en lipides. Des niveaux importants sont observés dans les tissus adipeux, le cerveau, le sang, les reins et le foie par inhalation chez l'homme ainsi que dans la moelle osseuse, les glandes mammaires et les glandes de Zymbal après inhalation ou ingestion chez le rat. Le benzène peut également traverser le placenta chez l'homme et l'animal et des concentrations comparables sont observées dans le sang maternel et le sang du cordon ombilical.

Métabolisme

Le benzène est métabolisé essentiellement dans le foie, mais aussi dans les autres tissus où il s'est fixé, notamment la moelle osseuse.

La première réaction, catalysée par le système du cytochrome P450 (CYP2E1), conduit à la formation d'époxybenzène. L'absence d'effets néfastes chez les souris

knockout CYP2E1 (souris dépourvue de l'activité enzymatique CYP2E1) montre que cette étape de métabolisation est essentielle dans la toxicité du benzène [7]. En effet, les métabolites responsables des effets toxiques sont formés à partir de l'époxybenzène très réactif par différentes voies d'oxydation (voir fig. 1 page suivante).

Les mêmes voies métaboliques semblent communes aux différentes espèces mais avec des variations quantitatives. La formation de dérivés conjugués est plus importante chez le rat que chez la souris. Des études par voie intra-péritonéale (ip) ou intra-veineuse (iv) indiquent que les primates métabolisent le benzène majoritairement en conjugués phénoliques, et l'oxydation en composés toxiques comme l'hydroquinone et l'acide t,t-muconique est moindre que chez la souris. Chez l'homme, les enzymes des cytochromes P450 sont présentes avec une grande variabilité inter-individuelle, et *in vitro* l'activité des différentes enzymes du métabolisme du benzène varie d'un facteur 3 selon les individus avec des valeurs comprises entre celles du rat et de la souris [8].

Divers produits peuvent interférer avec le métabolisme du benzène. L'éthanol et, de façon moins claire, le phénobarbital stimulent le métabolisme du benzène. À l'inverse, le toluène inhibe par compétition la transformation du benzène en phénol. Par ailleurs, l'administration répétée de benzène à faible dose réduit l'activité du CYP2E1.

Élimination

Après inhalation, ingestion ou application cutanée, le benzène se retrouve principalement tel quel dans l'air expiré et sous forme métabolisée dans les urines.

Chez la souris, après ingestion de faibles quantités, 90 % de la dose est excrétée dans les urines alors que pour des doses plus élevées, une proportion plus importante est exhalée sous forme non métabolisée, ce qui indique une saturation du métabolisme du benzène.

Lors d'une exposition chronique, l'élimination pulmonaire varie entre 10 et 50 % de la quantité absorbée ; elle se poursuit au moins 24 heures après l'arrêt de l'exposition. Les phénols urinaires correspondent au métabolisme de 30 à 40 % du benzène et sont à 90 % sous forme sulfoconjuguée. Les métabolites conjugués de l'hydroquinone, du catéchol et l'acide muconique sont également présents dans l'urine.

La quantité urinaire de benzène non métabolisé représente moins de 1 % du benzène administré.

L'élimination urinaire se poursuit pendant 24 à 36 heures.

Une faible quantité de métabolites glucuroconjugués peut également être retrouvée dans les fèces après passage dans la bile.

Surveillance biologique de l'exposition [22]

Différents paramètres sont proposés pour évaluer l'exposition au benzène : dosage dans le sang du benzène ; dosage dans les urines du benzène, de l'acide trans, trans-muconique (t,t-MA) et de l'acide S-phénylmercaptopurique (S-PMA) ; dosage dans l'air expiré du benzène.

Pour confirmer une exposition au benzène du jour même, on peut utiliser :

- le dosage de l'acide trans, trans-muconique urinaire et celui de l'acide S-phénylmercaptopurique urinaire, préalablement réalisés en fin de poste de travail ;

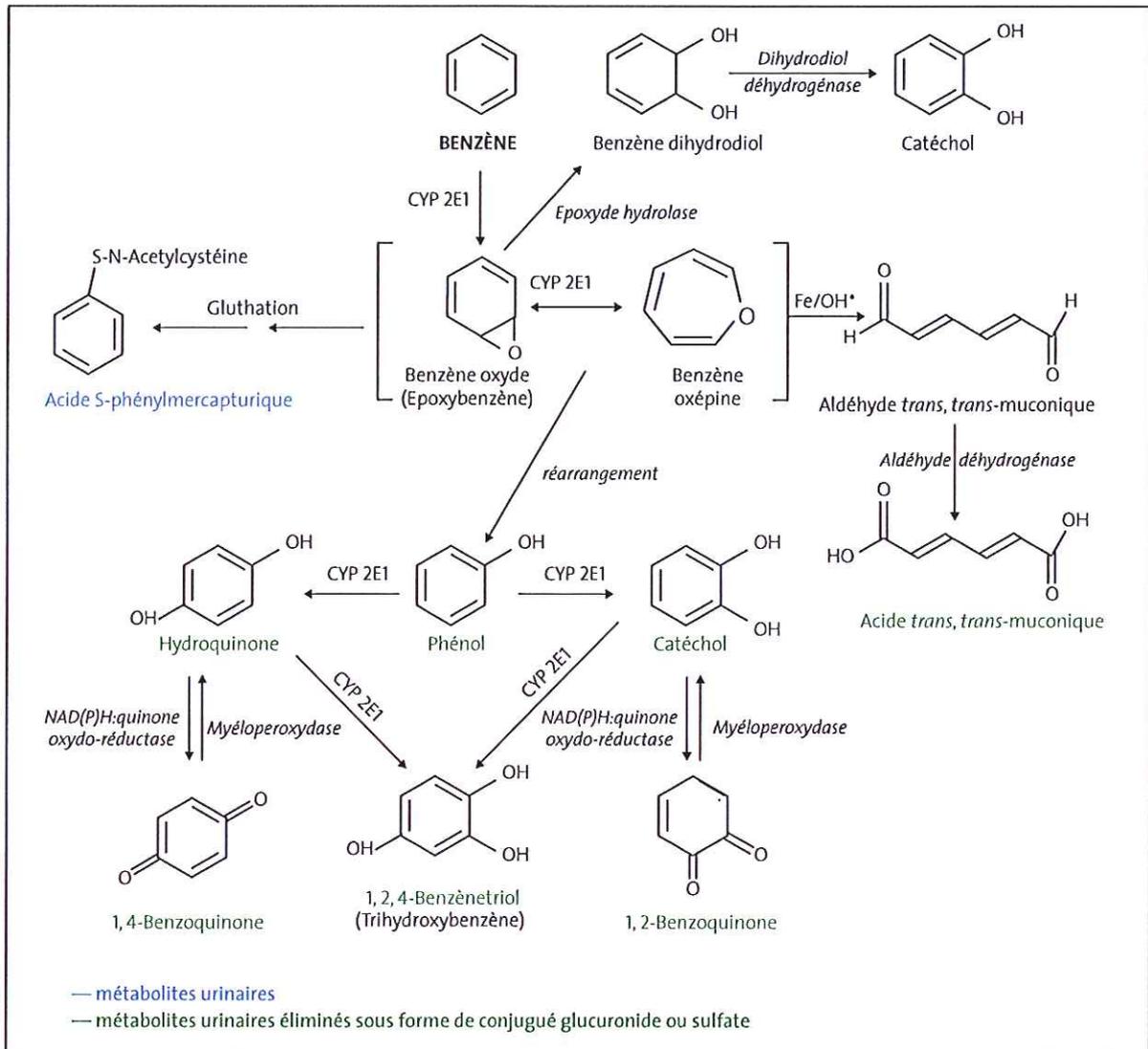


Fig. 1. Métabolisme du benzène [9]

– le dosage du benzène urinaire et sanguin immédiatement en fin de poste ; pour ces deux dosages, il faut se méfier d'une contamination du prélèvement et rechercher un tabagisme.

Ces paramètres sont spécifiques et sensibles (avec une sensibilité meilleure pour le S-PMA permettant d'apprécier des expositions de l'ordre de 1% de la VLEP-8h).

Sont retenues comme BEI (Biological Exposure Indice) de l'ACGIH : l'acide trans, trans-muconique urinaire et l'acide S-phénylmercapturique urinaire.

Voir Recommandations § II.

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

Toxicité aiguë [1]

La toxicité aiguë du benzène est faible par voie orale, inhalatoire ou cutanée mais il provoque des irritations persistantes sur la peau et l'œil.

Les données de DL50 par voie orale chez les rongeurs varient entre 810 et 10 000 mg/kg mais elle se situe vraisemblablement autour de 5 000 mg/kg, avec une sensibi-

lité accrue des jeunes rats (DL50 de 3 400 mg/kg chez les rats âgés de 14 jours).

Par voie cutanée, la DL50 chez le lapin et le cobaye est supérieure à 8 260 mg/kg.

La CL50 par inhalation est de 13 700 ppm pour une exposition de 4 heures chez le rat et de 10 400 ppm pour 7 heures chez la souris.

L'inhalation est responsable :

- d'effets neurologiques centraux : excitation, mouvements anormaux, tremblements, puis somnolence à partir de 2 000 ppm chez la souris (durée non précisée) ;
- d'effets hématologiques : diminution des cellules souches chez la souris exposée à 4 680 ppm pendant 8 heures ;
- d'effets cardiaques : troubles de l'excitabilité chez le chat et le lapin exposés à une atmosphère saturée en benzène.

L'application de benzène sur la peau de cobaye et de lapin entraîne une irritation cutanée qui persiste plus de 72 heures. L'instillation oculaire de 0,10 mL de benzène induit une irritation de la cornée et de la conjonctive chez la souris, une irritation et une atteinte de la cornée

persistante chez le lapin. Des cataractes ont été décrites chez le rat après exposition à 50 ppm pendant plus de 600 heures. Aucune donnée n'est disponible sur la sensibilisation.

Toxicité chronique [1]

Le principal organe cible du benzène est le système hématopoïétique et il provoque chez l'animal une diminution des taux de globules blancs, de globules rouges et de nombreuses cellules souches.

Les effets critiques après administration répétée de benzène se manifestent sur le système hématopoïétique, quelle que soit la voie d'administration.

Par inhalation chez la souris, des effets hématologiques sont observés à partir de 10 ppm. Le benzène induit une diminution des différentes cellules sanguines (globules blancs, globules rouges, plaquettes) ainsi qu'une diminution des cellules souches de la moelle osseuse, à différents stades de leur différenciation. Des effets sur la fonction immunitaire sont notés à partir de 30 ppm (diminution de la capacité de prolifération des lymphocytes en réponse à un mitogène, diminution de la production d'anticorps et retard dans la réponse des macrophages et cellules T à une infection bactérienne). Une dépression de l'activité neurocomportementale accompagnée d'une diminution de l'activité acétylcholinestérase dans le cerveau et le sang ont également été relevées chez les souris exposées à 12,52 ppm de benzène, 2 h/j pendant 30 jours.

Par inhalation chez le rat, une diminution des globules blancs et des lymphocytes est notée à partir de 300 ppm, 6 h/j, 5 jours par semaine, pendant 90 jours. L'inhalation de benzène pendant 4 semaines ne modifie pas les fonctions immunitaires jusqu'à 200 ppm chez le rat.

Par voie orale chez la souris, le même type d'effets hématologiques est observé (leucopénie, diminution du taux de lymphocytes dose-dépendante à partir de 25 mg/kg/j, 5 j/semaine pendant 103 semaines). Des études de 4 semaines dans l'eau de boisson montrent également des effets neuromodulateurs : le benzène induit une stimulation de l'activité hypothalamique-hypophysaire-adrénocorticale (augmentation de la norépinéphrine dans l'hypothalamus et de l'ACTH/cortisol dans le sang) à partir de 8 mg/kg/j et produit une augmentation des concentrations en dopamine, indoléamine sérotonine et en certaines catécholamines dans différentes parties du cerveau à partir de 31 mg/L.

Par voie orale chez le rat, le benzène induit une leucopénie ainsi qu'une diminution du taux de lymphocytes à partir de 200 mg/kg et 50 mg/kg chez les mâles exposés respectivement pendant 17 et 103 semaines, et à partir de 25 mg/kg chez les femelles. Une diminution des cellules lymphatiques dans la rate est également observée.

Effets mutagènes [1, 9]

Le benzène est génotoxique et il induit des aberrations chromosomiques et des micronoyaux in vivo chez l'animal. Les effets sont établis sur les cellules somatiques et sur les cellules germinales.

Une des particularités du benzène est que la plupart des résultats des tests *in vitro* sont négatifs : il n'exerce pas d'action mutagène directe sur les bactéries et des résultats variables sont obtenus sur les cellules de mammifères.

Cependant, *in vivo*, de nombreuses études indiquent clairement que le benzène induit des aberrations chromosomiques et des micronoyaux sur moelle osseuse chez l'animal. Par voie orale, le test du micronoyau est positif chez la souris à partir de 25 mg/kg après exposition unique ou répétée (4 mois) [10-11]. Par voie inhalatoire, des aberrations chromosomiques sont observées à partir de 10 ppm pendant 2 semaines chez le rat [12] ainsi que des micronoyaux après une exposition unique à 10 ppm chez la souris. L'induction de mutations a également été mise en évidence chez la souris dans les tissus de poumon et de rate mais pas dans le foie (mutation du gène de bactériophage *lacI* chez la souris transgénique) [13]. Il est également constaté que des aberrations chromosomiques se produisent dans les cellules germinales chez la souris, à des doses similaires à celles induisant des effets sur les cellules somatiques [14].

Enfin, une étude par voie intrapéritonéale indique que le benzène a le potentiel d'induire des effets mutagènes à travers le placenta chez la souris.

Effets cancérigènes [1, 3]

Des études par voies orale et inhalatoire montrent que le benzène est cancérigène chez l'animal. Les organes cibles sont le système hématopoïétique et différents tissus d'origine épithéliale, indiquant que le benzène est un cancérigène systémique.

La cancérigénicité a été examinée dans différentes études par voie orale et inhalatoire chez le rat et la souris. Les organes cibles semblent identiques quelles que soient les voies d'exposition.

Sur le plan hématologique, l'apparition de lymphomes est observée chez des souris exposées au benzène par inhalation (à partir de 300 ppm, 6 h/j, 5 j/semaine pendant toute la vie) et par voie orale (à partir de 25 mg/kg, 5 j/semaine pendant 103 semaines). En revanche, le rôle du benzène dans la survenue de leucémies et de myélomes n'est pas démontré chez l'animal. Les tumeurs de la glande de Zymbal sont les plus fréquemment retrouvées lors de l'administration orale chez le rat et la souris. Des cancers de la cavité buccale sont également observés chez le rat par voie orale à partir de 250 mg/kg. L'irritation locale pourrait être un facteur déclenchant. On observe également des tumeurs pulmonaires, de la glande de Harder (glande lacrymale présente chez certains animaux), de la glande préputiale, des glandes mammaires et des ovaires chez la souris, des tumeurs de la cavité nasale et de la peau chez le rat et, dans les deux espèces, des tumeurs hépatiques et du préestomac.

Effets sur la reproduction [1, 17]

Les données animales montrent des dommages testiculaires mais ne permettent pas de conclure avec certitude sur un danger pour la fertilité et le benzène ne semble pas toxique pour le développement.

L'exposition de rats, cobayes et lapins mâles à une concentration atmosphérique de 80 ppm, 7 h/j, 5 j/semaine pendant 8 à 10 mois, provoque des lésions testiculaires. Chez la souris exposée à 300 ppm, 6 h/j, 5 j/semaine pendant 90 jours, on constate une atrophie et une dégénérescence des testicules, une diminution du nombre des spermatozoïdes et une augmentation du pourcentage de formes anormales. Dans une expérience menée chez le rat femelle exposé à une concentration atmosphérique de

10 ppm pendant 4 mois (temps d'exposition quotidien non précisé), il a été noté une diminution de la durée du cycle menstruel et une augmentation de la durée de la menstruation.

On ne dispose que de peu d'informations en ce qui concerne l'action du benzène sur la fertilité : un test de dominance létale est négatif chez le rat mâle après une injection intrapéritonéale de 0,5 mL/kg ; chez le rat femelle, l'exposition à 10 ppm pendant 4 mois (durée d'exposition quotidienne non précisée) ne semble pas avoir d'effet sur la fertilité.

Les études concernant les effets du benzène sur la gestation sont plus nombreuses. Le transfert placentaire est probablement important en raison du faible poids moléculaire et de la grande liposolubilité de la molécule. Chez la souris et le lapin, aucun effet embryofœtal ni tératogène n'a été relevé, quelle que soit la voie d'administration, même aux doses de toxicité maternelle. Chez le rat, une fœtotoxicité s'exprime à fortes doses par une diminution du poids fœtal, des anomalies squelettiques et un retard d'ossification. Elle semble liée à la toxicité maternelle.

TOXICITÉ SUR L'HOMME

Toxicité aiguë [3, 15, 19]

Le benzène partage la toxicité aiguë de tous les solvants hydrocarbonés. L'ingestion provoque : des troubles digestifs (douleurs abdominales, nausées, vomissements), des troubles neurologiques (troubles de conscience, ivresse puis somnolence pouvant aller jusqu'au coma, convulsions à très hautes doses) et une pneumopathie d'inhalation (due à l'inondation des voies respiratoires par le produit et aggravée par les vomissements éventuels).

Lors d'intoxications par inhalation, les mêmes symptômes neurologiques apparaissent pour des concentrations variables selon les individus ; les chiffres suivants sont donnés à titre indicatif : pas d'effet à 25 ppm, céphalées et asthénie de 50 à 100 ppm, symptômes plus accentués à 500 ppm, tolérance seulement pendant 30 à 60 minutes à 3 000 ppm, mort en 5 à 15 minutes à 20 000 ppm. Des convulsions sont observées aux plus hautes doses.

En application cutanée, le benzène est irritant. La projection oculaire de solutions de benzène entraîne une sensation modérée de brûlure mais seulement des lésions peu importantes et transitoires des cellules épithéliales.

Toxicité chronique

Toxicité non hématologique [7, 16, 17]

L'inhalation de benzène provoque des troubles neuropsychiques communs à ceux observés avec les autres solvants et regroupés sous le terme « syndrome psycho-organique » : irritabilité, diminution des capacités d'attention et de mémorisation, syndrome dépressif, troubles du sommeil... Des troubles digestifs, tels que nausées, vomissements, épigastralgies, peuvent être observés. Par contact cutané prolongé, le benzène entraîne des irritations locales.

Aucune étude n'a prouvé la responsabilité du benzène dans la genèse des cancers autres que ceux du système hématopoïétique et lymphopoïétique.

Troubles hématologiques non malins [16, 19, 20]

Le rôle du benzène dans la survenue d'hémopathies non

malignes est prouvé par de nombreuses études individuelles et épidémiologiques. D'après les résultats de ces dernières, le seuil de toxicité semble pouvoir être fixé, pour des groupes, à 10 ppm ; toutefois cette valeur n'exclut pas la possibilité de survenue d'anomalie pour des expositions plus faibles.

La thrombopénie est le signe le plus précoce et le plus fréquent de l'intoxication. Une leucopénie ou parfois une hyperleucocytose, une anémie ou, beaucoup plus rarement, une polyglobulie peuvent également être notées. La difficulté d'interprétation des anomalies modérées (liée à la variabilité intra-individuelle, inter-individuelle et raciale des paramètres de la numération formule sanguine et à la difficulté d'en définir la normalité) justifie néanmoins une certaine prudence. Les anomalies évoluent dans la grande majorité des cas vers la régression à l'arrêt de l'exposition : elles ne seraient que très rarement le prélude à une hémopathie plus sévère.

L'aplasie médullaire benzénique est devenue exceptionnelle en France depuis l'application des mesures de prévention prévues par la réglementation. Le délai d'apparition de la maladie par rapport au début de l'exposition varie de quelques mois à plusieurs dizaines d'années. D'après certains, une première atteinte sanguine par le benzène favoriserait la survenue d'une aplasie médullaire après réexposition. Cette aplasie, précédée pendant plus ou moins longtemps d'une hypoplasie, peut débiter sur une seule lignée (plaquettaire ou blanche) avant de se généraliser. Le médullogramme est typiquement pauvre ; mais parfois il est initialement normal ou riche : hyperplasie granuleuse et mégacaryocytaire, augmentation des éléments jeunes et immatures. En cas de guérison, l'évolution peut se faire vers une leucémie dans un délai variable (de plusieurs années souvent).

Hémopathies malignes et lymphopathies [3, 16, 17, 21]

Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) considère qu'il existe des indices suffisants de cancérogénicité chez l'homme (le benzène figure dans le groupe 1). L'Union européenne a également classé le benzène cancérigène chez l'homme.

De très nombreux rapports de cas et plusieurs études épidémiologiques de cohortes attestent le pouvoir leucémogène du benzène pour des expositions extrêmement variables (< 1 ppm à > 100 ppm) ; le benzène n'est pas toujours l'unique polluant des postes de travail concernés.

D'après certains, une leucémie benzénique serait toujours précédée de troubles non malins ; plusieurs cas de leucémies après guérison d'épisodes antérieurs d'anomalies sanguines induites par le benzène ont été décrits. Le type myélocytaire est le plus fréquent. On a mis en évidence une relation dose-effet entre l'importance de l'exposition en ppm/mois et l'incidence des leucémies ; par contre, aucun lien n'a été trouvé entre l'apparition de leucémies et l'importance des pics maximum d'exposition (envisagés indépendamment de l'exposition cumulée), l'âge à la première exposition au benzène, la durée d'exposition et le délai écoulé entre le début de l'exposition et la survenue de la maladie. Plusieurs problèmes demeurent cependant non résolus : en effet, différentes observations suggèrent la responsabilité du benzène dans d'autres types de leucémies : leucémies lymphoïdes chroniques, leucémies aiguës lymphoïdes, leucémies myéloïdes chroniques, leucémies aiguës myéloïdes non myélocytaires. Il persiste

toutefois des incertitudes ; l'incidence des leucémies benzéniques diminue en raison de la baisse des concentrations atmosphériques en milieu professionnel et du nombre d'exposés ; aucune étude épidémiologique ne pourra donc mettre en évidence avec une puissance suffisante ces effets potentiels. Par ailleurs, la forme de la relation dose-effet et une dose seuil éventuelle ne peuvent être définies, faute d'étude avec métrologie correcte.

D'après une étude épidémiologique réalisée en Chine, des travailleurs exposés pendant 10 ans à des colles contenant du benzène avaient un risque plus élevé (4,2 ; 1,1-15,9) de développer un lymphome non hodgkinien [12].

Effets mutagènes [16 à 18]

Les études conduites chez des sujets modérément exposés sont le plus souvent négatives ; on n'a pas détecté d'augmentation des lésions chromosomiques pour des concentrations atmosphériques inférieures à 15 ppm. Cependant, les résultats de ces enquêtes sont souvent difficilement interprétables en raison de la fréquence des poly-expositions à des toxiques potentiellement mutagènes, de la faiblesse des effectifs et des insuffisances de la métrologie.

Lors d'expositions professionnelles plus importantes, des aberrations chromosomiques lymphocytaires ou des instabilités chromosomiques sont presque constantes ; ces anomalies peuvent persister plusieurs années après l'exposition, la fréquence des lésions chromosomiques n'a pas été relevée (les données métrologiques sont parfois incomplètes).

En conclusion, aucune relation ne peut être actuellement établie entre les types de lésions chromosomiques observées *in vitro* et les effets sur la santé, ni même entre l'existence de lésions chromosomiques et la survenue ultérieure éventuelle d'un état pathologique.

Effets sur la reproduction

Dans une étude sur un nombre restreint de femmes exposées à un mélange de benzène, toluène et xylènes à des concentrations atmosphériques moyennes en benzène de 8,8 ppm (0,90-876,47), des modifications des taux de FSH et de métabolites estrogéniques suggèrent une possible action de ces solvants sur l'axe hypothalamo-hypophysaire [23].

Chez la femme, des troubles menstruels, surtout hémorragiques, sont rapportés par plusieurs publications mais on ne sait pas s'ils sont indépendants de la pathologie hématologique, et la méthodologie de ces études n'est pas toujours précisée. Dans une étude, l'incidence des troubles menstruels est liée à la durée d'exposition [18, 24].

Les résultats de plusieurs études suggèrent une possible altération du sperme chez des sujets exposés à des mélanges de solvants hydrocarbonés dont le benzène. La responsabilité de chaque solvant ne peut être individualisée [27, 28].

Lors de la grossesse, le transfert placentaire est prouvé : la concentration en benzène au sang du cordon chez le nouveau-né est au moins égale à celle de la mère exposée au produit. Aucun élément ne permet de conclure à une tératogénicité ou à une foetotoxicité.

Quelques études suggèrent une fréquence accrue des avortements chez les femmes exposées au benzène ; l'ex-

position fréquente à des risques professionnels variés et des problèmes méthodologiques rendent l'interprétation de ces enquêtes souvent difficile [18, 25]. Dans une étude de cohorte, il n'a pas été mis en évidence de liaison entre l'exposition professionnelle du père au benzène et un risque d'avortement spontané [26].

RÉGLEMENTATION

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 3^e trimestre 2011.

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 CMR : cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction)

- Articles R. 4412-59 à R. 4412-93 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.
- 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.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).

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 1999/38/CE du Conseil du 29 avril 1999 (*JOCE* du 1^{er} juin 1999).

5. Maladies à 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 4, 4 bis 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. Surveillance médicale post-professionnelle

- Article D. 461-25 du Code de la sécurité sociale et arrêté

du 28 février 1995 (JO du 22 mars 1995) fixant le modèle type d'attestation d'exposition et les modalités d'examen.

9. Classification et étiquetage

a) *substance* benzène *pure* :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (L 353, JOUE du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du benzène harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE) figurent dans l'annexe VI du règlement CLP.

La classification est :

– selon le règlement (CE) n° 1272/2008

Liquides inflammables, catégorie 2 ; H 225

Cancérogénicité, catégorie 1A ; H 350

Mutagénicité sur les cellules germinales, catégorie 1B ; H 340

Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition répétée, catégorie 1 – STOT RE 1 ; H 372

Danger par aspiration, catégorie 1 ; H 304

Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2 ; H 319

Corrosion/irritation cutanée, catégorie 2 ; H 315.

– selon la directive 67/548/CEE

Facilement inflammable ; R 11

Cancérogène, catégorie 1 ; R 45

Mutagène, catégorie 2 ; R 46

Toxique ; R 48/23/24/25

Nocif ; R 65

Irritant ; R 36/38.

Se reporter aux étiquettes au début de la fiche toxicologique.

b) *mélanges* (préparations) contenant du benzène :

– Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE

ou

– Règlement (CE) n° 1272/2008.

10. Travaux interdits

– Femmes enceintes ou allaitant : art. D. 4152-10 du Code du travail.

– Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : art. D. 4153-27 du Code du travail.

11. Limitation d'emploi

– Voir § Interdiction/Limitation de mise sur le marché et d'emploi.

12. 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.

INTERDICTION/LIMITATION DE MISE SUR LE MARCHÉ ET D'EMPLOI

– Décret n° 87-729 du 28 août 1987 : interdiction de mettre à la disposition du public des dissolutions de caoutchouc et des colles à boyaux renfermant plus de 0,2 % en poids de benzène.

– Arrêté du 7 août 1997 (JO du 17 août 1997) : interdiction de mise sur le marché ou d'importation à destination du

public du benzène et des préparations en renfermant 0,1 % ou plus.

– Article R. 4412-162 du Code du travail : interdiction d'employer des dissolvants ou diluants renfermant plus de 0,1 % en poids de benzène (sauf lorsqu'ils sont utilisés en vase clos).

– Règlement (UE) n° 552/2009 de la Commission du 22 juin 2009 modifiant l'annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) relative aux restrictions applicables à certaines substances dangereuses (point 5 : benzène).

PROTECTION DE LA POPULATION

– Article L. 5132-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :

• détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;

• étiquetage (cf. 9) ;

• cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

– **Limitation d'emploi** : voir § interdiction/limitation de mise sur le marché et d'emploi.

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, emploi ou stockage.

– n° 1433 : liquides inflammables, installations de mélange ou d'emploi.

– n° 1434 : liquides inflammables, installations de remplissage ou de distribution.

TRANSPORT

Se reporter aux règlements suivants.

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

– ADR, RID, ADN : benzène

N° ONU : 1114

Classe : 3

Groupe d'emballage : II

2. Transport par air

– IATA

3. Transport par mer

– IMDG

RECOMMANDATIONS

En raison de la toxicité du benzène et, notamment, de ses propriétés cancérogènes, des mesures sévères de prévention s'imposent et des exigences particulières sont à respecter lors de son stockage et de sa manipulation.

Au préalable, l'employeur doit étudier la possibilité de remplacer le benzène par une autre substance moins dangereuse pour la santé des travailleurs. Lorsque la substitution est techniquement impossible, il prendra les mesures nécessaires pour éviter ou, à défaut, réduire le plus possible l'exposition au benzène.

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker le benzène dans des locaux spéciaux, frais et bien ventilés, de préférence à l'extérieur, 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.

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

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

■ Fermer hermétiquement les récipients et les étiqueter correctement.

■ Les locaux seront balisés par une signalisation rappelant la nature du produit. Seul le personnel autorisé et informé pourra y pénétrer.

■ Équiper les locaux de détecteurs de fuite et de systèmes d'alarme.

■ Prévoir, à proximité immédiate des locaux, des équipements de protection individuelle et des appareils de protection respiratoire pour intervention d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le benzène.

En outre :

■ Instruire le personnel des dangers présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales feront l'objet d'exercices d'entraînement.

■ Limiter, au strict besoin de l'activité, le nombre de personnes susceptibles d'être exposées au benzène.

■ Limiter les quantités de benzène sur le lieu de travail.

■ Le benzène, les dissolvants ou diluants en renfermant plus de 0,1 % en poids ne doivent être utilisés qu'en appareil clos conformément à l'article R. 4412-162 du Code du travail.

■ Ne pas utiliser d'air ou d'oxygène comprimé pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit.

■ Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en benzène. Faire réaliser un contrôle technique annuel par un organisme accrédité afin de vérifier le respect de la valeur limite réglementaire de 1 ppm (3,25 mg/m³).

■ Empêcher 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, à caractère exceptionnel ou pour des interventions d'urgence.

■ Empêcher 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 (par exemple en alcool polyvinylique ; certaines matières telles que le caoutchouc naturel, le caoutchouc butyle, le caoutchouc nitrile, le néoprène sont à éviter [35]) et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

■ Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.

■ Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche, lavage soigneux des mains après manipulation et changement de vêtements après le travail, rangement séparé des vêtements de ville et des vêtements de travail. L'employeur assurera l'entretien et le lavage fréquent des vêtements de travail qui devront rester dans l'entreprise.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du benzène sans prendre les précautions d'usage [36].

■ 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.

Dans tous les cas, ne pas autoriser les travailleurs non indispensables et non protégés à rester dans la zone polluée.

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

■ 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 lors des examens périodiques

■ Les recommandations et les instructions techniques destinées aux médecins du travail assurant la surveillance médicale des salariés exposés au benzène, sont décrites

dans l'arrêté du 6 juin 1987 (pris en application du décret du 13 février 1986 abrogé en 2001 ; depuis, les nouvelles dispositions visant à limiter l'exposition à des agents cancérogènes introduisent également une nouvelle valeur limite réglementaire pour le benzène, cinq fois plus basse : 1 ppm soit 3,5 mg/m³).

■ L'arrêté précise la nature et la fréquence des examens cliniques et biologiques à l'embauchage et lors des examens périodiques. En outre, il donne des valeurs de référence et l'interprétation des résultats pour les examens hématologiques ainsi que les contre-indications et les causes d'inaptitude aux postes de travail exposant au benzène.

Surveillance biologique de l'exposition [22]

Les dosages urinaires de l'acide trans, trans-muconique (t,t-MA) et de l'acide S-phénylmercapturique (S-PMA) en fin de poste de travail sont à privilégier, bien corrélés à l'exposition au benzène du jour même. Le S-PMA urinaire est un paramètre plus spécifique et plus sensible (permettant d'apprécier des expositions de l'ordre de 1 % de la VLEP-8h) que le t,t-MA urinaire (très utile pour des expositions de l'ordre de 10 % de la VLEP-8h mais soumis à de larges variations individuelles liées en partie à un facteur de confusion l'acide sorbique, conservateur de produits cosmétiques et pharmaceutiques, additif alimentaire).

L'ACGIH a établi des valeurs de référence pour la population professionnellement exposée (BEI) pour l'acide trans, trans-muconique urinaire à 500 µg/g. créatinine en fin de poste et pour l'acide S-phénylmercapturique urinaire à 25 µg/g. créatinine en fin de poste.

Il existe une valeur guide française pour l'acide trans,

trans-muconique urinaire en fin de poste mais cette valeur n'a pas été revue depuis 1997 (alors que la VLEP- 8h a été divisée par 5).

En cas d'accident

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

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau ou au sérum physiologique 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 ; on pourra faire absorber du charbon médical activé si le sujet est parfaitement conscient.

■ Dans les deux cas, placer la victime en position latérale de sécurité si elle est inconsciente ; en cas d'arrêt respiratoire, commencer la respiration assistée ; même si l'état initial est satisfaisant, transférer en milieu hospitalier, si nécessaire par ambulance médicalisée, où pourront être entrepris une aspiration gastrique éventuelle, une surveillance de l'état de conscience, des fonctions cardiovasculaires, pulmonaires et hépato-rénales, ainsi qu'un traitement symptomatique en milieu de soins intensifs si besoin est.

BIBLIOGRAPHIE

1. Benzène. European Union Risk Assessment Report. European Chemicals Bureau, draft; 2003. (esis.jrc.ec.europa.eu).
2. Kirk-Othmer – Encyclopedia of chemical technology, 4th ed., vol. 4. New York: John Wiley and sons; 1992: 73-99.
3. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. Lyon: International agency for research on cancer; 1982, vol. 29: 93-127; 1987, suppl. 7: 120-122.
4. Benzène. In: Base de données HSDB. NLM, 2004 (toxnet.nlm.nih.gov).
5. Henderson RF – Aromatic hydrocarbons – benzene and other alkylbenzene. Patty's toxicology, 5th ed., vol. 4. Eula Bingham, Barbara Cochrane, Charles H. Powell. New York: John Wiley and sons; 2001: 231-260.
6. Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. ACGIH; 2001. Benzene 24 p.; également TLVs and BEIs, ACGIH; 2003.
7. Valentine J-L, Lee S-S, Seaton M-J et al. – Reduction of benzene metabolism and toxicity in mice that lack CYP2E1 expression. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1996; 141: 205-213.
8. Schlosser P-M, Kenyon E-M, Seaton M-J et al. – Determinants of benzene metabolism and disposition. *CIIT Activities*; 1995; 15 (6): 1-9.
9. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 1997. Toxicological profile for benzene. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. (www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html).
10. Au W-W, Cantelli-Forti G, Hrelia P et al. – Cytogenetic assays in genotoxic studies: Somatic cell effects of benzene and germinal cell effects of dibromochloropropane. *Teratog Carcin Mutag*, 1990; 10: 125-134.
11. Macgregor J-T, Wehr C-M, Henika P-R et al. – The in vivo erythrocyte micronucleus test: Measurement at steady state increases assay efficiency and permits integration with toxicity studies. *Fundamental Applied Toxicology*, 1990; 14: 513-522.
12. Fujie K, Ito Y, Maea S – Acute cytogenetic effect of benzene on rat bone marrow cells in vivo and the effect of inducers or inhibitors of drug-metabolizing enzymes. *Mutation Research*, 1992; 298: 81-90.
13. Mullin A-H, Rando R, Esmundo F et al. – Inhalation of benzene leads to an increase in the mutant frequencies of a lacI transgene in lung and spleen tissues of mice. *Mutation Research*, 1995; 327: 121-129.
14. Ciranni R, Barale R, Adler I-D – Dose-related clastogenic effects induced by benzene in bone marrow cells and in differentiating spermatogonia of Swiss CD1 mice. *Mutagenesis*, 1991; 6 (5): 417-421.
15. Grant M – Toxicology of the eye, 3th ed. Springfield: Charles C. Thomas; 1986: 140-141.
16. Wright A-P et al. – Une revue de littérature récente sur la toxicologie du benzène. Bruxelles: European Chemical Industry Ecotoxicology & Toxicology Centre, rapport technique n° 16, décembre 1964 (traduction française réalisée par Chimie et Ecologie, Paris, juin 1987).
17. Truhaut R – Compte rendu et résolutions finales du « Workshop » international sur la toxicologie du benzène. *Arch. Mal. Prof.*, 1977; 38: 967-968.
18. Barlow S-M, Sullivan F-M – Reproductive hazards of industrial chemicals. Londres: Academic Press; 1982: 83-103.
19. Garnier R – Hydrocarbures aromatiques. In: Bismuth C et al. – Toxicologie clinique. Paris: Flammarion Médecine-sciences; 2000: 760-764.
20. Normand J-C, Bergeret A, Prost G – Benzène. Paris: Encyclopédie médico-chirurgicale, Toxicologie, Pathologie professionnelle, 16046-B-10; 1997: 7 p.
21. Wong O – An industry wide mortality study of chemical workers occupationally exposed to benzene. T-General restes. II-Dose response analyses. *British Journal of industrial medicine*, 1987; 44: 365-381 et 382-395.
22. Benzène. In: BIOTOX. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. Inventaire des dosages biologiques disponibles pour la surveillance des sujets exposés à des produits chimiques. INRS, 2010 (www.inrs.fr/biotox).
23. Chen H, Wang X et Xu L – Effects of exposure to low-level benzene and its analogues on reproductive hormone secretion in female workers. *Chin. J. Prev. Med.*, 2001; 35, 2: 83-86.
24. Huang X-Y et al. – Influence on benzene and toluene to reproductive function of female workers in leathershoe-making industry. *Chin. J. Prev. Med.*, 1991; 25 (2): 89-91.
25. Xu X et al. – Association of petrochemical exposure with spontaneous abortion. *Occupational and Environmental Medicine*, 1998; 55: 31 et suivantes.
26. Stucker I et al. – Occupational paternal exposure to benzene and risk of spontaneous abortion. *Occupational and Environmental Medicine*, 1994; 51: 475-478.
27. Kawas G et al. – Male reproductive effects of solvent and fuel exposure during aircraft maintenance. *Reproductive Toxicology*, 1999; 13, 3: 155-166.
28. De Celis R et al. – Semen quality of workers occupationally exposed to hydrocarbons. *Fertility and sterility*, 2000; 73 (2): 221-228.
29. 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, 2004 (en cours de révision).
30. Hydrocarbures aromatiques. Fiche 012. In: MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2009 (www.inrs.fr/metropol/).
31. Mélange de vapeurs d'hydrocarbures en C6 à C12. Fiche 055. In: MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2009 (www.inrs.fr/metropol/).
32. Hydrocarbons, aromatic. Method 1501. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed. NIOSH, 2003 (www.cdc.gov/niosh/nmam).
33. Prélèvement passif sur badge Gabie®. Fiche C. In: MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2007 (en cours de révision) (www.inrs.fr/metropol/).
34. MDHS 80. Volatile organic compounds in air - Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography. HSE, 1995 (www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/).
35. Forsberg K, Mansdorf SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th ed. Hoboken: John Wiley and Sons; 2007: 203 p.
36. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAMTS R 435. Paris: INRS; 2008.

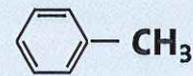


FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 74

Toluène

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


 C_7H_8

Numéro CAS
108-88-3

Numéro CE (EINECS)
203-625-9

Numéro Index
601-021-00-3

Synonyme
Méthylbenzène

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.

Depuis le 1^{er} décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».



TOLUÈNE

DANGER

H 225 – Liquide et vapeurs très inflammables.

H 361d – Susceptible de nuire au fœtus.

H 304 – Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.

H 373 – Risque présumé d'effets graves pour les organes.

H 315 – Provoque une irritation cutanée.

H 336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges.

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

203-625-9

Selon le règlement CLP.



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.

Selon la directive 67/548/CEE.

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 ²⁰)	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	1,2%
limite supérieure	7,1%

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

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 réglementaires contraignantes dans l'air des locaux de travail ont été établies en France pour le toluène (article R. 4412-149 du Code du travail).

PAYS	VLEP		Court terme (15 minutes au maximum)	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
France (VLEP réglementaire contraignante - 2012)	20	76,8	100	384
Union européenne	50	192	100	384
États-Unis (ACGIH - 2007)	20	75	-	-
Allemagne (valeur 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 [26, 27, 28, 32] ou en mélange avec du N,N-diméthylformamide [31] ou du méthanol et du dichlorométhane [30].

■ 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 [29, 33] ou en mélange avec du N,N-diméthylformamide [28].

■ 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 [34].

■ L'utilisation d'un appareil à réponse instantanée équipé d'un tube réactif colorimétrique, par exemple DRAEGER (Toluène 5/b, 50/a) ou GASTEC (Toluène 122 et 122L), est possible en première approche, mais n'assure toutefois ni la sélectivité ni la précision nécessaire à une comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle.

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 gastro-intestinal 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 gastro-intestinal 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 importantes. 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 nue)

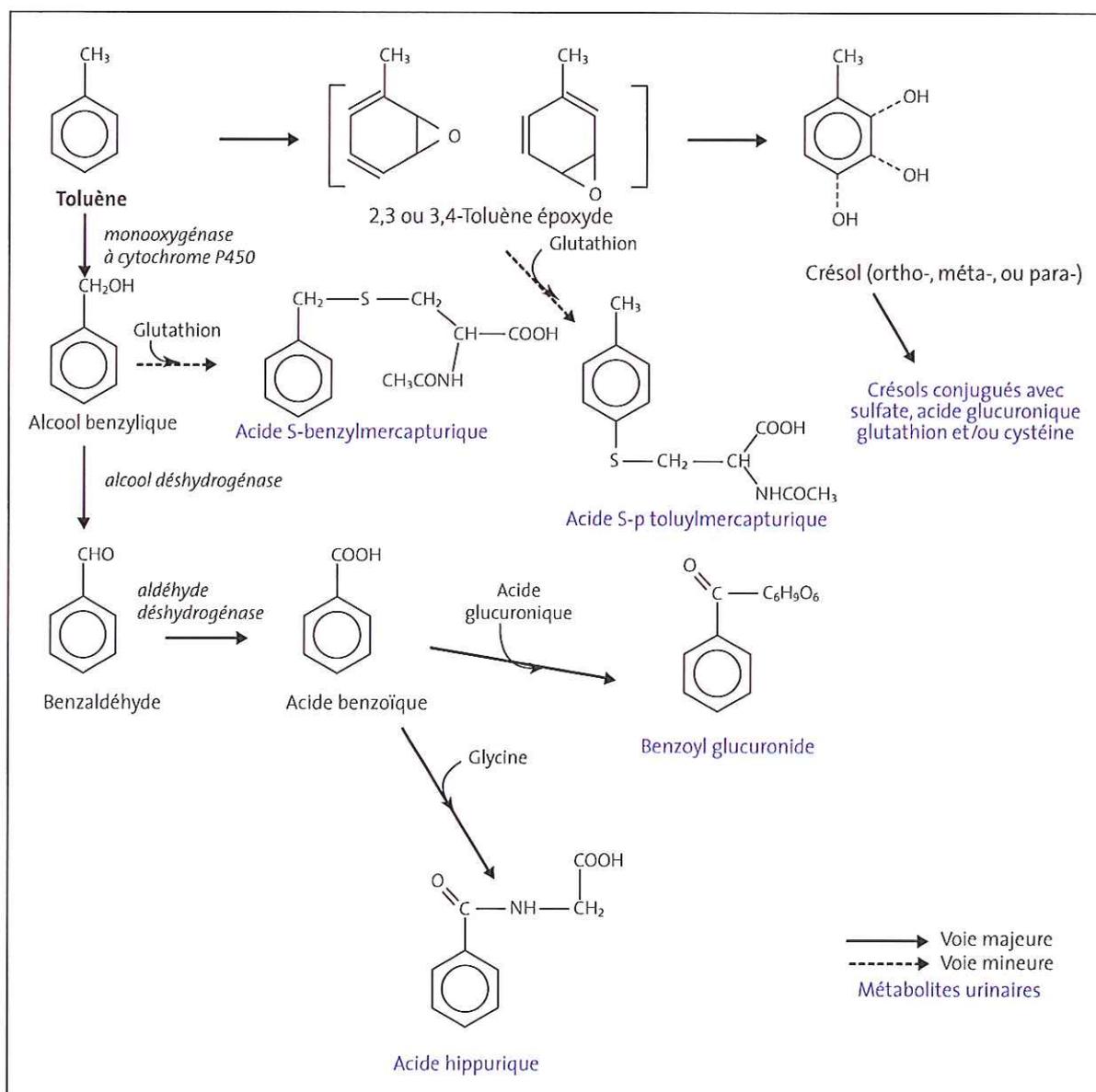


Fig. 1. Métabolisme du toluène chez l'homme et l'animal (d'après [3, 4])

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 sécrété 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 4^e phase, de demi-vie de 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 %), benzylglucuronide (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]

Différents paramètres sont proposés pour évaluer l'exposition au toluène : dosage dans le sang du toluène ; dosage dans les urines du toluène, de l'ortho-crésol et de l'acide hippurique et dosage dans l'air expiré du toluène.

Pour confirmer l'exposition, on peut utiliser :

- le dosage du toluène sanguin en fin de semaine et début de poste, reflet de l'exposition de la semaine de travail, ainsi que le dosage du toluène urinaire en fin de poste, reflet de l'exposition du jour même ; ces deux paramètres sont spécifiques et sensibles ;
- le dosage de l'o-crésol urinaire, prélèvement réalisé en fin de poste et fin de semaine de travail, reflet de l'exposition de la semaine de travail.

Étant donné ses faibles sensibilité et spécificité, le dosage de l'acide hippurique est peu utile pour des expositions inférieures ou égales à 50 ppm.

Sont retenues comme BEI (Biological Exposure Index) de l'ACGIH : le toluène sanguin et urinaire et l'o-crésol urinaire. Voir Recommandations § II.

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 de 4 618 ppm/6 h et chez la souris de 19,9 à 27,9 mg/l/4 h (5 308-7 440 ppm/4 h) ou de 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 heures et persistent pendant 24 heures [9] ; 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).

Toxicité chronique, subchronique [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 neurotransmetteurs, 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 1 250 ppm, une augmentation du poids des reins et du foie et, à partir de 2 500 ppm, une augmentation du poids corporel, cérébral, cardiaque, pulmonaire et testiculaire, ainsi qu'une dyspnée et une ataxie. Dans le foie, le toluène (1 600 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 1 500 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 de 625 ppm pour une exposition de 6,5 h/j, 5 j/sem pendant 15 semaines ou de 300 ppm pendant 2 ans.

Par voie orale, le toluène induit, chez le rat et la souris, à des concentrations supérieures à 2 500 mg/kg/j, piloérection, larmolements 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 de 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 1 500 ppm, ou orales supérieures ou égales à 1 250 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 jours à 1 400 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. cerevisiae*, 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 cancérigènes [3, 6, 13 à 15]

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

Le toluène n'est pas cancérigène 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. Une étude montre qu'il est toxique pour le développement à des concentrations non toxiques pour les mères mais qu'il n'est pas tératogène in vivo ou dans les tests pratiqués in vitro.

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 1^{er} au 20^e jour de gestation et du 5^e au 21^e 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 7^e jour de gestation au 18^e 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 de 400 ppm (1 500 mg/m³) pour la souris [18].

Une toxicité maternelle (ataxie, hyperactivité, baisse de poids) est observée chez des rates gestantes exposées à 1 500 et 3 000 ppm (6 h/j, du 6^e au 15^e jour de gestation) ; une diminution du poids moyen des fœtus est rapportée pour ces mêmes concentrations [22]. Des diminutions des poids maternel et fœtal ont aussi été rapportées chez des rates exposées à 1 500 ppm (6 h/j, du 6^e au 20^e jour de gestation) [23].

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 ébrié 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 pul-

monaire 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 10 000 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 vertige, 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.

Une toxicité neurosensorielle a également été observée. Chang et al. (2006) ont recherché le risque de perte d'audition chez 58 ouvriers exposés au bruit et au toluène (concentration d'exposition comprise entre 33 et 160 ppm) et 58 ouvriers exposés au bruit seul. Ils avaient aussi un groupe de 58 témoins de la même entreprise. Le groupe exposé au bruit et au toluène (quel que soit le niveau d'exposition) présentait des pertes auditives, dans les basses fréquences, plus importantes comparées au groupe exposé au bruit seul [24].

Paramei et al. (2004) ont réalisé une méta-analyse reprenant diverses études qui avaient évalué la discrimination des couleurs grâce à l'utilisation du test Lanthony D-15. Les auteurs ont confirmé l'augmentation de l'indice de confusion des couleurs retrouvé dans la majorité des études analysées. Toutefois, compte tenu de la grande dispersion des résultats, en partie due aux facteurs de confusion, il n'a pas été possible d'affirmer le rôle du solvant dans ces anomalies. Dans ces études, les expositions moyennes étaient généralement comprises entre 20 et 40 ppm, la durée d'exposition entre 6 et 18 ans [25].

Il n'existe pas d'étude épidémiologique établissant une neurotoxicité périphérique du toluène employé seul.

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 responsa-

bilité 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 acide.

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 circulant 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 cancérigènes

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 résolutive sont également notées dans le même contexte.

Dans ces cas, néanmoins, la seule responsabilité du toluène ne peut être affirmée.

RÉGLEMENTATION

Rappel: La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2^e trimestre 2012.

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 (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 (Décret n°2012-746 du 9 mai 2012 – *JO* du 10 mai 2012).
- Directive 2006/1/CE de la Commission du 7 février 2006 (*JOCE* du 9 février 2006).

5. Maladies à 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 (toluène) et 84 (solvants).

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

L'étiquette doit être conforme au règlement CLP à compter du 1^{er} décembre 2010 pour les substances et du 1^{er} juin 2015 pour les mélanges.

a) **substance** toluène :

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 toluène, harmonisés selon les deux systèmes (directive 67/548/CEE et règlement), figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :

– selon le règlement (CE) n° 1272/2008

Liquides inflammables, catégorie 2 ; H 225
Toxicité pour la reproduction, catégorie 2 ; H 361d
Danger par aspiration, catégorie 1 ; H 304
Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition répétée, catégorie 2 ; H 373
Irritation cutanée, catégorie 2 ; H 315
Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3 : Effets narcotiques ; H 336.

– selon la directive 67/548/CEE

Facilement inflammable ; R 11
Toxique pour la reproduction (développement), catégorie 3 ; R 63
Nocif ; R 48/20 – R 65
Irritant ; R 38
R 67.

Se reporter aux étiquettes au début de la fiche toxicologique.

b) **mélanges** (préparations) contenant du toluène :

– Règlement (CE) n° 1272/2008

ou

– Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (*JO* du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE.

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.

INTERDICTION/LIMITATION DE MISE SUR LE MARCHÉ ET D'EMPLOI

- Règlement (UE) n° 552/2009 de la Commission du 22 juin 2009 modifiant l'annexe XVII de règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) relative aux restrictions applicables à certaines substances dangereuses ; Point 48 toluène : ne peut être mis sur le marché, ni utilisé en tant que substance ou dans des mélanges à une concentration égale ou supérieure à 0,1 % en poids dans les adhésifs et dans les peintures par pulvérisation destinés à la vente au public.

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** : voir § Interdiction/Limitation de mise sur le marché et d'emploi.
À noter que la limitation de mise sur le marché et d'utilisation du toluène vis-à-vis du public, telle que définie plus haut, avait déjà été introduite par le décret n° 2007-33 du 8 janvier 2007 pris en application de la directive 2005/59/CE (= 28^e ATP de la directive 76/769/CEE), décret abrogé suite à l'entrée en vigueur du règlement REACH.

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, ADN : 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 pro-

duit, 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 (PVL), Viton®, Viton®/caoutchouc butyle, Barrier®, Silver Shield/4H®, Trelchem® HPS ou VPS, Tychem® CPF 3, F, BR/LV, Responder ou TK ; certaines matières telles que le caoutchouc naturel, les caoutchoucs butyle, néoprène ou nitrile, le polyéthylène et Tychem®SL (Saranex) sont déconseillées [36]) 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 [37].

■ 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 cutanéomuqueux 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 [35].

Surveillance biologique de l'exposition [20]

Le dosage du toluène urinaire en fin de poste est le paramètre le plus sensible, bien corrélé aux concentrations atmosphériques même à de faibles expositions (< 5 ppm). Le dosage du toluène sanguin en fin de semaine et début

de poste est bien corrélé à l'intensité de l'exposition de la semaine de travail. Pour ces deux paramètres, il faut se méfier d'une contamination du prélèvement.

Le dosage urinaire de l'o-crésol en fin de semaine et fin de poste de travail reflète l'exposition de la semaine de travail. Ce paramètre est le moins sensible dans la mesure où les corrélations avec les concentrations atmosphériques inférieures à 10 ppm ne sont pas très bonnes.

L'ACGIH a établi des valeurs de référence pour la population professionnellement exposée (BEI) pour l'o-crésol urinaire en fin de poste à 0,3 mg/g créatinine, pour le toluène sanguin avant le dernier poste de la semaine à 0,02 mg/L, et pour le toluène urinaire en fin de poste à 0,03 mg/L.

Il existe des valeurs guides françaises pour ces paramètres : o-crésol et acide hippurique urinaires et toluène sanguin et urinaire, mais ces valeurs n'ont pas été revues depuis 1997. Des propositions de valeurs limites biologiques ont été publiées par l'ANSES [21].

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 hépatorénales, ainsi qu'un traitement symptomatique en milieu de soins intensifs, peuvent s'avérer nécessaires.

BIBLIOGRAPHIE

1. Toluene – European Union Risk Assessment Report. Vol 30. European Chemical Bureau, 2003 (esis.jrc.ec.europa.eu/orats).
2. Kirk Othmer – Encyclopedia of chemical technology. 5th edition. Vol. 25. New York : John Wiley and Sons ; 2007 : 350-389.
3. Toxicological Profile for Toluene - tp56. ATSDR, 2000 (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp).
4. Chemical summary for toluene prepared by Office of Pollution Prevention and Toxics. US : Environmental Protection Agency (EPA) ; 1994. (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. (www.cdc.gov/niosh/73-11023.html).
6. Toxicity summary for toluene. Toxicity profiles, Risk Assessment Information System ; 1994. (risk.lsd.ornl.gov/tox/rap_toxp.shtml).
7. IRIS summary for toluene. EPA, 2001. (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 : 829-864 (monographs.iarc.fr).
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. (ntp-server.niehs.nih.gov/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. 4^e éd. Paris: Masson; 1999.
20. Toluène. In : BIOTOX. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. Inventaire des dosages biologiques disponibles pour la surveillance des sujets exposés à des produits chimiques. INRS, 2010 (www.inrs.fr/bio-tox).
21. Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Évaluation des indicateurs biologiques d'exposition au toluène et fixation de valeurs limites biologiques ou de valeurs biologiques de référence. Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective, mai 2011 (www.anses.fr).
22. Roberts LG et al. – Developmental and reproductive toxicity evaluation of toluene vapor in the rat II. Developmental toxicity. *Reprod. Toxicol.* 2007; 23 (4) : 521-531.
23. Saillenfait AM et al. – Developmental toxic effects of ethylbenzene or toluene alone and in combination with butyl acetate in rats after inhalation exposure. *Journal of Applied Toxicology*. 2007; 27 : 32-42.
24. Chang SJ, Chen CJ, Lien CH, Sung FC – Hearing loss in workers exposed to toluene and noise. *Environ Health Perspect.* 2006, 114(8) : 1283-1286.
25. Paramei GV, Meyer-Baron M, Seeber A – Impairments of colour vision induced by organic solvents : a meta-analysis study. *Neurotoxicology*. 2004; 25(5): 803-816.
26. Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Norme NF X 43-267. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; 2011 : 49 p.
27. Hydrocarbures aromatiques. Fiche 012. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2009 (www.inrs.fr/metropol/).
28. Mélange de vapeurs d'hydrocarbures en C6 à C12. Fiche 055. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2009 (www.inrs.fr/metropol/).
29. Prélèvement passif sur badge Gabie®. Fiche C. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2007 (www.inrs.fr/metropol/).
30. BIA 7732-Kohlenwasserstoffe, aromatisch. BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Erich Schmidt Verlag (2005).
31. Toluene. Method 111. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 1988 (www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html).
32. Hydrocarbons, aromatic. Method 1501. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 2003 (www.cdc.gov/niosh/nmam).
33. Toluene (diffusive sampler). Method 4000. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 1994 (www.cdc.gov/niosh/nmam).
34. Benzène, Toluène Xylène sur tubes à désorption thermique. Fiche 101 à paraître. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, (www.inrs.fr/metropol/).
35. Toluène. DEM 60. In : DEMETER. Documents pour l'évaluation médicale des produits toxiques vis-à-vis de la reproduction. INRS, 2010.
36. Forsberg K, Mansdorf SZ – Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th edition. Hoboken : John Wiley and Sons ; 2001 : 1223 p.
37. Cuves et réservoirs – Recommandations CNAMTS R 435 ; 2008.



**ANNEXE 3 : EXEMPLE DE MANIFESTE DES MARCHANDISES DANGEREUSES
IMPORTEES**

MANIFESTE DE MARCHANDISES DANGEREUSES

Navire / Ship : MSC ALEXA
Date d'arrivée / Arrival date : 04/01/2013N°OMI / IMO No. : 9129873
Agent / Agent : MEDHI ARRAHMANERéférence / Reference : MSC/009111251IR
N° voyage / Travel No. :

Port de chargement Port of loading	Port de déchargement Port of discharge	Désignation officielle de transport Dangerous goods official name													
N° conteneur Container No.	Terminal Terminal	Classe Class	N°Onu UNO No.	Risque sub. Sub. risk	Pt éclair Flashpoint	Pol. mar. Marine pollutant	Type cont. Cont. type	Quant. type colis int. Nb int. packages	Quant. type colis ext. Nb ext. packages	Gp. emb. Pack. Grp.	FS FS	Posit. Location	Masse brute (kg) Gross mass (kg)	Masse nette (kg) Net mass (kg)	Masse nette explo. (kg) Net explosive mass (kg)
BGBOJ MSCU774573/2	FIHEL	9	3359					0	100		F-A, S	220206	23 620.00	0.00	
FUMIGATED CARGO TRANSPORT UNIT															
BGVAR MSCU867916/8	FRLEH	9	3359					0	690		F-A, S	300604	27 030.00	0.00	
FUMIGATED CARGO TRANSPORT UNIT															
TRALI MEDU896288/9	DEBRV	2.1	1950a					0	6255		F-D, S	460086	25 442.00	21 042.00	
AEROSOLS															
TRALI MSCU761828/1	NLRMT	2.1	1950a					0	2250		F-D, S	260406	27 430.00	23 030.00	
AEROSOLS															
TRALI TCLU291298/9	PTSIE	2.1	1950a					0	3223		F-D, S	050086	14 125.00	11 925.00	
AEROSOLS															
TRALI MSCU846593/1	RULED	6.1	2291					0	200 III		F-A, S	460016	10 823.00	5 190.00	
LEAD COMPOUND SOLUBLE N O S															
TRALI MSCU974104/2	RULED	6.1	2291					0	80 III		F-A, S	460082	26 109.00	2 076.00	
LEAD COMPOUND SOLUBLE N O S															
TRGEM HOYU231461/3	DEHAM	6.1	2078					0	1 II		F-A, S	130182	4 240.00	10.00	
TOLUENE DIISOCYANATE															
TRGEM HOYU231841/3	DEHAM	6.1	2078					0	1 II		F-A, S	150186	4 150.00	10.00	
TOLUENE DIISOCYANATE															
TRGEM HOYU231907/1	DEHAM	6.1	2078					0	1 II		F-A, S	150182	4 240.00	10.00	
TOLUENE DIISOCYANATE															
TRGEM HOYU241601/9	DEHAM	6.1	2078					0	1 II		F-A, S	130184	3 960.00	10.00	
TOLUENE DIISOCYANATE															
TRGEM HOYU261640/2	DEHAM	6.1	2078					0	1 II		F-A, S	150184	4 360.00	10.00	
TOLUENE DIISOCYANATE															
TRIST MEDU142210/6	LTKLJ	2.1	1950a					0	2035		F-D, S	070082	15 824.00	13 624.00	
AEROSOLS															

18/02/2013

MANIFESTE DE MARCHANDISES DANGEREUSES

TRIST TGHU256259/7	LTKLJ	2.1 1950a AEROSOLS	0	2040	F-D, S	050082	15 950.00	13 750.00
TRIST MEDU641971/7	NLR TM	4.1 1325 FLAMMABLE SOLID ORGANIC N O S	0	60 III	F-A, S	330806	9 083.00	998.00
TRIST TTNU544161/9	NLR TM	4.1 1325 FLAMMABLE SOLID ORGANIC N O S	0	2420 II	F-A, S	340308	25 466.00	21 266.00

ANNEXE 4 : EXEMPLE D'ANNONCE PREVISIONNELLE DE DECHARGEMENT

Annonce Prévisionnelle de Déchargement

EDITE LE : 26/02/2013 12:21 PAR : CHAGUERA FIN DE SAISIE LE : 25/02/2013 14:22 CONSOLIDATION LE : ZONE RL :
IDENTIFICATION : APD00107790 ATP : ATP00023572 NAVIRE : URANUS PAVILLON : MH ETA : 26/02/2013 05:00

AP+

Agent : **SEAGOAG**

Courtier : **LCACO**

Récapitulatif par famille de conditionnement

Famille	Quantité	Regroupement	Vide	Poids net	Poids brut
CT	50	40	N	913809	1129479
CT	12	20	N	215387	242397

Récapitulatif par port

Port	Quantité	Poids net	Poids brut
EG~ALY/EG~ALY	8	159880	181980
TR~MER/TR~MER	4	54700	65100
IL~HFA/IL~HFA	50	914616	1124796

Annnonce Prévisionnelle de Déchargement

EDITE LE : 26/02/2013 12:21
IDENTIFICATION : APD00107790

PAR : CHAGUERA
ATP : ATP00023572

FIN DE SAISIE LE : 25/02/2013 14:22
NAVIRE : URANUS

CONSOLIDATION LE :
PAVILLON : MH

ZONE RL :
ETA : 26/02/2013 05:00



Port d'origine : IL / HFA

Agent fret : SEAGOAG

Courtier : LCACO

Dernier port de chargemt.	Référence BL Id AP+ BL	Réf. Equip / March		Type Tare	Scellés Lieu RL	Vide FCL/LCLFrigo		Nombre de colis Poids Brut	Description marchandise Marques et numéros	Ref. Marchandises contenues				
		Id AP+ AMQ				Dgx	Car/Mer T°			Cond.	Nbre.	Poids		
IL / HFA	300027773 DOC01346251	MWCU6653970	45R1	IL1127641	FCL	Oui	1	SUR 21 PALETTES D		012-1	CT	2288	12713	
		ICT05286108	4550	2XLSY		7/7	17263							
		MWCU5326171	45R1	IL1127635	FCL	Oui	1							012-2
		ICT05286109	4400	2XLSY		7/7	17113							012-3
		MNBU3270467	45R1	IL1127701	FCL	Oui	1							012-4
		ICT05286110	4400	2XLSY		7/7	17113							012-5
		MMAU1108294	45R1	IL1108294	FCL	Oui	1							2432
ICT05286111	4420	2XLSY		7/7	16869									
MNBU0026204	45R1	IL1127709	FCL	Oui	1	012-5								
ICT05286112	4640	2XLSY		7/7	17353	CT	2288	12713						
IL / HFA	300027774 DOC01346252	MNBU3035220	45R1	IL1127534	FCL	Oui	1	SUR 18 PALETTES D		013-1	CT	1980	11385	
		ICT05286113	4420	2XLSY		8/8	15805							
		MWCU6926165	45R1	IL1127539	FCL	Oui	1							013-2
		ICT05286114	4670	2XLSY		8/8	17320							013-3
		MNBU3125900	45R1	IL1043167	FCL	Oui	1							013-4
		ICT05286115	4420	2XLSY		8/8	17070							
MSWU9032406	45R1	IL1127643	FCL	Oui	1	013-4								
ICT05286116	4670	2XLSY		8/8	17320	CT	2200	12650						
IL / HFA	300027804 DOC01346253	PONU4928528	45R1	IL1049658	FCL	Oui	1	SUR 20 PALETTES D		014-1	BG	1476	26133	
		ICT05286117	4750	2XLSY		0/0	30883							
IL / HFA	300027925 DOC01346254	MRKU6922337	22G0	01017367	FCL		1	SUR 20 PALETTES M		015-1	BG	20	20000	
		ICT05286118	2170	2XLSY			22170							
IL / HFA	300027965 DOC01346255	MWCU5225108	45R1	IL1127542	FCL	Oui	1	SUR 21 PALETTES A		016-1	CT	5386	23187	
		ICT05286119	4400	2XLSY		4/4	27587							
IL / HFA	559406207 DOC01346256	APMU8073790	45G1	531233	FCL		1	FLEXIBLES		017-1	BX	118	6163	
		ICT05286120	3880	2XLSY			10043							
		MSKU0708280	45G1	531250	FCL		1							017-2
ICT05286121	3880	2XLSY			9629	BX	504	5749						
IL / HFA	559456703 DOC01346257	MSKU8451449	45G1	IL1037898	FCL		1	POUBELLES		018-1	PK	600	5068	
		ICT05286122	3880	2XLSY			8948							
IL / HFA	559456802 DOC01346258	MWCU6748783	45R1	IL1049618	FCL	Oui	1	SUR 21 PALETTES D		019-1	CT	2214	25691	
		ICT05286123	4400	2XLSY		2/2	30091							
		MWCU5315808	45R1	IL1049611	FCL	Oui	1							019-2
ICT05286124	4400	2XLSY		2/2	29464	CT	2496	25064						

Annance Prévisionnelle de Déchargement

EDITE LE : 26/02/2013 12:21
IDENTIFICATION : APD00107790

PAR : CHAGUERA
ATP : ATP00023572

FIN DE SAISIE LE : 25/02/2013 14:22
NAVIRE : URANUS

CONSOLIDATION LE :
PAVILLON : MH

ZONE RL :
ETA : 26/02/2013 05:00



Port d'origine : IL / HFA

Agent fret : SEAGOAG

Courtier : LCACO

Dernier port de chargem.	Référence BL Id AP+ BL	Réf. Equip / March Id AP+ AMQ	Type Tare	Scellés Lieu RL	Vide FCL/LCLFrigo Dgx Car/Mer T°	Nombre de colis Poids Brut	Description marchandise Marques et numéros	Ref. Marchandises contenues		
								Cond.	Nbre.	Poids
		MNBU3270220 ICT05286125	45R1 4400	IL1054508 2XLSY	FCL Oui 2/2	1 30185	SUR 21 PALETTES D		019-3 CT 2226	25785
		MWCU6581802 ICT05286126	45R1 4670	IL1049526 2XLSY	FCL Oui 2/2	1 28207	SUR 21 PALETTES D		019-4 CT 2673	23537
		MWCU6938530 ICT05286127	45R1 4670	IL1043191 2XLSY	FCL Oui 2/2	1 30083	SUR 21 PALETTES D		019-5 CT 2324	25413
		MMAU1149462 ICT05286128	45R1 4420	IL1054579 2XLSY	FCL Oui 2/2	1 29895	SUR 21 PALETTES D		019-6 CT 2292	25475
		MNBU3011450 ICT05286129	45R1 4420	IL1049719 2XLSY	FCL Oui 5/5	1 27500	SUR 21 PALETTES A		019-7 CT 5280	23080
		MWCU6072301 ICT05286130	45R1 4300	IL1049501 2XLSY	FCL Oui 8/8	1 26129	SUR 21 PALETTES D		019-8 CT 1352	21829
		MMAU1034437 ICT05286131	45R1 4420	IL1049558 2XLSY	FCL Oui 2/2	1 26933	SUR 21 PALETTES D		019-9 CT 1540	22513
IL / HFA	559459288 DOC01346259	PONU4912985 ICT05286132	45R1 4750	IL1049667 2XLSY	FCL Oui 2/2	1 28411	SUR 21 PALETTES D		020-1 CT 1797	23661
		MWCU6659120 ICT05286133	45R1 4550	IL1127559 2XLSY	FCL Oui 2/2	1 27427	SUR 21 PALETTES D		020-2 CT 2090	22877
		MNBU3067568 ICT05286134	45R1 4420	IL1127556 2XLSY	FCL Oui 2/2	1 26790	SUR 21 PALETTES D		020-3 CT 2096	22370
		MWCU6223671 ICT05286135	45R1 4550	IL1049595 2XLSY	FCL Oui 2/2	1 29641	SUR 21 PALETTES D		020-4 CT 1872	25091
IL / HFA	559459678 DOC01346260	PONU7228575 ICT05286136	45G1 3940	IL1133012 2XLSY	FCL	1 25845	SUR 21 PALETTES D		021-1 CT 1365	21905
IL / HFA	559461574 DOC01346261	MSKU1467130 ICT05286137	45G1 3880	IL1127663 2XLSY	FCL	1 11651	SERVIETTES		022-1 CT 420	7771
IL / HFA	559467502 DOC01346262	MSKU9075813 ICT05286138	45G1 3880	IL1037842 2XLSY	FCL	1 12203	MAISONS (JOUETS)		023-1 PK 580	8323
IL / HFA	559469695 DOC01346263	PONU4854195 ICT05286139	45R1 4850	IL1127656 2XLSY	FCL Oui 7/7	1 17929	SUR 21 PALETTES D		024-1 CT 2378	13079
		MWCU5219620 ICT05286140	45R1 4520	IL1127658 2XLSY	FCL Oui 7/7	1 17104	SUR 21 PALETTES D		024-2 CT 2288	12584

Annonce Prévisionnelle de Déchargement

EDITE LE : 26/02/2013 12:21	PAR : CHAGUERA	FIN DE SAISIE LE : 25/02/2013 14:22	CONSOLIDATION LE :	ZONE RL :
IDENTIFICATION : APD00107790	ATP : ATP00023572	NAVIRE : URANUS	PAVILLON : MH	ETA : 26/02/2013 05:00

Port d'origine : EG / ALY

Agent fret : SEAGOAG

Courtier : LCACO

Dernier port de chargem.	Référence BL Id AP+ BL	Réf. Equip / March Id AP+ AMQ	Type Tare	Scellés Lieu RL	Vide FCL/LCLFrigo Dgx Car/Mer T°	Nombre de colis Poids Brut	Description marchandise Marques et numéros	Ref. Marchandises contenues		
								Cond.	Nbre.	Poids
EG / ALY	SEJ075719 DOC01346240	MSKU5069290 ICT05286085	22G0 2170	844132 2XLSY	FCL	1 3710	FARDEAU VIDE	PK	001-1 1	1540
EG / ALY	SEJ078709 DOC01346241	MNBU3282112 ICT05286086	45R1 4300	EG0812172 2XLSY	FCL Oui -20/-20	1 15300	ARTICHAUTS CONGEL	CT	002-1 1716	11000
EG / ALY	SEJ079228 DOC01346242	MSKU5769652 ICT05286087 MSKU7971235 ICT05286088 MSKU2759075 ICT05286089 MSKU5687554 ICT05286090 MRKU8951484 ICT05286091	22G0 2170 22G0 2180 22G0 2260 22G0 2180 22G0 2170	EG0861717 2XLSY UFFED PARTIALLY 2XLSY EG0861719 2XLSY EG0861690 2XLSY UFFED PARTIALLY 2XLSY	FCL FCL FCL FCL FCL FCL	1 28550 1 28560 1 28620 1 28540 1 28530	BRISURES DE RIZ BRISURES DE RIZ BRISURES DE RIZ BRISURES DE RIZ BRISURES DE RIZ	NE NE NE NE NE	003-1 1 003-2 1 003-3 1 003-4 1 003-5 1	26380 26380 26360 26360 26360
EG / ALY	SEJ079694 DOC01346243	MWCU6688133 ICT05286092	45R1 4670	EG0918455 2XLSY	FCL Oui -20/-20	1 20170	LEGUMES CONGELES	CT	004-1 1734	15500

Annnonce Prévisionnelle de Déchargement

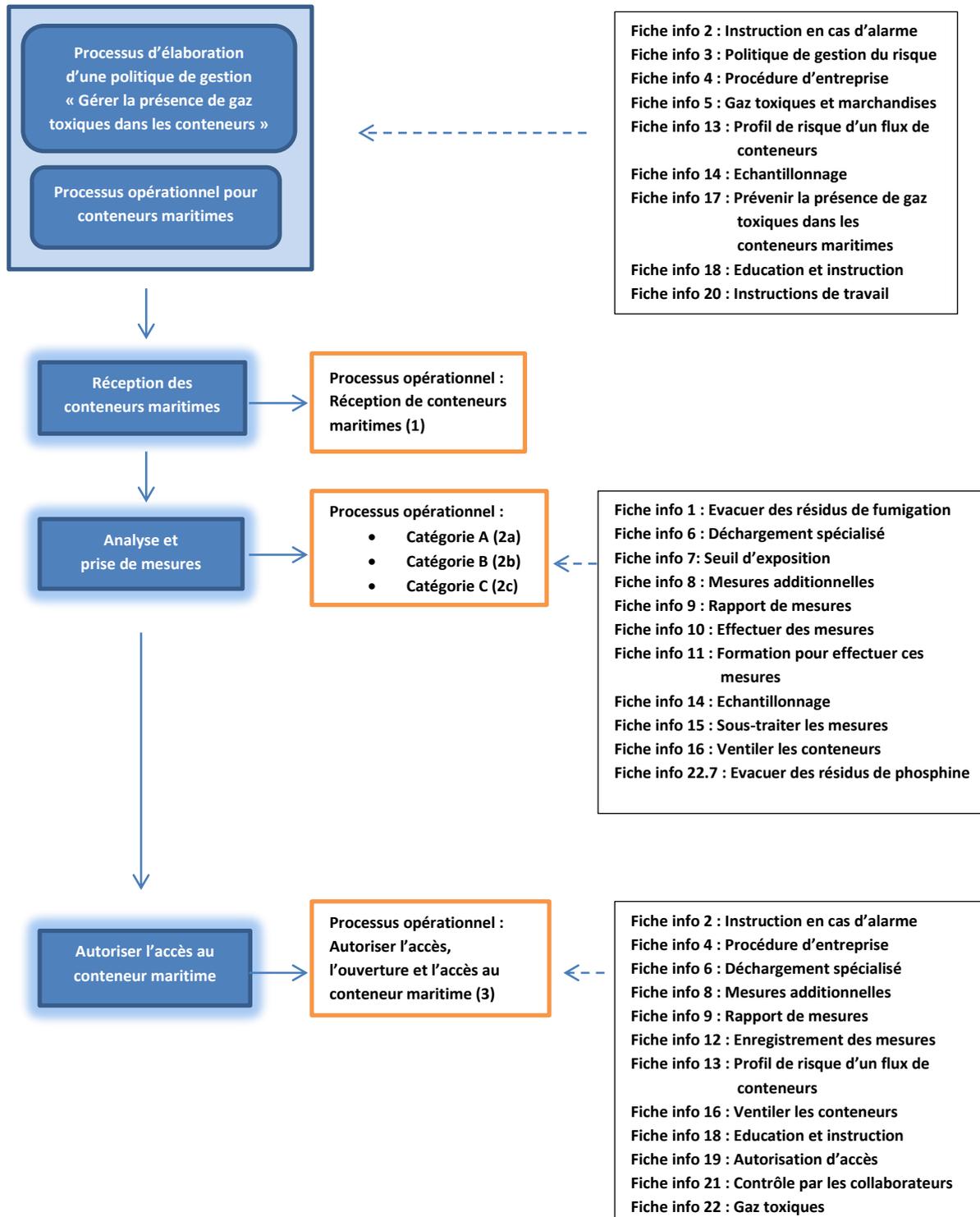
EDITE LE : 26/02/2013 12:21 PAR : CHAGUERA FIN DE SAISIE LE : 25/02/2013 14:22 CONSOLIDATION LE : ZONE RL :
 IDENTIFICATION : APD00107790 ATP : ATP00023572 NAVIRE : URANUS PAVILLON : MH ETA : 26/02/2013 05:00



Port d'origine : TR / MER		Agent fret : SEAGOAG				Courtier : LCACO				
Dernier port de chargem.	Référence BL	Réf. Equip / March	Type	Scellés	Vide FCL/LCLFrigo	Nombre de colis	Description marchandise	Ref. Marchandises contenues		
	Id AP+ BL	Id AP+ AMQ	Tare	Lieu RL	Dgx Car/Mer T°			Marques et numéros	Cond.	Nbre.
TR / MER	SEJ080657	MSKU4477701	22G0	TR1465458	FCL	1	PALETTES BRIQUETT		028-1	
	DOC01346267	ICT05286146	2180	2XLSY		22660		PK	20	20480
TR / MER		MRKU6918050	22G0	TR1465457	FCL	1	PALETTES BRIQUETT		028-2	
		ICT05286147	2170	2XLSY		22650		PK	20	20480
TR / MER	300027169	MSKU8302698	45G1	TR1464765	FCL	1	COTON/ 20.800 BAG		026-1	
	DOC01346265	ICT05286144	3880	2XLSY		10760		BX	1167	6880
TR / MER	559415130	MRKU8439858	22G0	TR1464632	FCL	1	TAPIS POLYESTER		027-1	
	DOC01346266	ICT05286145	2170	2XLSY		9030		PC	646	6860

**ANNEXE 5 : PROCEDURE DE CONTROLE DES CONTENEURS MARITIMES AU
BENELUX**

Aperçu général : Gérer la présence de gaz toxiques dans les conteneurs maritimes



ANNEXE 6 : FICHES TECHNIQUES DE MOYENS DE MESURES



Colorimetric Gas Detection Tubes & Pump

On-the-spot, compound-specific measurement
of gases and vapors



RAE Systems colorimetric gas detection tubes enable quick, on-the-spot measurement of a wide range of toxic and combustible gases and vapors. RAE Systems tubes are easy to read, and provide a sharp, clear color change directly corresponding to the concentration of gas present. RAE Systems tubes are compatible with the RAE Systems piston hand pump, a reliable way to draw samples of an exact volume required for the most accurate measurements.

- Quick, accurate, low-cost measurements
- Easy to read, with sharp, clear color change
- No calibration needed

KEY FEATURES

Colorimetric Tubes

(See Colorimetric Tubes Part Numbers on back page)

- Wide assortment of tubes available to detect over 300 gases and vapors
- Easy to use, even in multiple layers of gloves
- Easy-to-read with sharp, clear color change
- No calibration or other maintenance required

Hand Pump (LP-1200)

(Piston Hand Pump Kit Part Number: 010-0001-000)

- Ergonomic, durable hand pump
- Solid metal construction with lifetime warranty
- Springless piston design accurately draws 50 and 100 cc volumes

APPLICATIONS

- Oil and gas
- Chemicals and petrochemicals
- Agriculture and pest control
- Food and beverage production
- Environmental protection
- Fire service
- HazMat response



First responder uses RAE Systems colorimetric tubes and hand pump to measure VOC levels inside a barrel



Colorimetric Gas Detection Tubes & Pump



On-the-spot, compound-specific measurement of gases and vapors

SPECIFICATIONS

Type	Part Number	Standard Range	Extended Range
Acetone	10-111-40	0.1 to 2%	0.05 to 4%
Amines	10-132-10	0.5 to 10 ppmv	0.25 to 20 ppmv
Ammonia	10-100-05	1 to 30 ppmv	0.5 to 60 ppmv
	10-100-10	5 to 100 ppmv	2.5 to 200 ppmv
	10-100-12	10 to 260 ppmv	5 to 520 ppmv
	10-100-15	25 to 500 ppmv	12 to 1,000 ppmv
	10-100-40	1 to 15%	0.5 to 30%
Benzene	10-101-01*	0.5 to 10 ppmv selective	0.25 to 30 ppmv
	10-101-10*	5.0 to 40 ppmv selective	2.5 to 200 ppmv
	10-101-20	5 to 100 ppmv	2.5 to 200 ppmv
Butadiene	10-135-04	0.5 to 5 ppmv	0.25 to 10 ppmv
Butane	10-137-30	25 to 1,400 ppmv	12.5 to 2,800 ppmv
Carbon Dioxide	10-104-30	300 to 5,000 ppmv	150 to 10,000 ppmv
	10-104-40	0.05 to 1%	0.025 to 2%
	10-104-45	0.25 to 3%	0.12 to 6%
	10-104-50	1 to 20%	0.25 to 50%
	10-104-60	5 to 40%	1.25 to 70%
Carbon Monoxide	10-102-18	5 to 100 ppmv selective	2.5 to 200 ppmv
	10-102-20	5 to 100 ppmv	2.5 to 200 ppmv
	10-102-30	20 to 500	10 to 1000 ppmv
	10-102-45	0.2 to 4%	0.05 to 4%
Chlorine	10-106-10	0.5 to 8 ppmv	0.25 to 16 ppmv
	10-106-20	5 to 100 ppmv	2.5 to 200 ppmv
Chlorine Dioxide	10-130-10	0.25 to 15 ppmv	0.05 to 30 ppmv
Diesel & Jet Fuel	10-143-10	0.5 to 25 ppmv	N/A
Ethanol	10-141-30	100 to 2000 ppmv	50 to 2000 ppmv
Formaldehyde	10-121-05	0.1 to 5 ppmv	0.1 to 40 ppmv
Gasoline	10-138-30	30 to 1000 ppmv	15 to 2000 ppmv
Hydrocarbons	10-110-30	50 to 1,000 ppmv	25 to 2,000 ppmv
Hydrogen Chloride	10-108-09	1 – 20 ppmv	0.5 to 40 ppmv
	10-108-10*	1 to 20 ppmv w/ desiccant	0.5 to 40 ppmv
	10-108-22	20 to 500 ppmv	10 to 1000 ppmv
Hydrogen Cyanide	10-126-10	2.5 to 60 ppmv	1.25 to 120 ppmv
Hydrogen Fluoride	10-105-10	0.5 to 20 ppmv	0.25 to 40 ppmv

Type	Part Number	Standard Range	Extended Range
Hydrogen Sulfide	10-103-04	0.2 to 3 ppmv	0.1 to 6 ppmv
	10-103-05*	0.2 to 3 ppmv w/ desiccant	0.1 to 6 ppmv
	10-103-06	1 to 7 ppmv	0.5 to 7 ppmv
	10-103-10	2.5 to 60 ppmv	1.25 to 120 ppmv
	10-103-15	10 to 120 ppmv	5 to 240 ppmv
	10-103-18	25 to 250 ppmv	12.5 to 500 ppmv
	10-103-20	50 to 800 ppmv	25 to 1,600 ppmv
	10-103-30	100 to 2,000 ppmv	50 to 4,000 ppmv
	10-103-40	0.1 to 2%	0.05 to 4%
10-103-50	2 to 40%	0.5 to 70%	
MEK	10-113-20	0.02 to 0.6 %	0.01 to 1.8 %
Mercaptans	10-129-20	5 to 120 ppmv	2.5 to 240 ppmv
Methyl Bromide	10-131-10	1 to 18 ppmv	0.5 to 36 ppmv
Nitric Acid	10-146-20	1 to 20 ppm	0.5 to 40 ppm
Nitrogen Dioxide	10-117-10	0.5 to 30 ppmv	N/A
Nitrogen Oxides	10-109-20*	1 to 50 ppmv	0.5 to 100 ppmv
Ozone	10-133-03	0.05 to 0.6 ppmv	0.15 to 1.8 ppmv
Phenol	10-139-05	1 to 25 ppmv	0.5 to 180 ppmv
Phosphine	10-116-10	5 to 50 ppmv	2.5 to 100 ppmv
	10-116-20	25 to 500 ppmv	12.5 to 1,000 ppmv
	10-116-25	50 to 1,000 ppmv	25 to 2,000 ppmv
Sulfur Dioxide	10-107-15	2 to 30 ppmv	1 to 60 ppmv
	10-107-20	5 to 100 ppmv	2.5 to 200 ppmv
	10-107-25	100 to 1,800 ppmv	50 to 3,600 ppmv
	10-107-30	200 to 4,000 ppmv	50 to 4,000 ppmv
	10-107-40	0.2 to 5 %	0.1 to 10 %
Toluene	10-114-20	10 to 300 ppmv	5 to 600 ppmv
Trichloroethylene	10-119-20*	5 to 100 ppmv	2.5 to 230 ppmv
Vinyl Chloride	10-128-10*	1 to 20 ppmv	0.5 to 40 ppmv
Water Vapor	10-120-10	2 to 10 lbs/MMCF (0.03 to 0.16 mg/L)	1 to 20 lbs/MMCF
	10-120-20	6 to 40 lbs/MMCF (0.1 to 0.64 mg/L)	3 to 80 lbs/MMCF
	10-120-30	0.05 to 1 mg/L	0.025 to 2 mg/L
	10-120-40	1 to 18 mg/L	0.5 to 32 mg/L
Xylene	10-112-20	10 to 200 ppmv	5 to 400 ppmv

* Box contains 5 colorimetric tubes and 5 pre-tubes, for a total of 5 measurements. Other boxes contain 10 colorimetric tubes.

CORPORATE HEADQUARTERS

RAE Systems, Inc.
3775 North First Street
San Jose, CA 95134 USA
raesales@raesystems.com

DS-1073-01

WORLDWIDE SALES OFFICES

USA/Canada 1.877.723.2878
Europe +45.86.52.51.55
Middle East +00971.4.440.5949
China +86.10.5885.8788-3000
Asia Pacific +852.2669.0828

www.raesystems.com

Dräger Fumigation Test Set

The Dräger-Tube® measurement system provides an easy method for testing containers and other spaces for the presence of fumigation agents. A specially developed measuring strategy allows for the detection of fumigants even when the chemical is unknown. The Dräger Fumigation Test Set can be equipped with all of the necessary components for this measurement.



Hazards caused by fumigants

To prevent goods from being damaged by animals such as insects and other disease carriers, containers are flooded with toxic or suffocating gases.

Fumigants are highly toxic and harmful to the health in many ways. To ensure adequate protection, the concentration of the fumigants used must be measured. This is relevant for all personnel present during:

- the start or finish of the fumigation process
- the opening of transport containers or other confined spaces
- the loading or unloading of fumigated products from transport containers
- the removal of fumigated goods from packaging materials
- transportation (in case of leakages)

Suitable measurement instruments are used to determine the type and concentration of fumigants before opening a container or entering other spaces.

Thereby, it is important to check the Oxygen concentration in the container or other spaces. When inert gases have been used, they will displace Oxygen and this results in a very high probability of suffocation. A leakage in one individual package is one example of a relatively simple cause for this.

Mobile and quick

The well-known Dräger-Tube measuring method is an easy way to perform measurements. In only a few minutes, the concentration of the fumigants within the container can be determined. Depending on the concentration measured, the decision can be made whether the container or space can be entered or ventilated.

Even when a container has not been declared correctly or the labeling is no longer legible, the Dräger measuring strategy will assist in the identification and detection of the fumigation agents.



Dräger Fumigation Test Set
The quick and easy way to determine whether a container has been fumigated.

Easy to use

For several decades, Dräger-Tubes have been renowned for their ease of use and high degree of measurement accuracy. Even without special training, the Dräger-Tubes, which were especially developed for this application, provide reliable test results. Dräger-Tubes are ready for use at any time. All that is needed are the corresponding tubes, the Dräger accuro® hand pump, and the Dräger bar probe. By comparing the color change within the detector tube to the printed scale, an estimation of the concentration can be made.

Recommended measurement strategy

If the fumigant is known, the corresponding Dräger-Tube is chosen and the measurement carried out as instructed. If the measurement result is too high, then the container or space should be ventilated. A new measurement should be taken at periodic intervals and, when the concentration is low enough, the container or room can be released for entry. If the concentration detected is below the defined maximum limit, the container or room can be opened and entered.

The measurement of fumigants should take place while the container is still closed. To do this, insert the Dräger Bar Probe (order code 83 17 188) e.g. through the rubber seal of the container door. The probe should be used to lift the rubber seal of the container at its lowest point and pushed as far as possible into the container. The Dräger-Tubes should then be prepared for measurement and attached to the bar probe. The necessary pump strokes for the measurement should then be made by using the Dräger gas detection pump.

If the fumigant is not known, the use of the Dräger Simultest Fumigation is recommended to determine which chemical has been used. This test set allows for the measurement of five typical fumigation agents at the same time:

- Ammonia or Ethylene Oxide
- Methyl Bromide
- Hydrocyanic Acid
- Phosphine
- Formaldehyde

In addition, the following Dräger-Tubes should be used for the measurement of

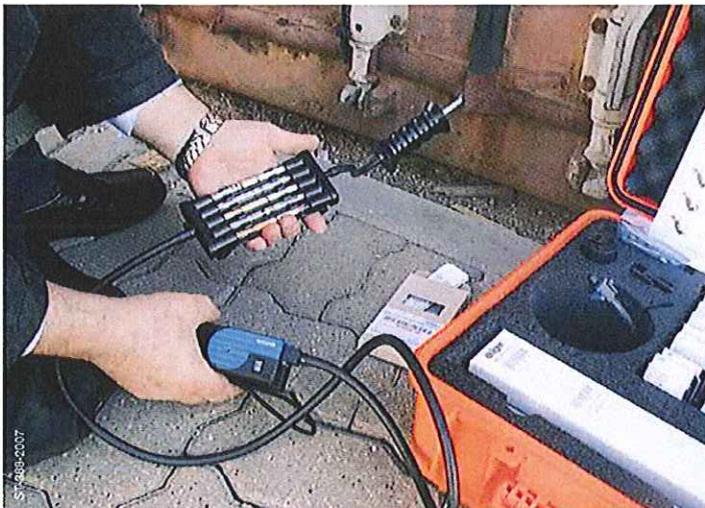
Ethylene Oxide, Carbon Dioxide, and Sulfuryl Fluoride:

- Ethylene Oxide 1/a
Measuring range from 1 to 15 ppm
- Carbon Dioxide 0,1 %/a
Measuring range from 0.1 to 1.2 Vol.-%
- Sulfuryl Fluoride 1/a
Measuring range from 1 to 5 ppm

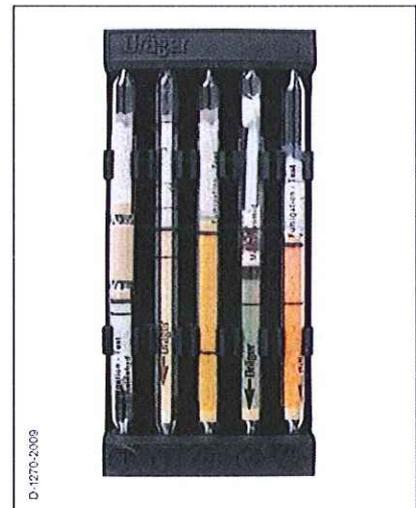
When one or more gases are present, the container or space should be ventilated with air before entry and individual Dräger-Tubes used to test the concentrations of the corresponding gases periodically.

If personnel should be equipped with personal air monitors for the measurement of Oxygen, Dräger offers a complete line of measurement and warning devices equipped with electrochemical sensors for this purpose.

To determine a potential risk of explosion, Dräger measurement and warning devices equipped with an infrared Ex-sensor should be used. Gas detectors that use catalytic ex-sensors are not appropriate as they do not operate in inert atmospheres.



Direct container measurement



Dräger Simultest Fumigation

ORDER INFORMATION

Description	Order Code
Fumigation case (empty)	83 17 147
Gas detector pump – Dräger accuro®	64 00 000
Bar Probe 400 for the measurement of fumigants in containers ¹⁾	83 17 188
Extension hose for Dräger accuro, 1 M; 3.3 ft.	64 00 561
Adapter Dräger Simultest, consisting of cutting holder and adapter	64 00 090
Spare parts set for Dräger accuro	64 00 220

¹⁾ In order to use the Bar Probe 400 with the Simultest Set, two additional adaptors are necessary.

Dräger-Tube	Measuring Range	Order Code
Ammonia 5/a	5 – 700 ppm	CH 20 501
Benzene 0.5/c	0.5 – 10 ppm	81 01 841
Carbon Dioxide 0.1%/a	0.1 – 6 Vol.-%	CH 23 501
Carbon Monoxide 10/d	10 – 3000 ppm	81 03 321
Chloropicrine 0.1/a	0.1 – 2 ppm	81 03 421
1,2-Dichloroethane (using Dräger-Tube Methyl Bromide 0.2/a)	2 – 10 ppm	81 03 391
1,3-Dichloropropene 0.1/a	0.1 – 10 ppm	81 03 551
Ethylene Oxide 1/a	1 – 15 ppm	67 28 961
Ethyl Formate 20/a	20 – 500 ppm	81 03 541
Formaldehyde 0.2/a	0.2 – 5 ppm	67 33 081
Hydrocyanic Acid 2/a	2 – 30 ppm	CH 25 701
Methyl Bromide 0.2/a	0.2 – 8 ppm	81 03 391
MITC 0.1/a (for the measurement of Methyl Isothiocyanate)	0.1 – 6 ppm	81 03 485
Oxygen 5%/C	5 – 23 Vol.-%	81 03 261
Phosphine 0.01/a	0.01 – 1 ppm	81 01 611
Phosphine 0.1/a	0.1 – 4 ppm	CH 31 101
Sulfuryl Fluoride 1/a	1 – 5 ppm	81 03 471
Toluene 5/b	5 – 300 ppm	81 01 661

Dräger Simultest Fumigation		Order Code
Measurement of	Scale Mark	
Formaldehyde	1 ppm	81 03 410
Phosphine	0.1 ppm	
Hydrocyanic Acid	10 ppm	
Methyl Bromide	0.5 ppm	
Ammonia	50 ppm	

Dräger Simultest Container Fumigation		Order Code
Measurement of	Scale Mark	
Formaldehyde	1 ppm	81 03 380
Phosphine	0.3 ppm	
Hydrocyanic Acid	10 ppm	
Methyl Bromide	0.5 ppm	
Ethylene Oxide	1 ppm	

HEADQUARTERS:
 Draeger Safety AG & Co. KGaA
 Revalstrasse 1
 23560 Lübeck, Germany

www.draeger.com

SUBSIDIARIES:
AUSTRALIA
 Draeger Safety Pacific Pty. Ltd.
 Access Corporate Park
 Unit 99, 45 Gilby Road
 Mt. Waverley, Vic 3149
 Tel +61 3 92 65 50 00
 Fax +61 3 92 65 50 95

CANADA
 Draeger Canada Ltd.
 7655 Danbro Crescent
 Mississauga,
 Ontario L6N 6P9
 Tel +1 905 821 89 88
 Fax +1 905 821 25 65

P. R. CHINA
 Beijing Fortune Draeger
 Safety Equipment Co., Ltd.
 Yu An Lu A 22, B Area
 Beijing Tianzhu Airport
 Industrial Zone
 Houshayu Shunyi District
 Beijing 101300
 Tel +86 10 80 49 80 00
 Fax +86 10 80 49 80 05

FRANCE
 Draeger Safety France SAS
 3c route de la Fédération,
 BP 80141
 67025 Strasbourg Cedex 1
 Tel +33 3 88 40 59 29
 Fax +33 3 88 40 76 67

USA
 Draeger Safety, Inc.
 101 Technology Drive
 Pittsburgh, PA 15275
 Tel +1 412 787 83 83
 Fax +1 412 787 22 07

MEXICO
 Draeger Safety S.A. de C.V.
 Av. Peñuelas No. 5
 Bodega No. 37
 Fraccionamiento Industrial
 San Pedro
 Querétaro, Qro México
 Tel +52 442 246-1113
 Fax +52 442 246-1114

NETHERLANDS
 Draeger Safety Nederland B.V.
 Edisonstraat 53
 2700 AH Zoetermeer
 Tel +31 79 344 46 66
 Fax +31 79 344 47 90

REP. OF SOUTH AFRICA
 Draeger South Africa (Pty) Ltd.
 P.O.Box 68601
 Bryanston 2021
 Tel +27 11 465 99 59
 Fax +27 11 465 69 53

SINGAPORE
 Draeger Safety Asia Pte. Ltd.
 67 Ayer Rajah Crescent # 06 03
 139950 Singapore
 Tel +65 68 72 92 88
 Fax +65 67 73 20 33

SPAIN
 Draeger Safety Hispania S.A.
 Calle Xaudaró 5
 28034 Madrid
 Tel +34 91 728 34 00
 Fax +34 91 729 48 99

UNITED KINGDOM
 Draeger Safety UK Ltd.
 Blyth Riverside Business Park
 Blyth, Northumberland
 NE24 4RG
 Tel +44 1670 352 891
 Fax +44 1670 356 266

Tubes colorimétriques

Détection de gaz par tubes réactifs colorimétriques.
Plus de 400 gaz détectables - Simple, rapide & précis.



PRINCIPE de FONCTIONNEMENT

La détection gaz par **tubes réactifs colorimétriques** est un système simple et précis, composé d'une pompe d'échantillonnage manuelle et de tubes indicateurs spécifiques des gaz à détecter, formant un ensemble de mesure indissociable.

Ses points forts :

Précise : la pompe d'échantillonnage est constituée d'une mécanique de précision à piston, qui crée un vide en aspiration, puis permet une lecture directe sur le tube réactif coloré.

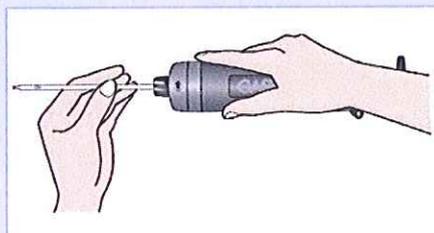
Rapide : quelques minutes suffisent pour la mesure

Simple : ni compétence, ni savoir technique particulier requis.

Pratique : avec indicateur de fin d'aspiration, compacte et légère (moins de 230g), adaptable pour fonctionner d'une seule main.

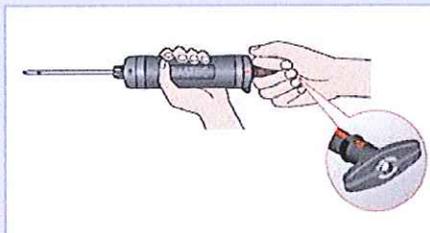
Confortable : un ou deux coups de pompe suffisent, pour le prélèvement.

Une MESURE en TROIS ÉTAPES et en TOUTE SIMPLICITÉ



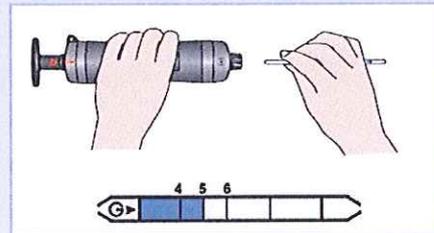
1 INSÉREZ

Cassez les deux pointes du tube colorimétrique en insérant ce dernier dans le casse-pointe intégré à la pompe. Puis, insérez le tube colorimétrique dans la bride en caoutchouc de l'orifice d'entrée de la pompe d'échantillonnage.



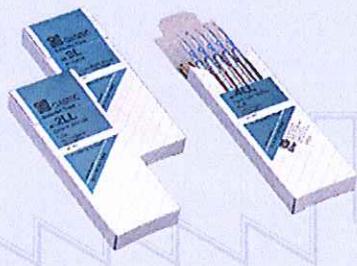
2 ASPIREZ

Tirez complètement la poignée jusqu'à ce qu'elle soit verrouillée. Attendez jusqu'à ce que le temps d'échantillonnage soit écoulé. L'indicateur de fin d'aspiration est sur la poignée de la pompe : cela permet de bien contrôler cette durée.



3 LECTURE de la MESURE

Au fur et à mesure que le gaz à mesurer traverse le tube colorimétrique, la couleur des charbons actifs change. A la fin de l'échantillonnage, comparer la limite de déviation colorimétrique à l'échelle de mesure graduée sur le tube. C'est terminé !





Tubes colorimétriques

Liste des gaz : A/A



GAZ - VAPEUR	GAMME de MESURE	CONDITIONNEMENT	CODIFICATION
Acéaldéhyde	5 - 750 ppm	10 TUBES	GAS92
Acéaldéhyde	1-20 ppm	10 TUBES	GAS92L
Acéaldéhyde (faible plage)	2,5 - 100 ppm	10 TUBES	GAS92M
Acétamide diméthylque	1,5 - 240 ppm	10 TUBES	GAS184
Acétate de butyl	0,05 - 0,8 %/vol.	10 TUBES	GAS142
Acétate de butyl (faible plage)	10 - 300 ppm	10 TUBES	GAS142L
Acétate de propyle	20 - 500 ppm	10 TUBES	GAS145
Acétate de vinyle	5 - 250 ppm	10 TUBES	GAS143
Acétate de vinyle	0.06-0.9%/vol.	10 TUBES	GAS1411
Acétate d'éthyle	0,1 - 1,5 %/vol.	10 TUBES	GAS141
Acétate d'éthyle (faible plage)	25 - 800 ppm	10 TUBES	GAS141L1
Acétate d'isoamyle	10 - 200 ppm	10 TUBES	GAS148
Acétate d'isobutyle	10 - 300 ppm	10 TUBES	GAS144
Acétate d'isopropyle	20 - 500 ppm	10 TUBES	GAS146
Acétone	0,02 - 2 %/vol.	10 TUBES	GAS151
Acétone (faible plage)	50 - 1200 ppm	10 TUBES	GAS151L
Acétylène	0,05 - 4 %/vol.	10 TUBES	GAS1711
Acide acétique	1 - 100 ppm	10 TUBES	GAS81
Acide acétique (faible plage)	0,125 - 25 ppm	10 TUBES	GAS81L
Acide butanoïque	0.325-13 ppm	10 TUBES	GAS81L1
Acide cyanhydrique (faible plage)	0,36 - 120 ppm	10 TUBES	GAS12L
Acide cyanhydrique (plage élevée)	0,05 - 1,6 %/vol.	10 TUBES	GAS12H
Acide cyanhydrique (plage moyenne)	17 - 2400 ppm	10 TUBES	GAS12M
Acide cyanhydrique (très faible plage)	0,2 - 7 ppm	10 TUBES	GAS12LL
Acide isovalérique	2 - 50 ppm	10 TUBES	GAS812
Acide méthacrylique	1.8-45 ppm	10 TUBES	GAS814
Acide méthanoïque	5.2-130 ppm	10 TUBES	GAS811
Acide nitrique	5-100 ppm	10 TUBES	GAS805
Acide nitrique (faible plage)	0,1 - 40 ppm	10 TUBES	GAS15L
Acide propanoïque	3-75 ppm	10 TUBES	GAS815
Acide sulfurique	0,5 - 5 mg/m3	10 TUBES	GAS35
Acide valérique	0.38-15 ppm	10 TUBES	GAS81L2
Acroléine	3,3 - 800 ppm	10 TUBES	GAS93
Acrylate de butyle	7-210 ppm	10 TUBES	GAS142L1
Acrylate de méthyle	20-400 ppm	10 TUBES	GAS141L8
Acrylate d'éthyle	10-160 ppm	10 TUBES	GAS141L5
Acrylate d'isobutyle	2.6-78 ppm	10 TUBES	GAS142L2
Acrylonitrile	2 - 360 ppm	10 TUBES	GAS191
Acrylonitrile (faible plage)	0,1 - 18 ppm	10 TUBES	GAS191L1
Alcool butylique	10 - 150 ppm	10 TUBES	GAS114
Alcool éthylique	0.01 - 7.5% vol.	10 TUBES	GAS112
Alcool éthylique	50 - 2000 ppm	10 TUBES	GAS112L
Alcool hexyl	75-2400 ppm	10 TUBES	GAS141L
Alcool isoamylique	5 - 300 ppm	10 TUBES	GAS117
Alcool isobutylique	10 - 150 ppm	10 TUBES	GAS116
Alcool isopropylique	0,02 - 5%/vol.	10 TUBES	GAS113
Alcool isopropylique	20-440 ppm	10 TUBES	GAS113LL
Alcool isopropylique (faible plage)	25 - 800 ppm	10 TUBES	GAS113L
Alcool méthylique	0,002 - 4,5% vol.	10 TUBES	GAS111
Alcool méthylique	20 - 1000 ppm	10 TUBES	GAS111L
Alcool méthylique	2 - 56 ppm	10 TUBES	GAS111LL
Allylamine	0.4 - 8 ppm	10 TUBES	GAS180L4
Allylamine	8.5 - 170 ppm	10 TUBES	GAS1804
Amines	5 - 100 ppm	10 TUBES	GAS180
Amines (faible plage)	0,5 - 10 ppm	10 TUBES	GAS180L



Pompe pour tubes colorimétrique (avec sacoche)

TUV100S

Document non contractuel. Toute reproduction totale ou partielle par quelque procédé que ce soit est strictement interdite sans l'accord de GazDetect.



Tubes colorimétriques

Liste des gaz : A/C



GAZ - VAPEUR	GAMME de MESURE	CONDITIONNEMENT	CODIFICATION
Ammoniac (faible plage)	0.5 - 78 ppm	10 TUBES	GAS3L
Ammoniac (faible plage)	1.5 - 30 ppm	10 TUBES	GAS1802
Ammoniac (faible plage)	2,5 - 200 ppm	10 TUBES	GAS3LA
Ammoniac (plage élevée)	0.2 - 32 %/vol.	10 TUBES	GAS3H
Ammoniac (plage moyenne)	10 - 1000 ppm	10 TUBES	GAS3M
Ammoniac (plage moyenne)	0,05 - 3,52 %/vol.	10 TUBES	GAS3HM
Amyl Acetate d'isoamyle	10 - 200 ppm	10 TUBES	GAS147
Anhydride maléique	0.8-20 ppm	10 TUBES	GAS813
Aniline	1.25-60 ppm	10 TUBES	GAS181
Arsine (faible plage)	0.04 - 10 ppm	10 TUBES	GAS19LA
Benzaldéhyde	4-92 ppm	10 TUBES	GAS91L1
Benzène	0.3-0.6%/vol.	10 TUBES	GAS1712
Benzène	2.5-120 ppm	10 TUBES	GAS121
Benzène	2-312 ppm	10 TUBES	GAS121S
Benzène (faible plage)	0,125 - 60 ppm	10 TUBES	GAS121L
Benzène (très faible plage)	0,5 - 10 ppm	10 TUBES	GAS121SP
Benzène aromatiques	2 - 312 ppm	10 TUBES	GAS121SL
Benzène aromatiques (faible plage)	0.5 - 100 ppm	10 TUBES	GAS136LA
Bioxyde de carbone	0,13 - 6%/vol.	10 TUBES	GAS2L
Bioxyde de carbone	0,5 - 20%/vol.	10 TUBES	GAS2H
Bioxyde de carbone	2,5 - 40%/vol.	10 TUBES	GAS2HH
Bioxyde de carbone	10 - 100%/vol.	10 TUBES	-
Bioxyde de carbone	100 - 4000 ppm	10 TUBES	GAS2LC
Bioxyde de carbone	300 - 5000 ppm	10 TUBES	GAS2LL
Brome	0,05-0,8 ppm	10 TUBES	GAS8LA1
Bromochlorométhane	0.7-12.6 ppm	10 TUBES	GAS136LA1
Bromochlorométhane	22-110 ppm	10 TUBES	GAS1351
Bromochlorométhane	9-90 ppm	10 TUBES	GAS136L2
Bromoéthane (Bromure d'éthyle)	2.5-200 ppm	10 TUBES	GAS136L6
Bromoforme	1-50 ppm	10 TUBES	GAS136L1
Bromure de benzyle	25-850 ppm	10 TUBES	GAS136L5
Bromure de benzyle	1.6-20 ppm	10 TUBES	GAS132L1
Bromure de butyle	1 - 18 ppm	10 TUBES	GAS136LA2
Bromure de butyle	10 - 100 ppm	10 TUBES	GAS1361
Bromure de butyle	2.4 - 43.2 ppm	10 TUBES	GAS136L7
Bromure de butyle	24 - 360 ppm	10 TUBES	GAS136H2
Bromure de méthyle (très faible plage)	1 - 36 ppm	10 TUBES	GAS136L4
Bromure de méthylène (faible plage)	2,5 - 200 ppm	10 TUBES	GAS136H1
Bromure de méthylène (plage élevée)	10 - 600 ppm	10 TUBES	GAS136
Bromure de propyle	1-18 ppm	10 TUBES	GAS136LA3
Bromure d'hydrogene	0.8-16 ppm	10 TUBES	GAS15L1
Butadiène	50 - 800 ppm	10 TUBES	GAS174
Butadiène (faible plage)	2,5 - 100 ppm	10 TUBES	GAS174L
Butadiène (très faible plage)	0,5 - 5 ppm	10 TUBES	GAS174LL
Butane	0.035-1.68%/vol.	9 TUBES	GAS1032
Butane	25 - 1400 ppm	10 TUBES	GAS104
Butanone (Méthyl Ethyl Kétone)	10-384 ppm	10 TUBES	GAS152L
Butanone (Méthyl Ethyl Kétone)	21-1680 ppm	10 TUBES	GAS151L1
Butyl Mercaptan (Butanethiol)	0.16-12.8 ppm	10 TUBES	GAS70L1
Butylamine	0.55-11 ppm	10 TUBES	GAS180L20
Butylamine	8-160 ppm	10 TUBES	GAS18017
Butyronitrile	6-180 ppm	10 TUBES	GAS191L2
Chlore (faible plage)	1 - 16 ppm	10 TUBES	GAS8LA
Chlore (plage élevée)	25 - 200 ppm	10 TUBES	GAS8H
Chlore (plage élevée)	0,25 - 10%/vol.	10 TUBES	GAS8HH



Pompe pour tubes colorimétrique (avec sacoche)

TUV100S

Document non contractuel. Toute reproduction totale ou partielle par quelque procédé que ce soit est strictement interdite sans l'accord de GazDetect.



Tubes colorimétriques

Liste des gaz : C/D



GAZ - VAPEUR	GAMME de MESURE	CONDITIONNEMENT	CODIFICATION
Chlore (très faible plage)	0,025 - 2 ppm	10 TUBES	GAS8LL
Chlorine	0.7-14 ppm	10 TUBES	GAS801
Chlorine	25-1000 ppm	10 TUBES	GAS8H1
Chlorocyclohexane	50-1200 ppm	10 TUBES	GAS102L1
Chloroéthane	15-150 ppm	10 TUBES	GAS1381
Chloroforme	4 - 400 ppm	10 TUBES	GAS137
Chloroforme (faible plage)	0,5 - 27 ppm	10 TUBES	GAS137L
Chloroformiate d'éthyle	7-140 ppm	10 TUBES	GAS131LA2
Chloropicrine	2.5-60 ppm	10 TUBES	GAS1341
Chlorure d'allyle	0.1-34%/vol.	10 TUBES	GAS101L
Chlorure de méthylène	20 - 500 ppm	10 TUBES	GAS138
Chlorure de méthylène	1 - 150 ppm	10 TUBES	GAS138L
Chlorure de vinyle	0,025 - 2%/vol.	10 TUBES	GAS131
Chlorure de vinyle	0.25-70 ppm	10 TUBES	GAS131LB
Chlorure de vinyle (faible plage)	0,1 - 8,8 ppm	10 TUBES	GAS131L1
Chlorure de vinyle (faible plage)	0,25 - 54 ppm	10 TUBES	GAS131LA1
Chlorure de vinylidène (faible plage)	0,4 - 31,5 ppm	10 TUBES	GAS130L
Chlorure d'hydrogène	50-5000 ppm	10 TUBES	GAS14R
Chlorure d'hydrogène	1.5-30%/vol.	10 TUBES	GAS8HH1
Chlorure d'hydrogène	8-160 ppm	10 TUBES	GAS803
Chlorure d'hydrogène (faible plage)	0,2 - 76 ppm	10 TUBES	GAS14L
Chlorure d'hydrogène (plage moyenne)	10 - 1000 ppm	10 TUBES	GAS14M
Crésol	1 - 25 ppm	10 TUBES	GAS61
Crésol	0.4-62.5 ppm	10 TUBES	GAS611
Cumène	2-100 ppm	10 TUBES	GAS122L2
Cyclohexane	0.015-1.2%/vol.	10 TUBES	GAS102H1
Cyclohexane	60-1440 ppm	10 TUBES	GAS102L2
Cyclohexanol	5 - 100 ppm	10 TUBES	GAS118
Cyclohexanone	2 - 75 ppm	10 TUBES	GAS154
Cyclohexanone	30 - 75 ppm	10 TUBES	GAS91L2
Cyclohexène	0.05-0.8%/vol.	10 TUBES	GAS1512
Cyclohexylamine	0.5-0.8%/vol.	10 TUBES	GAS1514
Cyclohexylamine	0.5-10 ppm	10 TUBES	GAS180L3
Cymène	25-270 ppm	10 TUBES	GAS141L2
Décane	200-6000 ppm	10 TUBES	GAS1051
Diacétone alcool	2.5-100 ppm	10 TUBES	GAS1541
Diacétyl	25-1500 ppm	10 TUBES	GAS921
Diborane	0.02 - 5 ppm	10 TUBES	GAS22
Dibromométhane	5-50 ppm	10 TUBES	GAS136L3
Dibromométhane	7-70 ppm	10 TUBES	GAS136L
Dibromométhane	14-210 ppm	10 TUBES	GAS136H
Dichlorobenzène	2.5 - 300 ppm	10 TUBES	GAS127
Dichloroéthylène	5 - 250 ppm	10 TUBES	GAS139
Dichloroéthylène	80-800 ppm	10 TUBES	GAS132HA
Diéthylamine	0.45-9 ppm	10 TUBES	GAS180L1
Diéthylamine	5.5-110 ppm	10 TUBES	GAS1801
Diéthylamine	1.2-19.2%/vol.	10 TUBES	GAS3H1
Diéthylaminoéthanol	0.65-13 ppm	10 TUBES	GAS180L2
Diéthylaminoéthanol	6-120 ppm	10 TUBES	GAS1805
Diéthylaminoéthanolamine	6.5-130 ppm	10 TUBES	GAS1808
Diéthylbenzène	2-150 ppm	10 TUBES	GAS122L1
Diéthylénetriamine	0.95-19 ppm	10 TUBES	GAS180L5
Diisobutyle cétone	0.2-1%/vol	10 TUBES	GAS102L3
Diisobutyle cétone	0.58-29 ppm	10 TUBES	GAS91L3
Diisobutylene	45-540 ppm	10 TUBES	GAS1211



Pompe pour tubes colorimétrique (avec sacoché)

TUV100S

Document non contractuel. Toute reproduction totale ou partielle par quelque procédé que ce soit est strictement interdite sans l'accord de GazDetect.



Tubes colorimétriques

Liste des gaz : D/E



GAZ - VAPEUR	GAMME de MESURE	CONDITIONNEMENT	CODIFICATION
Diisopropyl Benzene	12-400 ppm	10 TUBES	GAS141L3
Diisopropyl Toluene	12-400 ppm	10 TUBES	GAS141L4
Diisopropylamine	0.3-6 ppm	10 TUBES	GAS180L6
Diisopropylamine	5-100 ppm	10 TUBES	GAS1806
Diméthylaminopropylamine	0.6-12 ppm	10 TUBES	GAS180L7
Diméthylaminopropylamine	8-160 ppm	10 TUBES	GAS1807
Diméthylaniline	2.5-30 ppm	10 TUBES	GAS1811
Diméthyléthylamine	0.3-6 ppm	10 TUBES	GAS180L19
Diméthyléthylamine	4 - 80 ppm	10 TUBES	GAS18016
Diméthylformamide	0,8 - 90 ppm	10 TUBES	GAS183
Diméthylhydrazine	0.1-2 ppm	10 TUBES	GAS1851
Di-n-butylamine	0.4-8 ppm	10 TUBES	GAS180L8
Di-n-butylamine	5-100 ppm	10 TUBES	GAS1809
Dioxane	25 - 140 ppm	10 TUBES	GAS159
Dioxane	0,1 - 6%/vol.	10 TUBES	GAS163
Dioxyde d'azote	0.2-4 ppm	10 TUBES	GAS806
Dioxyde d'azote	0.5-125 ppm	10 TUBES	GAS9L1
Dioxyde de chlore	0,025-1,2 ppm	10 TUBES	GAS23L
Dioxyde de chlore	0,1-106 ppm	10 TUBES	GAS23M
Dioxyde de soufre	0,05 - 10 ppm	10 TUBES	GAS5LB
Dioxyde de soufre	0.05-60 ppm	10 TUBES	GAS5LA
Dioxyde de soufre	125-200 ppm	10 TUBES	GAS5L
Dioxyde de soufre	0.5 - 8 %/vol.	10 TUBES	GAS5H
Dioxyde de soufre	20 - 3600 ppm	10 TUBES	GAS5M
Dioxyde de soufre	0.1 - 25 ppm	10 TUBES	GAS5LC
Dioxyde de soufre	1.5-30 ppm	10 TUBES	GAS802
Dioxyde d'hydrogène	0,5 - 10 ppm	10 TUBES	GAS32
Dipropylamine	0.37-7 ppm	10 TUBES	GAS180L9
Dipropylamine	4-80 ppm	10 TUBES	GAS18010
Divinyl benzène	1-15 ppm	10 TUBES	GAS124L1
Divinyl methoxysilane	2.5-40 ppm	10 TUBES	GAS113L1
Epichlorohydrine	1.2-120 ppm	10 TUBES	GAS163L1
Éthanolamine	1.95-39 ppm	10 TUBES	GAS180L10
Éthanolamine	7-140 ppm	10 TUBES	GAS180L17
Ether éthylique	0,04 - 1%/vol.	10 TUBES	GAS161
Ether éthylique (faible plage)	10 - 1200 ppm	10 TUBES	GAS161L
Ether méthylique	0.03-0.85%/vol.	10 TUBES	GAS1612
Éthyl benzène	1-70 ppm	10 TUBES	GAS122L3
Ethyl benzylchloride	2.5-50 ppm	10 TUBES	GAS131LA3
Éthylamine	0.45-9 ppm	10 TUBES	GAS180L11
Éthylamine	5-100 ppm	10 TUBES	GAS18011
Ethylène	0.1-2%/vol.	10 TUBES	GAS1713
Ethylène	0.35-16.8%/vol.	10 TUBES	GAS1033
Ethylène	25 - 800 ppm	10 TUBES	GAS172
Ethylène (faible plage)	0.2 - 50 ppm	10 TUBES	GAS172L
Ethylène glycol (faible plage)	10 - 100 mg/m3	10 TUBES	GAS165L
Ethylène glycol monobutyl ether	30-1000 ppm	10 TUBES	GAS113L2
Ethylène glycol monobutyl ether	62.5-1000 ppm	10 TUBES	GAS113L4
Ethylène glycol monobutyl ether	15-90 ppm	10 TUBES	GAS113L6
Ethylène glycol monobutyl ether acetate	6-96 ppm	10 TUBES	GAS113L3
Ethylène glycol monobutyl ether acetate	20-1300 ppm	10 TUBES	GAS113L5
Éthylènediamine	0.9-18 ppm	10 TUBES	GAS180L12
Éthylènediamine	14 - 280 ppm	10 TUBES	GAS18012
Ethylmercaptan	0,1 - 8 ppm	10 TUBES	GAS70L2
Ethylmercaptan	0,5 - 120 ppm	10 TUBES	GAS72



Pompe pour tubes colorimétrique (avec sacoche)

TUV100S

Document non contractuel. © Toute reproduction totale ou partielle par quelque procédé que ce soit est strictement interdite sans l'accord de GazDetect.



Tubes colorimétriques

Liste des gaz : E/I



GAZ - VAPEUR	GAMME de MESURE	CONDITIONNEMENT	CODIFICATION
Ethylmercaptan	100-3800 ppm	10 TUBES	GAS71H1
Ethylmercaptan (faible plage)	0,25 - 75 ppm	10 TUBES	GAS72L
Ethylmercaptan en GPL	2,5 - 40 ppm	10 TUBES	-
Ethylmorpholine	0,3-6 ppm	10 TUBES	GAS180L21
Ethylmorpholine	5-100 ppm	10 TUBES	GAS18018
Fluorochlorocarbures (faible plage)	1 - 54 ppm	10 TUBES	-
Fluorochlorocarbures PYR	10 - 400 ppm	10 TUBES	-
Fluorochlorocarbures PYR (plage élevée)	250 - 6000 ppm	10 TUBES	-
Fluorure d'hydrogène	0,25 - 100 ppm	10 TUBES	GAS17
Fluorure d'hydrogène	0,09 - 72 ppm	10 TUBES	GAS17L
Formaldéhyde	2 - 200 ppm	10 TUBES	GAS91
Formaldéhyde (faible plage)	0,1 - 32,5 ppm	10 TUBES	GAS91L
Formaldéhyde (plage élevée)	8 - 6400 ppm	10 TUBES	GAS91M
Formaldéhyde (très faible plage)	0,05 - 1 ppm	10 TUBES	GAS91LL
Fumée	-	6 TUBES	-
Furfural	2-30 ppm	10 TUBES	GAS1542
Gaz de pétrole liquéfié	0,02 - 0,8% /vol.	10 TUBES	GAS100A
Gazoline	0,015 - 1,2%/vol.	10 TUBES	GAS101
Gazoline	0,1 - 2%/vol.	10 TUBES	GAS1M1
Gazoline (faible plage)	30 - 2000 ppm	10 TUBES	GAS101L1
Heptane	0,015-1,2%/vol.	10 TUBES	GAS1011
Heptane	0,035-1,68%/vol.	10 TUBES	GAS1034
Heptane	30-2000 ppm	10 TUBES	GAS101L2
Heptane	90-2700 ppm	10 TUBES	GAS1052
Hexaméthylènediamine	1,55-31 ppm	10 TUBES	GAS180L13
Hexane	0,25 - 1,2 %/vol.	10 TUBES	GAS1035
Hexane (faible plage)	10 - 1200 ppm	10 TUBES	GAS102L
Hexane (faible plage)	80 - 2400 ppm	10 TUBES	GAS1053
Hexane (plage élevée)	0,015 - 1,2 %/vol.	10 TUBES	GAS102H
Hexylamine	0,65-13 ppm	10 TUBES	GAS180L14
Hexylamine	9-180 ppm	10 TUBES	GAS18019
Hydrazine	0,05 - 2 ppm	10 TUBES	GAS185
Hydrocarbure aromatique	0,4-200 ppm	10 TUBES	GAS120
Hydrocarbures aliphatiques	6 - 3000 ppm	10 TUBES	GAS140
Hydrocarbures classe inférieure	0,05 - 2,4%/vol.	10 TUBES	GAS103
Hydrocarbures classe supérieur	100 - 3000 ppm	10 TUBES	GAS105
Hydrocarbures distillats de pétrole	0,5 - 28 mg/l	10 TUBES	GAS106
Hydrogène	0,5 - 2%/vol.	10 TUBES	GAS14M
Iodine	0,12-2,4 ppm	10 TUBES	GAS804
Iodine	0,2-12 ppm	10 TUBES	GAS9L
Iodure de méthyle	0,5-108 ppm	10 TUBES	GAS230
Iodure de méthyle	100-34800 ppm	10 TUBES	GAS230H
Iodure de méthyle	0,32-32 ppm	10 TUBES	GAS121L1
Iodure de méthylène	0,4-20 ppm	10 TUBES	GAS121L2
Isobutane	0,035 - 1,68%/vol.	10 TUBES	GAS1036
Isobutane	55-3080 ppm	10 TUBES	GAS1041
Isobutene	0,07 - 2,2%/vol.	10 TUBES	GAS101L3
Isooctane (Triméthylpentane)	0,027-0,54%/vol.	10 TUBES	GAS1013
Isopentane	0,045-2,16%/vol.	10 TUBES	GAS1037
Isophorone	2 - 30 ppm	10 TUBES	GAS1543
Isopropyl ether	0,018-0,45%/vol.	10 TUBES	GAS1611
Isopropyl ether	22,5-720 ppm	10 TUBES	GAS141L6
Isopropyl Mercaptan	10-240 ppm	10 TUBES	GAS701
Isopropylamine	0,45-9 ppm	10 TUBES	GAS180L15
Isopropylamine	5,5-110 ppm	10 TUBES	GAS18013



Pompe pour tubes colorimétrique (avec sacoche)

TUV100S

Document non contractuel. Toute reproduction totale ou partielle par quelque procédé que ce soit est strictement interdite sans l'accord de GazDetect.



Tubes colorimétriques

Liste des gaz : I/P



GAZ - VAPEUR	GAMME de MESURE	CONDITIONNEMENT	CODIFICATION
Isothiocyanate d'allyle	5 - 200 ppm	10 TUBES	GAS1491
Mercaptan méthylique	0,25 - 140 ppm	10 TUBES	GAS71
Mercaptan méthylique (plage élevée)	20 - 2700 ppm	10 TUBES	GAS71H
Mercaptans	0,5 - 120 ppm	10 TUBES	GAS70
Mercaptans (faible plage)	0,1 - 8 ppm	10 TUBES	GAS70L
Méthacrylate de méthyle	10 - 500 ppm	10 TUBES	GAS149
Méthacrylonitrile	0,2 - 32 ppm	10 TUBES	GAS192
Methaldehyde	0.065-3.25 ppm	10 TUBES	GAS91L4
Méthyl Butane Nitrile	0.4 - 12 ppm	10 TUBES	GAS135
Méthylamine	0.5-10 ppm	10 TUBES	GAS180L16
Méthylamine	5-100 ppm	10 TUBES	GAS18014
Méthylaniline	3.5-42 ppm	10 TUBES	GAS1812
Méthylchloroforme (Trichloroéthane)	100 - 2000 ppm	10 TUBES	GAS135
Méthylchloroforme (Trichloroéthane)	7 - 660 ppm	10 TUBES	GAS135L
Méthylchloroforme (Trichloroéthane)	100 - 1500 ppm	10 TUBES	GAS131LA
Méthylcyclohexane	0.04-0.84%/vol.	10 TUBES	GAS102H2
Méthylcyclohexanol	5 - 100 ppm	10 TUBES	GAS119
Méthylcyclohexanone	2 - 100 ppm	10 TUBES	GAS155
Méthyléthylcétone	0,02 - 0,6 %/vol.	10 TUBES	GAS152
Méthylhydrazine	0.6-12 ppm	10 TUBES	GAS1852
Méthylisobutylcétone	0,01 - 0,6 %/vol.	10 TUBES	GAS153
Méthylisobutylcétone	2.5-130 ppm	10 TUBES	GAS153L
Méthylmorpholine	5-100 ppm	10 TUBES	GAS18021
Méthylpyrrolidone	50-270 ppm	10 TUBES	GAS18020
Monochlorobenzene	2 - 500 ppm	10 TUBES	GAS126
Monochlorobenzene (faible plage)	0,5 - 43 ppm	10 TUBES	GAS126L
Monoxyde de carbone	25 - 2000 ppm	10 TUBES	GAS1LM
Monoxyde de carbone (faible plage)	8 - 1000 ppm	10 TUBES	GAS1LA
Monoxyde de carbone (faible plage)	2,5 - 2000 ppm	10 TUBES	GAS1L
Monoxyde de carbone (plage élevée)	0,1 - 10 %/vol.	10 TUBES	GAS1H
Monoxyde de carbone (plage moyenne)	0,05 - 4%/vol.	10 TUBES	GAS1M
Monoxyde de carbone (plage très élevée)	1 - 40 %/vol.	10 TUBES	GAS1HH
Monoxyde de carbone (très faible plage)	1 - 30 ppm	10 TUBES	GAS1LC
Monoxyde de carbone (très faible plage)	5 - 50 ppm	10 TUBES	GAS1LL
Monoxyde de carbone dans l'hydrogène	5 - 600 ppm	10 TUBES	GAS1LK
Morpholine	0.5-10 ppm	10 TUBES	GAS180L18
Morpholine	9 - 180 ppm	10 TUBES	GAS18015
Naphtalène	0.5-14 ppm	10 TUBES	GAS601
Nickel-carbonyle	10 - 800 ppm	10 TUBES	-
Nitroparaffines	0,5 - 30 ppm	10 TUBES	-
Nonane	130-3900 ppm	10 TUBES	GAS1054
Octane	0.036-0.72%/vol.	10 TUBES	GAS1012
Octane	100-3000ppm	10 TUBES	GAS1055
Oxyde de mésityle	33.8-1080 ppm	10 TUBES	GAS141L7
Oxyde d'éthylène	0.1-10 ppm	10 TUBES	GAS163LL
Oxyde d'éthylène	0,05 - 3 %/vol.	10 TUBES	GAS1631
Oxyde d'éthylène (faible plage)	0,4 - 350 ppm	10 TUBES	GAS163L
Oxyde nitriques (faible plage)	0,04 - 16,5 ppm	10 TUBES	GAS11L
Oxyde nitriques (faible plage)	50 - 2500 ppm	10 TUBES	GAS11HA
Oxydes nitriques	5 - 625 ppm	10 TUBES	GAS11S
Oxydes nitriques	2,5 - 200 ppm	10 TUBES	GAS10
Oxygène	3 - 24 %/vol.	10 TUBES	GAS31B
Ozone (faible plage)	0,025 - 3 ppm	10 TUBES	GAS18L
Ozone (plage moyenne)	4 - 400 ppm	10 TUBES	GAS18M
Pentachloroethane	40-500 ppm	10 TUBES	GAS133L1



Pompe pour tubes colorimétrique (avec sacoche)

TUV100S

Document non contractuel. © Toute reproduction totale ou partielle par quelque procédé que ce soit est strictement interdite sans l'accord de GazDetect.



Tubes colorimétriques

Liste des gaz : P/S



GAZ - VAPEUR	GAMME de MESURE	CONDITIONNEMENT	CODIFICATION
Pentaméthylenediamine	0.75-15 ppm	10 TUBES	GAS180L22
Pentane	0.0375-1.8%/vol.	10 TUBES	GAS1038
Pentane	30-1680 ppm	10 TUBES	GAS1042
Pentènenitrile	0,5 - 15 ppm	10 TUBES	GAS193
Peroxyde d'azote	0,5 - 125 ppm	10 TUBES	-
Phénol	0,4 - 187 ppm	10 TUBES	GAS60
Phosgène	0,05 - 2 ppm	10 TUBES	GAS16
Phosphine	2,5 - 100 ppm	10 TUBES	GAS7
Phosphine	0,15 - 5 ppm	10 TUBES	GAS7L
Phosphine	0,05 - 9,8 ppm	10 TUBES	GAS7LA
Phosphine	2,5 - 1000 ppm	10 TUBES	GAS7J
Phosphine	200-2500 ppm	10 TUBES	GAS7H
Pinene	95-1140 ppm	10 TUBES	GAS1213
Polytec I	Qualitative ppm	10 TUBES	GAS107
Polytec II	Qualitative ppm	10 TUBES	GAS25
Polytec III	Qualitative ppm	10 TUBES	GAS26
Polytec IV	Qualitative ppm	10 TUBES	GAS27
Propane	0,05 - 2,4 %/vol.	10 TUBES	GAS1031
Propionaldehyde	0.76 - 38 ppm	10 TUBES	GAS91L5
Propionaldehyde	24-1880 ppm	10 TUBES	GAS151L2
Propionitrile	50-1200 ppm	10 TUBES	GAS1911
Propyl alcohol	0.04-2.5%/vol.	10 TUBES	GAS1131
Propyl alcohol	65-1040 ppm	10 TUBES	GAS113L7
Propyl mercaptan	0.12-9.6 ppm	10 TUBES	GAS70L3
Propyl mercaptan	22.5-540 ppm	10 TUBES	GAS702
Propylamine	0.5-10 ppm	10 TUBES	GAS180L23
Propylamine	6-120 ppm	10 TUBES	GAS18022
Propylène dichloride	40-800 ppm	10 TUBES	GAS131LA4
Propylène oxide	0.065-3.9%/vol.	10 TUBES	GAS1632
Propylène oxide	1-100 ppm	10 TUBES	GAS163L2
Propylèneimine	0.35-7 ppm	10 TUBES	GAS180L24
Propylèneimine	5.5-110 ppm	10 TUBES	GAS18023
Pyridine	0,2-35 ppm	10 TUBES	GAS182
Sec-butanol	5-150 ppm	10 TUBES	GAS115
Stoddard	50 - 8000 mg/m3	10 TUBES	GAS128
Styrène	0.075-0.9%/vol.	10 TUBES	GAS1531
Styrène	10 - 1500 ppm	10 TUBES	GAS124
Styrène (faible plage)	2 - 100 ppm	10 TUBES	GAS124L
Sulfure de carbone	0,63 - 100 ppm	10 TUBES	GAS13
Sulfure de carbone (plage moyenne)	20 - 4000 ppm	10 TUBES	GAS13M
Sulfure de carbonyle	5 - 200 ppm	10 TUBES	GAS21
Sulfure de carbonyle (faible plage)	2 - 125 ppm	10 TUBES	GAS21LA
Sulfure de méthylène (PYR)	0,25 - 6 ppm	10 TUBES	-
Sulfure d'hydrogène	1 - 40 %/vol.	10 TUBES	GAS4HT
Sulfure d'hydrogène	0.5 - 12 ppm	10 TUBES	GAS4LB
Sulfure d'hydrogène (faible plage)	1 - 240 ppm	10 TUBES	GAS4L
Sulfure d'hydrogène (plage élevée)	25 - 1600 ppm	10 TUBES	GAS4HM
Sulfure d'hydrogène (plage élevée)	10 - 4000 pm	10 TUBES	GAS4H
Sulfure d'hydrogène (plage moyenne)	12,5 - 500 ppm	10 TUBES	GAS4M
Sulfure d'hydrogène (plage très élevée)	1 - 4 %/vol.	10 TUBES	GAS4HH
Sulfure d'hydrogène (plage très élevée)	0,25 - 20 %/vol.	10 TUBES	GAS4HP
Sulfure d'hydrogène (très faible plage)	0,1 - 4 ppm	10 TUBES	GAS4LT
Sulfure d'hydrogène (très faible plage)	1 - 40 ppm	10 TUBES	GAS4LK
Sulfure d'hydrogène (très faible plage)	0,25 - 120 ppm	10 TUBES	GAS4LL
Sulfure d'hydrogène et bioxyde de soufre (simultané)	1.25 - 120 ppm H2S 0,25 - 20 ppm SO2	10 TUBES	GAS45S



Pompe pour tubes colorimétrique (avec sacoche)

TUV100S

Document non contractuel. Toute reproduction totale ou partielle par quelque procédé que ce soit est strictement interdite sans l'accord de GazDetect.



Tubes colorimétriques

Liste des gaz : S/X



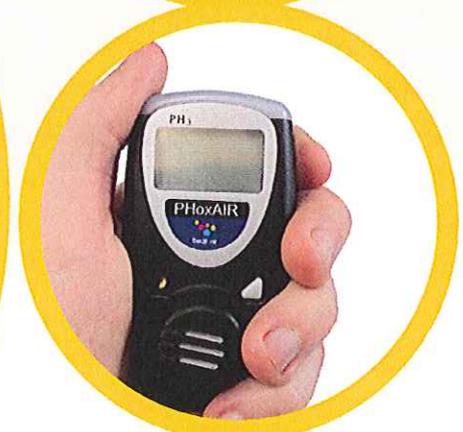
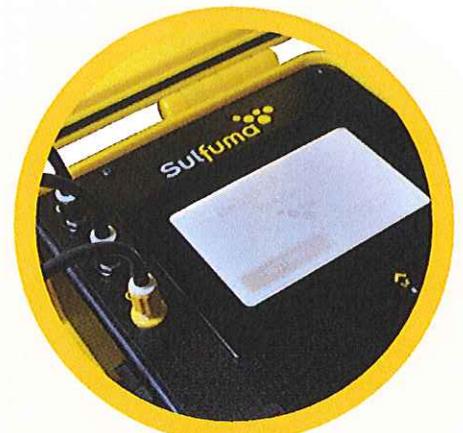
GAZ - VAPEUR	GAMME de MESURE	CONDITIONNEMENT	CODIFICATION
Sulfure d'hydrogène et bioxyde de soufre (total)	0.02 - 8%/vol.	10 TUBES	GAS45H
Tert-butyl alcool	0.05-1.2%/vol.	10 TUBES	GAS102L4
Tert-butylamine	5.5-110 ppm	10 TUBES	GAS18024
Tert-butylmercaptan	0.1-8 ppm	10 TUBES	GAS70L4
Tert-butylmercaptan	2.5 - 150 mg/m3	10 TUBES	GAS75
Tert-butylmercaptan (faible plage)	0.5 - 30 mg/m3	10 TUBES	GAS75L
Tert-butylmercaptan et sulfure de méthylène	1 - 15 mg/m3	10 TUBES	GAS77
Tétrachloroéthane	2-30 ppm	10 TUBES	GAS131L
Tétrachloroéthylène	0.075-1.5%/vol.	10 TUBES	GAS132HH1
Tétrachloroéthylène (faible plage)	0.5 - 75 ppm	10 TUBES	GAS133L
Tétrachloroéthylène (plage élevée)	7 - 900 ppm	10 TUBES	GAS133HA
Tétrachloroéthylène (plage moyenne)	2 - 250 ppm	10 TUBES	GAS133M
Tétrachloroéthylène (très faible plage)	0.1 - 9 ppm	10 TUBES	GAS133LL
Tétrachlorure de carbone	0.5 - 60 ppm	10 TUBES	GAS134
Tétrachlorure de carbone	0.25 - 25 ppm	10 TUBES	GAS134L
Tetrahydrofuranne	0.056-1.4%/vol.	10 TUBES	GAS1613
Tetrahydrofuranne	20 - 800 ppm	10 TUBES	GAS1591
Tetrahydrothiophène	10-100mg/m3	10 TUBES	GAS76M1
Tetrahydrothiophène	1 - 10 ppm	10 TUBES	GAS76
Tetrahydrothiophène (plage élevée)	10 - 200 ppm	10 TUBES	GAS76H
Tetramethylenediamine	0.8-16 ppm	10 TUBES	GAS180L25
Tetramethylenediamine	8.5-170 ppm	10 TUBES	GAS18025
Thionyl chloride	1.44-21.6 ppm	10 TUBES	GAS5LA1
Toluène	0.02-0.8%/vol.	10 TUBES	GAS1614
Toluène	5 - 600 ppm	10 TUBES	GAS122
Toluène (faible plage)	1 - 100 ppm	10 TUBES	GAS122L
Toluidine	5 - 60 ppm	10 TUBES	GAS1813
Trichloroacetic acid	1-37.5 ppm	10 TUBES	GAS15L2
Trichloroéthane	0.06 - 1.2% vol	10 TUBES	GAS171
Trichloroéthylène (faible plage)	1 - 70 ppm	10 TUBES	GAS132L
Trichloroéthylène (plage élevée)	20 - 1300 ppm	10 TUBES	GAS132HA1
Trichloroéthylène (plage moyenne)	2 - 250 ppm	10 TUBES	GAS132M
Trichloroéthylène (plage très élevée)	0.05 - 2.5 %/vol.	10 TUBES	GAS132HH
Trichloroéthylène (très faible plage)	0.125 - 8,8 ppm	10 TUBES	GAS132LL
Trichlorure de bore	0.5-20 ppm	10 TUBES	GAS12L1
Triethylamine	0.3-6 ppm	10 TUBES	GAS180L26
Triethylamine	4.5-9 ppm	10 TUBES	GAS18026
Triméthyl Benzene	10-300 ppm	10 TUBES	GAS1231
Trimethylamine	0.25-5 ppm	10 TUBES	GAS180L27
Trimethylamine	25-250 ppm	10 TUBES	GAS3M1
Trimethylamine	3.5-70 ppm	10 TUBES	GAS18027
Vapeur de mercure	0.05 - 13,2 mg/m3	10 TUBES	GAS40
Vapeur d'eau	0.5 - 32 mg/l	10 TUBES	GAS6
Vapeur d'eau (faible plage)	0.05 - 2 mg/l	10 TUBES	GAS6LLP
Vapeur d'eau (très faible plage)	2 - 10 lb/mmcf	10 TUBES	GAS6L
Vapeur d'eau point de rosée de pipeline	6 - 40 lb/mmcf	10 TUBES	GAS6LP
Vinylidene Chloride	0.4-40.6 ppm	10 TUBES	GAS130L1
Vinyltriméthoxysifane	2.5-40 ppm	10 TUBES	GAS113L8
Xylene	5 - 625 ppm	10 TUBES	GAS123
Xylene	0.1-1.2%/vol.	10 TUBES	GAS100A1
Xylene	2-200 ppm	10 TUBES	GAS122L4
Xylene	0-200 ppm	10 TUBES	GAS123L



Pompe pour tubes colorimétrique (avec sacoche)

TUV100S

Bedfont Fumigation Range

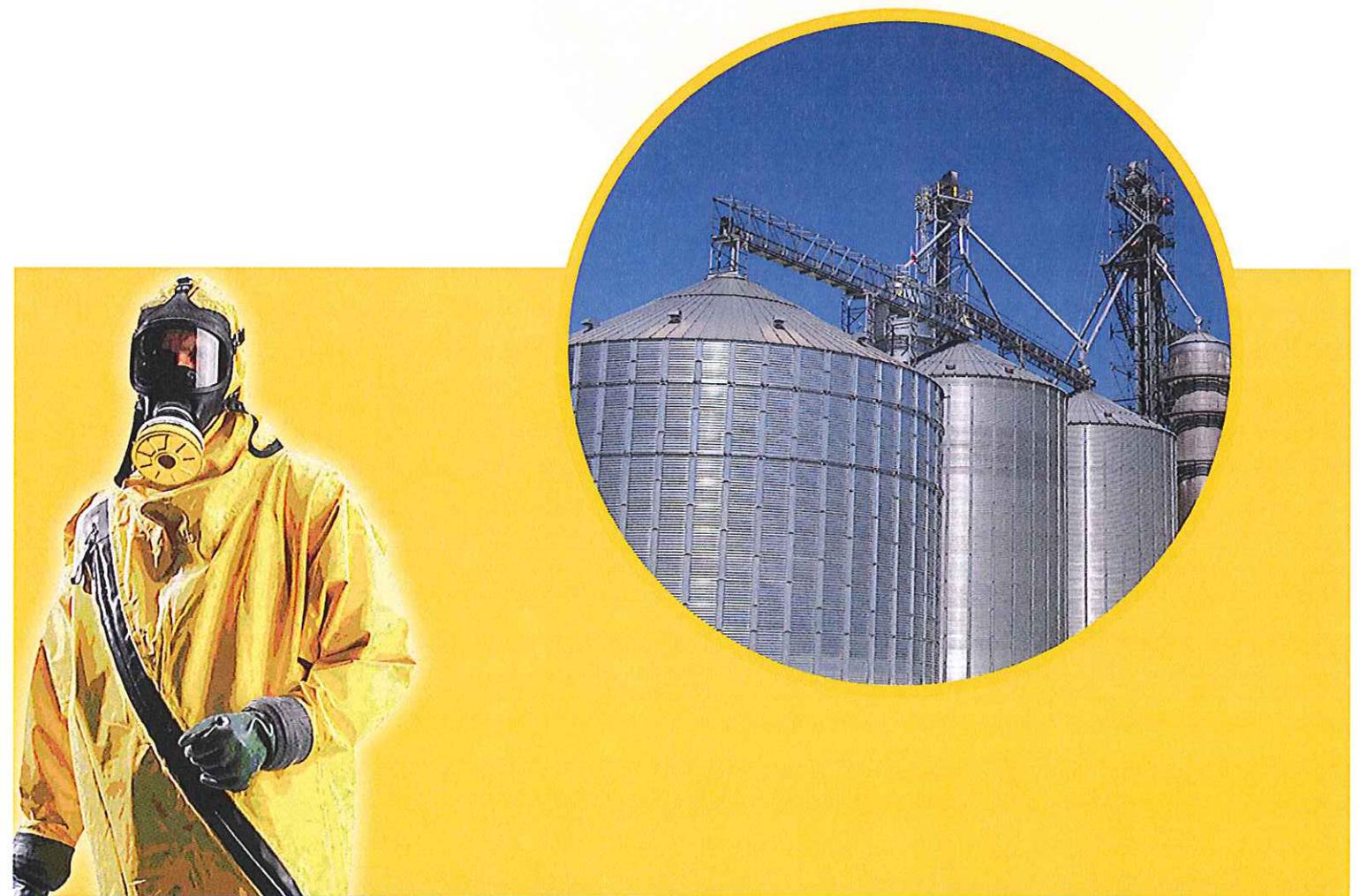


Fumigant gas use with safety and peace of mind



Contents

	Page
Fumigation Procedure	2
Methyl Bromide - MBfuma	3 - 4
Sulfuryl Fluoride - Sulfuma	5 - 6
Phosphine - Phosfuma	7
Phox-Air	9



Fumigation Procedure

Fumigation is the process of adding a fumigant gas to an enclosed space with the objective of killing pests.

Best fumigation practice is the process that provides successful treatment and results from a practical combination of all the procedures required during a fumigation treatment to ensure that:

- The people carrying out the fumigation remain safe and are not harmed in any way
- All people in the area surrounding the fumigation treatment area, remain safe and are not harmed
- The environment is not harmed
- All life stages of the target pests are killed
- The commodity or product being treated is not damaged in any way

Highly effective monitoring of the concentration of fumigant gas in a treatment area guarantees the correct exposure level has been maintained for the complete eradication of infestation.

Monitoring is the process of measuring the concentration of fumigant gas inside a fumigation enclosure and in the area surrounding a fumigation enclosure.

Monitoring gas concentrations inside a fumigation enclosure allows the fumigator to:

- Check if the correct quantity of gas has been introduced into the fumigation enclosure.
- Determine when the gas inside the fumigation enclosure is evenly distributed, and when to start timing the exposure period
- Check if the fumigant is leaking out of the enclosure
- Make dosage corrections to ensure that the fumigation treatment will be successful
- Determine if and when the target endpoint gas concentration has been reached

With this in mind Bedfont have developed a range of fumigation monitors to ensure safety and peace of mind for staff that safe working levels are reached prior to re-entry to treatment area.

Methyl Bromide

Fumigation has been used globally as a disinfestation treatment for many years. It has a reputation for effectiveness against a wide range of pests and commodity combinations. It is favoured in many countries for plant quarantine because of its reputation for having good penetration ability; rapid action; high toxicity to a broad spectrum of insects and similar pests.

It is frequently used for treating timber, agricultural products, empty containers, foodstuffs, seeds and plants.

The concentration of Methyl Bromide required for successful fumigation will vary depending on the commodity being fumigated, the size of fumigation area, etc. This concentration of Methyl Bromide must be closely monitored for effective fumigation and for this purpose Bedfont has developed the MBfuma monitor which measures Methyl Bromide in the range of 0 – 200mg/L.

MBfuma

- For use with Methyl Bromide fumigant
- 0 – 200mg/l measuring range
- Rapid warm-up and response time
- Portable
- Mains or battery operation
- Automatic sampling system
- Easy to use and maintain
- Fast accurate results
- Audible and visual alarm indicators
- Connectivity to a PC through USB port



Technical Specification

Gas Detected:	Methyl Bromide (CH ₃ Br)														
Detection Range: Fumigation range):	0 – 200 mg/L														
Detection Resolution Fumigation range:	1 mg/L														
Sensor Type:	Thermal Conductivity Sensor														
Sensor Accuracy:	+/- 2% of span														
Display:	High contrast 4.3" LCD screen														
Controls:	Tactile membrane keyboard														
Warm-up Time:	< 60 seconds														
Response Time:	< 30 seconds typical														
Operating Temperature:	0 – 40°C														
Sensor Life:	2 - 3 years expected 6 month guarantee														
Interference:	Any gas with a thermal conductivity significantly different from air will produce a response on the unit. (see below as a guide)														
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>GAS</th> <th>THERMAL CONDUCTIVITY</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Air</td> <td>64.2</td> </tr> <tr> <td>Ammonia</td> <td>61.58</td> </tr> <tr> <td>Carbon Dioxide</td> <td>41.74</td> </tr> <tr> <td>Carbon Monoxide</td> <td>61.99</td> </tr> <tr> <td>Methane</td> <td>85.54</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>64.06</td> </tr> </tbody> </table>	GAS	THERMAL CONDUCTIVITY	Air	64.2	Ammonia	61.58	Carbon Dioxide	41.74	Carbon Monoxide	61.99	Methane	85.54	Nitrogen	64.06
GAS	THERMAL CONDUCTIVITY														
Air	64.2														
Ammonia	61.58														
Carbon Dioxide	41.74														
Carbon Monoxide	61.99														
Methane	85.54														
Nitrogen	64.06														
Memory:	On-board memory equivalent to 1000 reading points														
Power Supply:	Mains power lead Internal rechargeable Li-Ion battery														
Maximum ambient operating level:	200 mg/L CH ₃ Br														
Power Supply:	Mains power lead Internal rechargeable Li-Ion battery														
Time to Full Charge:	Approximately 3 hours.														
Dimensions:	Max. case dimensions (mm): 274 (W) x 250 (H) x 124 (D)														
Weight:	2.35kg (2.01kg without the power lead and USB lead)														
Construction															
External:	IP67 compliant protective case: Watertight, Airtight, Rustproof, Dustproof and Crush Resistant*														
Internal:	Hard anodised aluminium instrument plate.														
Connectivity:	USB														
Extra Features:	Automatic Sampling Pump Visual and Audible Alarms Temperature compensation 6 Months Calibration Interval Data logging Capability														

Sulfuryl Fluoride

Sulfuryl fluoride is a post harvest fumigant developed by Dow AgroSciences LLC. Fumigation is usually the preferred method of post harvest pest eradication because the pests can be anywhere within the commodity, storage or processing structure, mill or food handling establishment.

Sulfuryl fluoride is a viable alternative to methyl bromide for fumigation of mills, warehouses, storage structures, transportation and many commodities and food within them.

Sulfuryl fluoride, as with most fumigants, needs to be monitored to ensure fumigation is carried out effectively and also to ensure that the fumigation environment is safe for personnel re-entry. It is for this purpose that Bedfont have developed the Sulfuma monitor to ensure that the adequate fumigant level is reached during a fumigation process.

The Sulfuma monitor uses a thermal conductivity sensor to detect sulfuryl fluoride in the range of 0 – 200mg/L.

Sulfuma

- For use with Sulfuryl Fluoride fumigant
- 0 – 200 mg/l measuring range
- Portable
- Mains or battery operation
- Automatic sampling system
- Easy to use and maintain
- Fast accurate results
- Audible and visual alarm indicators
- Connectivity to a PC through USB port



Technical Specification

Gas Detected:	Sulfuryl Fluoride (SO ₂ F ₂)														
Detection Range: Fumigation range (course resolution):	0 – 200 mg/L														
Detection Resolution Fumigation range:	1 mg/L														
Sensor Type:	Thermal Conductivity Sensor														
Sensor Accuracy:	+/- 2% of span														
Display:	High contrast 4.3" LCD screen														
Controls:	Tactile membrane keyboard														
Warm-up Time:	< 60 seconds														
Response Time:	< 30 seconds typical														
Operating Temperature:	0 – 40°C														
Sensor Life:	2-3 years expected 6 month guarantee														
Interference:	Any gas with a thermal conductivity significantly different from air will produce a response on the unit. (see below as a guide)														
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>GAS</th> <th>THERMAL CONDUCTIVITY</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Air</td> <td>64.2</td> </tr> <tr> <td>Ammonia</td> <td>61.58</td> </tr> <tr> <td>Carbon Dioxide</td> <td>41.74</td> </tr> <tr> <td>Carbon Monoxide</td> <td>61.99</td> </tr> <tr> <td>Methane</td> <td>85.54</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>64.06</td> </tr> </tbody> </table>	GAS	THERMAL CONDUCTIVITY	Air	64.2	Ammonia	61.58	Carbon Dioxide	41.74	Carbon Monoxide	61.99	Methane	85.54	Nitrogen	64.06
GAS	THERMAL CONDUCTIVITY														
Air	64.2														
Ammonia	61.58														
Carbon Dioxide	41.74														
Carbon Monoxide	61.99														
Methane	85.54														
Nitrogen	64.06														
Memory:	On-board memory equivalent to 1000 reading points														
Power Supply:	Mains power lead Internal rechargeable Li-Ion battery														
Maximum ambient operating level:	200 mg/L SO ₂ F ₂														
Power Supply:	Mains power lead Internal rechargeable Li-Ion battery														
Time to Full Charge:	Approximately 3 hours.														
Dimensions:	Max. case dimensions (mm): 274 (W) x 250 (H) x 124 (D)														
Weight:	2.35kg (2.01kg without the power lead and USB lead)														
Construction															
External:	IP67 compliant protective case: Watertight, Airtight, Rustproof, Dustproof and Crush Resistant*														
Internal:	Hard anodised aluminium instrument plate.														
Connectivity:	USB														
Extra Features:	Automatic Sampling Pump Visual and Audible Alarms Temperature compensation 6 Months Calibration Interval Data logging Capability														



Phosphine

Phosphine is used as a fumigant during the storage of agricultural products such as nuts, seeds, grains, coffee and tobacco.

For fumigation using the Phosphine gas Bedfont supply:

Phosfuma

The Phosfuma monitor provides a dual monitoring-range:

The high-sensitivity monitoring capability at low levels provides accurate personnel safety-level readings; the full-scale range provides high-level phosphine monitoring for successful fumigation.

- Lightweight and portable
- Mains or battery operation
- Convenient and easy to use sampling system
- Large high contrast display
- Easy to use and maintain
- Fast, accurate results

Technical Specification

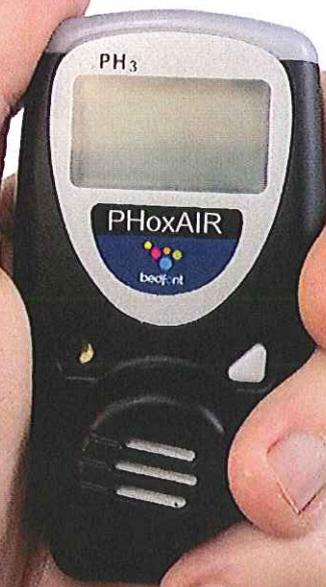
Gas Detected:	Phosphine (PH ₃)
Detection Range:	
Personal Protection range (fine resolution):	0 – 10 ppm
Fumigation range (course resolution):	0 – 2000 ppm
Detection Resolution	
Personal Protection range:	0.1 ppm
Fumigation range:	3 ppm
Sensor Type:	Electrochemical Cell
Sensor Accuracy:	+/- 2% of span
Display:	High contrast 4.3" LCD screen
Controls:	Tactile membrane keyboard
Warm-up Time:	< 60 seconds
Response Time:	< 30 seconds typical
Operating Temperature:	0 – 40°C
Sensor Life:	1 – 2 years expected 6 month guarantee
Sensor Cross Sensitivity:	H ₂ S < 120% NO ₂ < - 40% Cl ₂ < - 15% NO < - 8% SO ₂ < 30% CO < 6% H ₂ < 0.2% C ₂ H ₄ < 10% NH ₃ < 0.2% CO ₂ < 0.1%
Memory:	On-board memory equivalent to 1000 reading points
Power Supply:	Mains power lead Internal rechargeable Li-Ion battery
Maximum ambient operating level:	2000ppm PH ₃
Power Supply:	Mains power lead Internal rechargeable Li-Ion battery
Time to Full Charge:	Approximately 3 hours.
Dimensions:	Max. case dimensions (mm): 274 (W) x 250 (H) x 124 (D)
Weight:	2.35kg (2.01kg without the power lead and USB lead)
Construction	
External:	IP67 compliant protective case: Watertight, Airtight, Rustproof, Dustproof and Crush Resistant*
Internal:	Hard anodised aluminium instrument plate.
Connectivity:	USB
Extra Features:	Automatic Sampling Pump Visual and Audible Alarms Temperature compensation 6 Months Calibration Interval Data logging Capability

PHox-Air

The PHox-Air is a personal gas detector for phosphine. Designed for use in the toughest environments, PHox-Air is a small, lightweight unit that is easy to use and read. Two levels of instantaneous alarm are provided with visual, audible and internal vibrating alarm indicators. It continuously and digitally displays phosphine gas concentrations, STEL, TWA and peak values, as well as high, low TWA and STEL alarms.

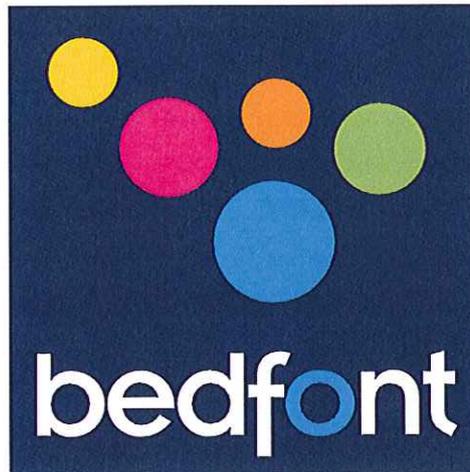
The PHox-Air is easy to use and calibrate, with its single button system. You can choose to use the preset alarms, or set your own.

- Lightweight personal monitor
- Battery operated
- Maintenance free
- Simple to use
- Fast, accurate results



Technical Specification

Gas Detected:	Phosphine (PH ₃)														
Size:	3.62 x 1.92 x 0.92 (9.3 cm x 4.9 cm x 2.2 cm)														
Weight:	3.6 oz (102 g) with clip														
Battery:	User replaceable 3 AA high capacity Lithium battery														
Operating Period:	Typically 1 year or 360minutes of alarm														
Display:	LCD for continuous display of concentration in ppm														
Keypad:	One button operation														
Direct readout:	Instantaneous display of phosphine gas concentration in ppm STEL and TWA values Peak hold Alarm minutes consumes														
Interference:	Any gas with a thermal conductivity significantly different from air will produce a response on the unit. (see below as a guide)														
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>GAS</th> <th>THERMAL CONDUCTIVITY</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Air</td> <td>64.2</td> </tr> <tr> <td>Ammonia</td> <td>61.58</td> </tr> <tr> <td>Carbon Dioxide</td> <td>41.74</td> </tr> <tr> <td>Carbon Monoxide</td> <td>61.99</td> </tr> <tr> <td>Methane</td> <td>85.54</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>64.06</td> </tr> </tbody> </table>	GAS	THERMAL CONDUCTIVITY	Air	64.2	Ammonia	61.58	Carbon Dioxide	41.74	Carbon Monoxide	61.99	Methane	85.54	Nitrogen	64.06
GAS	THERMAL CONDUCTIVITY														
Air	64.2														
Ammonia	61.58														
Carbon Dioxide	41.74														
Carbon Monoxide	61.99														
Methane	85.54														
Nitrogen	64.06														
Alarms:	Audible and visual alarms, vibration alarm, high and low alarms, STEL and TWA alarms and low battery alarm														
Calibration:	Two-point field calibration, auto-zero at startup. User-initiated span/standard reference gas.														
Operating Temperature:	-40°F to 131°F (-40°C to 55°C)														
Operating Humidity:	0-95% relative humidity (non-condensing)														
Case Protection:	Protected against dust and low pressure jets of water														
Attachments:	Wrist strap, stainless steel alligator clip, stainless steel belt clip														
Warranty:	1 year warranty														



Contact Bedfont for a free demonstration
**Fumigant gas use with safety and
peace of mind**

© Bedfont Scientific Limited 2010

Issue 1 - April 2011, Part No: MKT309

Bedfont Scientific Limited reserves the right to change or update this literature without prior notice.
Registered in: England and Wales. Registered No: 1289798



ISO 9001:2008
Cert No. FM 31664
ISO 13485:2003
Cert No. MD 502905





MultiRAE Lite

Wireless Portable Multi-Gas Monitor



The MultiRAE Lite is the optimal one-to-six¹-gas monitoring solution for personal protection (including confined space entry) and multi-gas leak detection applications. The MultiRAE Lite is available in pumped and diffusion versions and features the broadest selection of sensor options in its class. The MultiRAE Lite can be configured to exactly meet the needs and compliance requirements of various countries, industries, and applications.

The MultiRAE Lite's wireless capability provides safety officers real-time access to instrument readings and alarm status from any location² for better visibility and faster incident response.

- Highly versatile and customizable for different applications
- Available in pumped and diffusion versions
- Man Down Alarm with real-time remote wireless notification
- Easy maintenance with replaceable sensors, pump, and plug-and-play battery
- Fully automatic bump testing and calibration with AutoRAE 2³

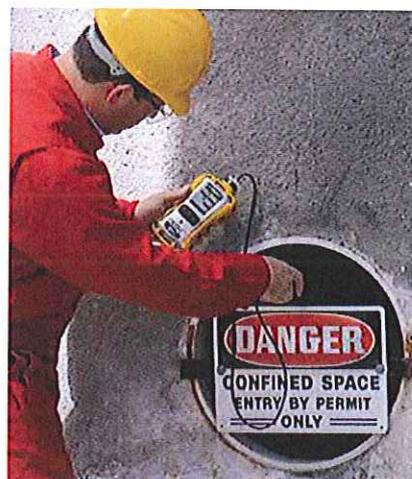
KEY FEATURES

Wireless. Versatile. Proven.

- Wireless access to real-time instrument readings and alarm status from any location
- Unmistakable five-way local and remote wireless notification of alarm conditions²
- Over 25 interchangeable sensor options, including PID⁴ for VOCs, NDIR⁵ and catalytic for combustibles, and NDIR for CO₂
- Intelligent sensors store calibration data, so they can be swapped in the field⁶
- Large graphical display with easy-to-use, icon-driven user interface
- Continuous datalogging (6 months for 5 sensors, 24x7)

APPLICATIONS

- Personal protection and multi-gas leak detection in industries such as:
 - Chemical
 - Food and beverage
 - Oil and gas (downstream)
 - Telecommunications
 - Wastewater treatment
- Fire overhaul



Confined space testing with the MultiRAE Lite



MultiRAE Lite



Wireless Portable Multi-Gas Monitor

SPECIFICATIONS

Instrument Specifications⁷

Size	- Pumped model: 7.6" H x 3.8" W x 2.6" D (193 x 96.5 x 66 mm) - Diffusion model: 6.9" x 3.8" x 2.2" (175 x 96.5 x 56 mm)
Weight	- Pumped model: 31 oz. (880 g) - Diffusion model: 26.8 oz. (760 g)
Sensors	Over 25 intelligent interchangeable field-replaceable sensors including PID for VOCs, electrochemical sensors for toxic gases and oxygen, combustible LEL and NDIR sensors, and CO ₂ NDIR sensor
Battery Options, Runtime ⁸ and Recharge Time	- Rechargeable Li-ion ~12-hr. (pumped)/18-hr. (diffusion) runtime, < 6-hr. recharge time - Extended duration ⁹ Li-ion ~18-hr. (pumped)/28-hr. (diffusion) runtime, < 9-hr. recharge time - Alkaline adapter with 4 x AA batteries ~6-hr. (pumped)/8-hr. (diffusion) runtime
Display	Monochrome graphical LCD display (128 x 160) with backlighting. Automatic screen "flip" feature
Display Readout	- Real-time reading of gas concentrations; PID measurement gas and correction factor; battery status; datalogging on/off; wireless on/off and reception quality. - STEL, TWA, peak, and minimum values
Keypad Buttons	3 operation and programming keys (Mode, Y+, and N/-)
Sampling	Built-in pump or diffusion
Calibration	Automatic with AutoRAE 2 Test and Calibration System ³ or manual
Alarms	Wireless remote alarm notification; audible (95 dB @ 30 cm), vibration, visible (flashing bright red LEDs), and on-screen indication of alarm conditions - Man Down Alarm with pre-alarm and real-time remote wireless notification ²
Datalogging	Continuous datalogging (6 months for 5 sensors at 1-minute intervals, 24/7) - User-configurable datalogging intervals (from 1 to 3,600 seconds)
Communication and Data Download	- Data download and instrument set-up and upgrades on PC via charging and PC comm. cradle, travel charger, or AutoRAE 2 Automatic Test and Calibration System - Wireless data and alarm status transmission via built-in RF modem (optional)
Wireless Network	ProRAE Guardian Real-Time Wireless Safety System
Wireless Frequency	ISM license-free bands
Wireless Range (Typical)	MultiRAE Lite to RAELink3 Mesh or RAELink3 Z1 Mesh modems ~ 33 feet (10 meters)
Operating Temperature	-4° to 122°F (-20° to 50°C)
Humidity	0% to 95% relative humidity (non-condensing)
Dust and Water Resistance	IP-65 (pumped); IP-67 (diffusion)
Hazardous Location Approvals	CSA: Class I, Division 1, Groups A, B, C and D, T4 ATEX: 0575 II 2G Ex ia d IIC T4 Gb IECEx: Ex ia d IIC T4 Gb
CE Compliance (European Conformity)	EMC directive: 2004/109/EC. R&TTE directive: 1999/5/EC. ATEX directive: 94/9/EC
EMI/RFI ⁵	No effect when exposed to 0.43mW/cm ² RF interference from a 5-watt transmitter at 12"
Performance Tests	LEL CSA C22.2 No. 152; ISA-12.13.01
Languages	Arabic, Chinese, Czech, Danish, Dutch, English, French, German, Indonesian, Italian, Japanese, Korean, Norwegian, Polish, Portuguese, Russian, Spanish, and Swedish
Warranty	- Two years on non-consumable components and catalytic LEL, CO, H ₂ S, and O ₂ sensors - One year on all other sensors, pump, battery, and other consumable parts

- 1 A two-gas combination sensor is required for a 6-gas configuration.
- 2 Additional equipment and/or software licenses may be required to enable remote wireless monitoring and alarm transmission.
- 3 Contact RAE Systems for availability.
- 4 PID sensor requires a pumped configuration.
- 5 NDIR combustible sensors require a pumped configuration in CSA countries.
- 6 RAE Systems recommends calibrating sensors on installation.
- 7 Specifications are subject to change.
- 8 Specification for non-wireless monitors.
- 9 Supported in MultiRAE Lite Diffusion only.

Sensor Specifications⁷

PID Sensor ¹	Range	Resolution
VOC 10.6 eV	0 to 1,000 ppm	1 ppm
Combustible Sensors		
Catalytic LEL	0 to 100% LEL	1% LEL
NDIR (0-100% LEL Methane) ²	0 to 100% LEL	1% LEL
NDIR (0-100% Vol. Methane) ²	0 to 100% Vol.	0.1% Vol.
Carbon Dioxide Sensor		
Carbon Dioxide (CO ₂) NDIR	0 to 50,000 ppm	100 ppm
Electrochemical Sensors		
Ammonia (NH ₃)	0 to 100 ppm	1 ppm
Carbon Monoxide (CO)	0 to 500 ppm	1 ppm
Carbon Monoxide (CO), Ext. Range	0 to 2,000 ppm	10 ppm
Carbon Monoxide (CO), H ₂ -comp.	0 to 2,000 ppm	10 ppm
Carbon Monoxide (CO) + Hydrogen Sulfide (H ₂ S) Combo	0 to 500 ppm 0 to 200 ppm	1 ppm 0.1 ppm
Chlorine (Cl ₂)	0 to 50 ppm	0.1 ppm
Chlorine Dioxide (ClO ₂)	0 to 1 ppm	0.03 ppm
Ethylene Oxide (EtO-A)	0 to 100 ppm	0.5 ppm
Ethylene Oxide (EtO-B)	0 to 10 ppm	0.1 ppm
Ethylene Oxide (EtO-C), Ext. Range	0 to 500 ppm	10 ppm
Formaldehyde (HCHO)	0 to 10 ppm	0.05 ppm
Hydrogen (H ₂) ³	0 to 1,000 ppm	2 ppm
Hydrogen Cyanide (HCN)	0 to 50 ppm	0.5 ppm
Hydrogen Sulfide (H ₂ S)	0 to 100 ppm	0.1 ppm
Hydrogen Sulfide (H ₂ S), Ext. Range	0 to 1,000 ppm	1 ppm
Methyl Mercaptan (CH ₃ -SH)	0 to 10 ppm	0.1 ppm
Nitric Oxide (NO)	0 to 250 ppm	0.5 ppm
Nitrogen Dioxide (NO ₂)	0 to 20 ppm	0.1 ppm
Oxygen (O ₂)	0 to 30% Vol.	0.1% Vol.
Phosphine (PH ₃)	0 to 20 ppm	0.1 ppm
Phosphine (PH ₃), Ext. Range ⁹	0 to 1,000 ppm	1 ppm
Sulfur Dioxide (SO ₂)	0 to 20 ppm	0.1 ppm

ORDERING INFORMATION

(MODELS: PGM-620X AND PGM-620XD)

- Wireless² and non-wireless configurations are available
- Refer to the Portables Pricing Guide for part numbers for monitors, accessories, sampling and calibration kits, gas, sensors, and replacement parts

CORPORATE HEADQUARTERS

RAE Systems, Inc.
3775 North First Street
San Jose, CA 95134 USA
raesales@raesystems.com

DS-1071-02

WORLDWIDE SALES OFFICES

USA/Canada 1.877.723.2878
Europe +45.86.52.51.55
Middle East +00971.4.440.5949
China +86.10.5885.8788-3000
Asia Pacific +852.2669.0828

www.raesystems.com



GDA 2 Gas Detector Array 2

Portable detector for hazardous gases and chemical agents

The new **Portable Gas Detector Array** is specifically designed to detect and monitor most common hazardous gases including chemical warfare agents (CWA).

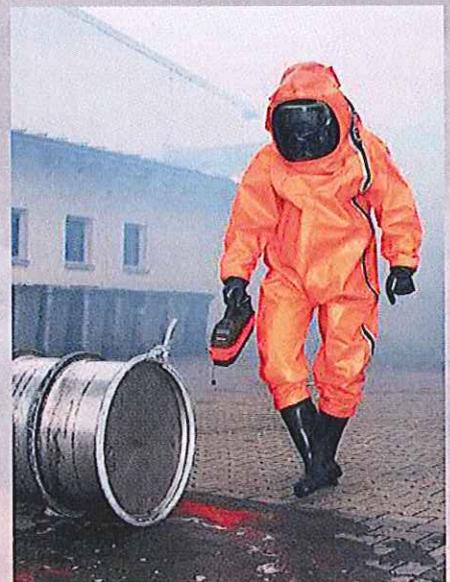
The main detector, an ion-mobility spectrometer (IMS) readily detects ammonia, inorganic sour gases, small chlorinated molecules as well as other electropositive and electronegative compounds. The IMS is also used in the CWA detection mode.

The IMS functions as part of an array that includes a photoionization detector (PID), an electrochemical cell and two metal oxide sensors. With the additional detectors the GDA is able to evaluate other toxic compounds, including benzene, phosgene, vinyl chloride and chlorobenzene.

The **GDA 2's** gas flow system and internal dilution system is ideal for fire and rescue workers operating in harsh environments.

Important features:

- Detects all the main hazardous gases
- Unique combination of different detectors (IMS, PID, EC, MOS)
- Portable instrument with integrated display, optical and visual alarms



- Detection in seconds
- Powered with rechargeable batteries
- Works with computer or in stand-alone mode
- Specifically designed for First Responders: Police, Fire Departments and EMS workers
- Substance identification possible using pattern recognition methods
- Offers a Safe/Unsafe default read out for inexperienced or infrequent operators

AIRSENSE

A N A L Y T I C S

AIRSENSE Analytics GmbH
Hagenower Straße 73 · 19061 Schwerin · Germany
tel: + 49 385 3993 280 · fax: + 49 385 3993 281
email: info@airsense.com · www.airsense.com

Technical Data GDA 2

Hazardous compounds / (GDA-Mode) List with tolerable concentrations*

Substance	Concentration limit* [ppm]	Sensor type	Substance	Concentration limit* [ppm]	Sensor type
Acetic acid	20	IMS, SC	Hydrogen cyanide	5	IMS, EC
Acetone	500	IMS, PID, SC	Hydrogen fluoride	5	(IMS), EC
Acroleine	0.2	SC	Hydrogen sulfide	10	IMS, EC
Acrylonitrile	20	IMS, SC	Methanol	500	IMS, SC
Ammonia	50	IMS, SC, EC	Nitrogen dioxide	1	IMS
Benzene	20	PID, SC	Phosgene	0.1	EC
Carbon dioxide	10000	-	Phosphine	0.5	EC
Carbon disulfide	10	IMS	Styrene	40	IMS, PID, SC
Carbon monoxide	100	SC	Sulfur dioxide	1	IMS, EC
Chlorine	1	IMS, EC	Tetrachloroethylene	100	IMS, SC
Chlorobenzene	100	PID, SC	Toluene	100	PID, SC
Chlorocyanide	0.3	IMS	Toluene diisocyanate	0.02	IMS
Hydrazine	1	IMS	Trichloroethane, 1,1,1-	300	IMS
Ethanol	3000	IMS, PID, SC	Trichloroethane, 1,1,2-	25	IMS
Formaldehyde	1	SC	Trichloroethylene	100	IMS, PID
Hexane, n-	200	PID, SC	Vinyl chloride	100	PID, SC, EC
Hydrogen chloride	5	IMS, EC			

* Selection of chemical compounds (comparable to ERPG), tolerable concentration values for firefighter working 4 hours without breath protection

Chemical Warfare Agents (IMS- Mode)

Nerves	Skin	Blood
GA (Tabun)	HD (S-Lost)	AC
GB (Sarin)	HN (N-Lost)	
GD (Soman)	L (Lewisit)	
GF		
VX		

Modes of Operation: GDA mode for hazardous compounds, IMS mode for chemical warfare agents

Detectors: ion mobility spectrometer (Ni63 ion source, positive and negative mode), photo ionization detector (10.2 eV), electrochemical cell, 2 metal oxide sensors

Sampling System: internal pumps, internal sample dilution system

Measurement Time: typical some seconds to less than 1 min

Identification: different pattern recognition methods available

Display: graphical display integrated, serial port – RS-232

Power: 30W, powered by rechargeable battery and/or power supply

Weight: 4.2 kg (8.4 lbm) (without batteries)

Dimensions: ca. 395 x 112 x 210 mm (ca. 15.7 x 4.5 x 8.4 in)

Options: Infrared heater for thermal desorption and analysis of surfaces

AIRSENSE

A N A L Y T I C S

AIRSENSE Analytics GmbH
 Hagenower Straße 73 · 19061 Schwerin · Germany
 tel: + 49 385 3993 280 · fax: + 49 385 3993 281
 email: info@airsense.com · www.airsense.com



voice²⁰⁰[™]

- Precision analytical mass spectrometry instrument
- Instantaneous identification and quantitation of Volatile Organic Compounds (VOCs)
- Real-time detection down to low level pptv
- Analysis of whole-air and headspace samples in seconds
- Ease of operation with push-button simplicity and no sample preparation
- Suitable for operation in commercial, industrial and research environments

Instantaneous Quantitation

Analysis of complex gas mixtures in real-time is a challenging task.

The Voice200[™] instrument rises to the challenge by providing instantaneous sample analysis with the specificity and quantitation that only mass spectrometry can provide. This unique combination makes the Voice200[™] instrument a desirable solution for a wide range of applications.

Separation by Selection

Unlike other techniques, the technology platform in the Voice200[™] instrument performs separation in real-time by Selective Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS), doing away with complications and delays often associated with column-based GC analysis.

The SIFT-MS technique provides accurate quantitation of most target VOC analytes down to low level pptv.

Simplicity Redefined

Operating and maintaining the Voice200[™] instrument is simplicity itself. With powerful self calibration and validation functions, the self contained system is easy to operate and requires minimal training, making it a perfect fit for commercial and industrial settings.

When more complex analysis is required, the Voice200[™] instrument has the flexibility to be configured to the user's requirements, allowing for thorough and intricate scientific analysis.

Rugged construction with components of proven reliability ensures consistent performance even in the most demanding environments.

Shipping Container Air Analysis

The Voice200[™] instrument provides fast and accurate identification and measurement of hazardous fumigants and toxic compounds present in shipping containers, facilitating worker safety for inspection and devanning personnel. Illegal contraband and goods of interest to customs agencies can also be identified through the detection of their volatile signatures.

Food and Flavour

With its exceptional sensitivity and multiple reagent ion technology platform, the Voice200[™] instrument is an ideal tool for flavour and aroma detection, flavour release analysis and online production process control. As the technology is well suited to a humid environment, real-time samples can be analysed including direct headspace, in-mouth and retro-nasal techniques.

Laboratory Analysis

The Voice200[™] instrument's ability to rapidly analyse whole-air samples makes it the perfect solution for a range of environmental monitoring applications such as stack and vehicle emissions, and ambient air monitoring.

Medical Research

Providing instant analysis of blood headspace, the Voice200[™] instrument is able to decrease diagnosis times for bacterial blood infections.

The Voice200[™] instrument, with its unique ability to analyse moist gas samples in real-time, is a perfect tool for breath research allowing for the development of non-invasive diagnosis of a range of medical conditions.

voice²⁰⁰TM

Analysis Capability

- VOCs: (BP<200°C, Molar Mass <300Da)
- Simultaneous analysis of polar and non-polar compounds
- Ideally suited to any gaseous sample of volatiles (including, whole-air or headspace above solids and liquids, as well as in-mouth and retro-nasal)
- Real-time quantitative analysis

Performance

- Reagent ion source: air/water
- Selectable reagent ions: H₃O⁺, NO⁺, O₂⁺
- Optional Negative ion source O_n⁻ (n=1-3)
- Mass range: 10-300Da
- Mass resolution: unit mass resolution throughout the mass range
- Response Time: <200 ms
- Detection limit: 50 pptv
- Accuracy: Better than +/- 10% in ppbv range
- Linearity: 100 pptv – 0.1%
- Measuring range: 100 pptv – 0.1%
- Standard inlet flow: 10 sccm

Physical Properties

- Height: 900 mm (35.4 in.)
- Width: 725 mm (28.5 in.)
- Depth: 875 mm (34.5 in.)
- Weight: 212 kg (466 lb)
- Integrated castor wheels

Environmental Conditions

- Ambient operating temperature: 10°C to 30°C
- Ambient operating humidity: 5 to 95%
- Storage extremes: -40°C to 65°C
- Maximum temperature fluctuation 3°C/h
- Exhaust facility should be provided for exhaust gases

Sample Introduction

- Whole air
- Sample bag
- Canister
- Direct breath
- Sorbent tube
- Custom integration

Gas Ports

- Helium supply
- Calibration standard

Interfaces

- TFT colour 8.4" LCD touch screen
- Gas inlets fitted with ¼ inch Swagelock bulkheads
- 10/100 Ethernet (TCP/IP)
- Barcode scanner
- Autosampler

Operating Parameters

- Power: 216-264 VAC, 47-63 Hz, 2.0kVA
- Helium consumption: 0.65 atm Lmin-1

Safety Conformance

- IEC61010-1
- EN61010-1

Electromagnetic Conformance

- EN61326
- CISPR 11/EN 55011: Group 1, Class A

Optional Accessories

- Direct breath inlet
- Sample collection case with integrated sampling wand
- Sample bag flushing system
- Custom integration with automated processing equipment or *in vivo* systems

Rapid Identification and Quantification of Common Fumigants and Toxic Chemicals in the Shipping Industry

Frontline workers in the shipping and border security industries face constant danger from exposure to undocumented or incorrectly packaged or applied toxic compounds, such as fumigants and toxic industrial chemicals (TICs).

Unfortunately, until now, protecting workers from these dangers has been difficult as traditional detection technologies have proven too slow, inaccurate or uneconomic for fast-paced modern freight handling facilities.

SIFT-MS is, however, the first technology proven capable of rapidly, simply and accurately detecting and quantifying a broad range of fumigants and TICs, without unnecessarily disrupting freight movements through facilities. With an ability to identify compounds well below risk levels for long-term exposure, SIFT-MS is successfully protecting workers in the shipping and border security industries.

Introduction

Economic gains associated with globalization and increased international trade have multiplied the financial and ecological risks of biosecurity threats. In a world where international trade is worth trillions of dollars, no country can afford to ignore biosecurity threats and the potential for lost markets and crippled industries. To minimize these risks, most countries now demand that imported goods be fumigated, either at source or point of entry.

Another consequence of growing international trade and industrialization is the increasing trade and shipment of toxic industrial chemicals (TICs). With standards for and attitudes to these chemicals varying greatly between jurisdictions, frontline workers in the shipping and border security industries face exposure to very real, often undocumented, dangers.

Unfortunately, given the size and diversity of international trade, it has not proved possible to accurately track which fumigants and TICs are being used and shipped, what concentrations are being used and shipped, or what qualifications and experience those doing the fumigation or packaging have. A recently published study¹ involving analysis of over 2000 containers arriving in the Port of Hamburg over a 10-week period clearly illustrates this problem. Chronic reference exposure levels were exceeded in 70% of containers. Still more alarming was that 36% of the containers had concentrations over acute reference exposure levels.

This means safeguards are needed to protect the health of workers involved with loading, transport, inspection and unloading of imported goods, particularly shipping containers.

In this White Paper we overview the common fumigants and volatile TICs, and compare commercially available detection technologies, including Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS).

¹ X. Baur, B. Poschadel and L.T. Budnik (2010). "High frequency of fumigants and other toxic gases in imported freight containers—an underestimated occupational and community health risk", *Occup. Environ. Med.*, **67**, 207-212.

Common Fumigants

A variety of fumigants are commonly used against biosecurity threats, some of which are listed in Table 1. The chemical and toxicity properties of these fumigants are very diverse.

Table 1. Common fumigants, their uses and occupational exposure limits.

Fumigant name (synonyms) [CAS number ¹]	Examples of fumigant use	TWA ²
Chloropicrin (trichloronitromethane) [76-06-2]	Soil; timber and timber products	0.1 ppm (0.67 mg/m ³)
Ethylene dibromide (1,2-dibromoethane) [106-93-4]	Soil; post-harvest for crops; citrus and tropical fruits; vegetables; beehives	0.5 ppm (3.9 mg/m ³)
Ethylene oxide (oxirane, 1-2-epoxyethane) [75-21-8]	Grains; dried fruits and nuts	1 ppm (1.8 mg/m ³)
Formaldehyde (methanal) [50-00-0]	Eggs (killing viruses and bacteria); most commonly present due to outgassing from manufactured goods	1 ppm (1.2 mg/m ³)
Hydrogen cyanide [74-90-8]	Fresh produce; structures; aircraft	10 ppm (11 mg/m ³)
Methyl bromide (bromomethane) [74-83-9]	Very widely used general fumigant, but especially for wood ³	5 ppm (19 mg/m ³)
Phosphine [7803-51-2]	Grains; tobacco; dried fish and meats; fresh fruits; beverages	0.3 ppm (0.42 mg/m ³)
Sulfuryl fluoride (Vikane™) [2699-79-8]	Structures; timber and timber products; shipping containers	5 ppm (21 mg/m ³)

1. 'CAS number' refers to the unique identifier assigned to a chemical compound by the American Chemical Society's Chemical Abstract Service (www.cas.org).
2. Time-weighted averages (TWAs) from the Australian Government's agency Safe Work Australia. Units are parts-per-million (ppm) by volume and milligrams per cubic meter (mg/m³).
3. Food and Agriculture Organization of the United Nations (2002). "Guidelines for regulating wood packaging material in international trade". ISPM Pub. No. 15, FAO, Rome.

Table 1 also lists time-weighted average (TWA) exposures given by the Australian Government's (<http://www.safeworkaustralia.gov.au/swa/HealthSafety/HazardousSubstances/HSIS/>). [Note that acceptable exposure levels may differ from country to country. For example, in the United States exposure limits may be found in the National Institute for Occupational Safety and Health *Pocket Guide to Chemical Hazards* at <http://www.cdc.gov/niosh/npg/>.] When protecting workers from these toxic chemicals it is advisable to detect several fumigants at much lower levels than those indicated (for example, ethylene dibromide and methyl bromide, which are known carcinogens, and ethylene oxide and formaldehyde, which are suspected carcinogens).

Common TICs

A vast range of compounds are produced in very large quantities by industry as end products or as building blocks to form other chemicals. Among these are many TICs, some of which are volatile and pose health risks to workers who are exposed to their vapors when they are transported. Table 2 lists some very common examples of volatile TICs.

Table 2. Common toxic industrial chemicals, their uses and occupational exposure limits.

TIC name (synonyms) [CAS number ¹]	Examples of TIC use	TWA ²
Benzene [71-43-2]	Precursor for many industrial compounds	1 ppm (3.2 mg/m ³)
Toluene [108-88-3]	Solvent, synthetic precursor, fuel	50 ppm (191 mg/m ³)
Ethylbenzene [100-41-4]	Intermediate in synthesis of styrene	100 ppm (434 mg/m ³)
Xylene [1330-30-7; 95-47-6; 106-42-3; 108-38-3]	Solvent, cleaner, synthetic precursor	80 ppm (350 mg/m ³)
Styrene [100-42-5]	Synthesis of polystyrene, etc.	50 ppm (213 mg/m ³)
Mesitylene (1,3,5-trimethylbenzene) [98-82-8]	Solvent	25 ppm (125 mg/m ³)
1,3-Butadiene [106-99-0]	Manufacture of synthetic rubber	10 ppm (22 mg/m ³)
Ammonia [7664-41-7]	Fertilizers, synthesis, refrigeration	25 ppm (17 mg/m ³)
Phenol [108-95-2]	Synthesis of plastics, pharmaceuticals, etc.	1 ppm (4 mg/m ³)
Acetaldehyde (ethanal) [75-07-0]	Synthetic precursor	20 ppm (36 mg/m ³)
Dichloromethane (methylene chloride) [75-09-2]	Solvent, cleaner	50 ppm (174 mg/m ³)
Chloroform (trichloromethane) [67-66-3]	Solvent, cleaner, anesthetic	2 ppm (10 mg/m ³)
1,1-Dichloroethane (vinylidene chloride) [75-35-4]	Synthetic precursor	5 ppm (20 mg/m ³)
Vinyl chloride (chloroethylene) [75-01-4]	Manufacture of PVC	5 ppm (13 mg/m ³)

1. 'CAS number' refers to the unique identifier assigned to a chemical compound by the American Chemical Society's Chemical Abstract Service (www.cas.org).
2. Time-weighted averages (TWAs) from the Australian Government's agency Safe Work Australia. Units are parts-per-million (ppm) by volume and milligrams per cubic meter (mg/m³).

Detection Technologies

There are a number of commercially available technologies for fumigant detection, several of which are compared in Table 3. They range from the simplicity of compound-specific colorimetric tubes to the complexity of gas chromatography.

Table 3. A comparison of the characteristics of a variety of commercially available fumigant detection technologies.

Characteristic	Colorimetric Tubes ¹	Electronic Detectors ²	GC Detection ³	SIFT-MS
Breadth of analysis	One tube per fumigant tested	Limited to a few fumigants per detector	All fumigants, but this requires several analyses using different columns	All fumigants. Easily configured for detection of any additional volatile organic compounds
Specificity	Moderate	Low to moderate	High	High
Sensitivity	Moderate	Moderate	High	High
Accuracy	Moderate	High	High	High
Speed	Approx. 1 minute	Approx. 1 minute	> 15 minutes	< 1 minute ⁴
Required user skill level	Low	Low	High	Low
Consumable costs per sample	High	Low	Moderate	Low
Maintenance	Low	Low to moderate	High	Moderate
Sample preparation	No	No	Yes	No

1. For example, Dräger and Kitagawa tubes.

2. Performance varies depending on the type of detector, so generalizations have been made. Detectors in this class include infrared sensors, electronic noses and photoionization detectors (PIDs).

3. Most often the detector is a mass spectrometer, but specific detectors may be used for certain compounds. For example, an electron capture detector (ECD) for halogenated compounds.

4. SIFT-MS offers real-time detection and quantification of fumigants.

Table 3 indicates that SIFT-MS offers the most comprehensive fumigant detection solution, especially in situations where it is not known which fumigants have been used. Moreover, the high sensitivity of SIFT-MS provides added confidence that carcinogenic fumigants will be detected at levels much lower than formal TWAs, thus avoiding unnecessary exposure.

Conclusion

A diverse range of fumigants and TICs with a diverse range of chemical properties is in use. Until now there has not been a technology that can rapidly, accurately and simultaneously detect this range of threats. SIFT-MS, however, provides rapid and accurate broad-spectrum fumigant and TIC screening, combined with simplicity of operation.

For the first time, SIFT-MS provides workers and businesses in the shipping, freight and border security industries with a reliable and safe fumigant and TIC detection system.

Syft Technologies

International enquires

3 Craft Place Middleton
PO Box 28 149
Christchurch, New Zealand

Phone +64 3 3386701
Facsimile +64 3 338 6704
Email sales@syft.com
Website www.syft.com

North American Enquires

1525 Park Manor Blvd, Suite 272
Pittsburgh, PA15205-4805, USA
Phone 888-200-5991
Email NAInfo@syft.com



ANNEXE 7 : GAZ TOXIQUES : NE VOUS LAISSEZ PAS SURPRENDRE



Protégez-vous!

Depuis le 13 septembre 2010 le secteur du Transport et de la Logistique dispose d'une CCT pour sensibiliser les travailleurs. Après une analyse des risques, les employeurs et employés peuvent prendre de concert des mesures de sécurité.

Vous trouverez plus d'information sur la prévention et les mesures de sécurité sur www.gaztoxiques.be

GAZ TOXIQUES

Ne vous laissez pas surprendre!

Attention!

GAZ TOXIQUES

Ne vous laissez pas surprendre!

www.gaztoxiques.be

Cette campagne est une initiative des partenaires sociaux du secteur du Transport et de la Logistique.



www.gaztoxiques.be

Attention aux gaz toxiques.

Ne vous laissez pas surprendre!

Les gaz toxiques: un danger invisible

Un conteneur sur cinq venant de l'extérieur de l'Europe, contient des gaz toxiques!

Comment cela se fait-il?

Des gaz sont ajoutés à la cargaison afin de la protéger contre la vermine et les moisissures. D'autre part, des gaz peuvent également se dégager des produits ou de leur emballage lors du transport. Les chaussures, par exemple, dégagent du benzène.

Seuls 5% des conteneurs signalent la présence de gaz toxiques.

Des gaz toxiques peuvent donner le vertige, des maux de tête ou entraîner des irritations de la peau. Toute personne qui entre régulièrement en contact avec des gaz toxiques, encourt plus de risques de cancer et/ou d'affection du système nerveux central.

“J'avais la gorge en feu, j'étais aveugle et comme paralysé.”

(Ali, chauffeur)

Soyez attentif aux signaux suivants:

- insectes morts et/ou vermine morte dans le conteneur
- poudre et/ou granulés en vrac ou emballés dans le conteneur
- trous d'aération et/ou portes de conteneurs collées
- une odeur bizarre. Sachez cependant que certains gaz toxiques sont absolument inodores.

“Certains gaz toxiques nocifs sont inodores, ou ont même une odeur agréable.”

(Legrand, médecin de la prévention)

Quels conteneurs requièrent plus de prudence?

Essentiellement les conteneurs venant de pays de l'Extrême Orient comme la Chine, Taiwan, le Vietnam,...

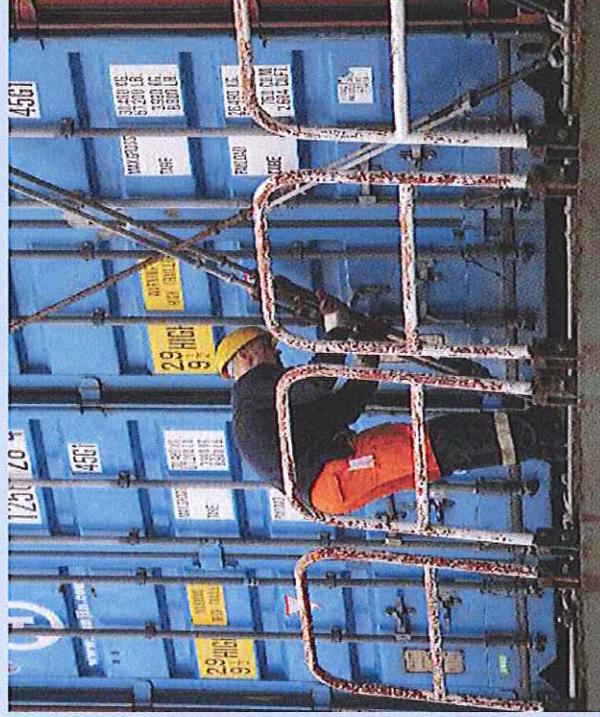
Quelles cargaisons sont de toute façon dangereuses?

- le bois: meubles de jardin, palettes,...
- le textile: jeans, chaussures, matelas,...
- les marchandises en vrac: grains, farine, fèves, café,...
- les produits électroniques, les produits informatiques,...



“Des portes de conteneurs scellées et des trous d'aération collés peuvent indiquer qu'il s'agit de conteneurs suspects.”

(Robert, auxiliaire de prévention)

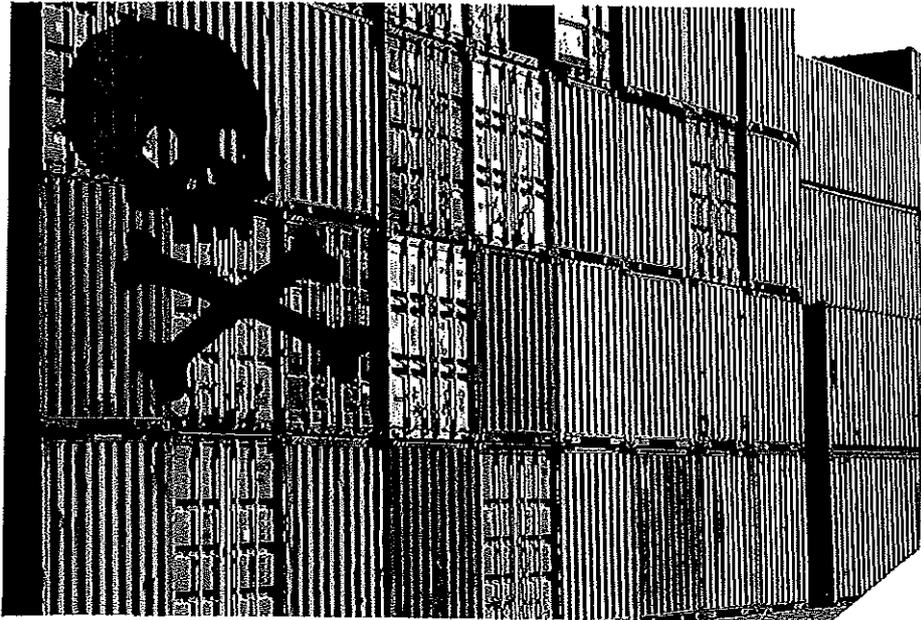


ANNEXE 8 : INSTRUCTION : CONTIENT DU GAZ TOXIQUE

TOXICO ▲ TOXIC GAS CONTAINS ▲ CONTIENT DU GAZ TOXIC ▲ CONTIENE GAS TÓXICO ▲ TOXIC GAS CONTAINS ▲

la
cgt

INSTRUCTION



TOXIC GAS CONTAINS ▲ TOXIC GAS CONTAINS ▲ TOXIC GAS CONTAINS

CONTIENT DU GAZ TOXIQUE

CONTIENE GAS TÓXICO ▲ CONTIENE GAS TÓXICO ▲ CONTIENE GAS TÓXICO

▲ TOXIC GAS CONTAINS ▲ CONTIENT DU GAZ TOXIC ▲ CONTIENE GAS TÓXICO ▲ TOXIC GAS CONTAINS ▲ CON

Fr SI VOUS OUVREZ UN CONTENEUR, SANS ÊTRE SÛR QUE SON CONTENU EST SANS RISQUE, VOUS POUVEZ METTRE VOTRE SANTÉ EN JEU.

Vous avez peut-être affaire à un conteneur suspect qui a pu être fumigé, ce qui signifie qu'il peut contenir des produits chimiques très toxiques. Il existe un risque d'intoxication ou d'asphyxie.

Lors de la fumigation, des matières toxiques telle que le bromure de méthyle, la phosphine, la chloropirine, le fluorure de sulfuryle, l'oxysulfure de carbone et le cyanure d'hydrogène sont utilisées.

Avant d'entrer dans un conteneur, les travailleurs

poudre ou de comprimés dans le conteneur. Si le doute n'est pas levé sur la présence de substance nuisible dans un conteneur sans indication, les opérations ne peuvent commencer avant que toutes les précautions et mesures de sécurité ne garantissent un travail sans risque.

Les personnels dans les entrepôts et les centres de distribution entrent et travaillent souvent dans des conteneurs où toutes les précautions n'ont pas été prises. La situation est la même pour les employés qui emballent ou déballet des marchandises avant le stockage.

Il est évident que les responsables exposent les employés sous leur autorité à des risques inconsidérés

RISQUE ÉLÉ GAZ

doivent juger si l'ouverture peut être nuisible à la santé et déterminer si des produits de fumigation sont encore présents. Le plus efficace est de faire un test de gaz.

Des bandes adhésives d'avertissement collées sur les portes et les orifices de ventilation sont des signes qu'un conteneur a été fumigé mais bien souvent, il n'y a pas d'indice particulier permettant de le détecter, par exemple lors de l'utilisation de bromure de méthyle.

Lors d'un traitement à la phosphine, les traces visibles sont habituellement la présence de sachets, de

en négligeant la loi

Les conteneurs fumigés peuvent venir des toutes les régions du monde, mais la plupart arrive d'Asie, d'Afrique et d'Amérique du Sud. Des conteneurs avec des marchandises les plus diverses peuvent avoir été fumigés que ce soit nécessaire ou non. Des conteneurs exclusivement remplis de téléviseurs peuvent l'être. C'est aussi valable pour les conteneurs de matelas, de vêtements, de nourriture ou de jouets.

A haute concentration, les produits utilisés peuvent provoquer des déficiences neurologiques durable ou être cancérigènes, nuire au système nerveux central et provoquer la mort. Le contact quotidien avec

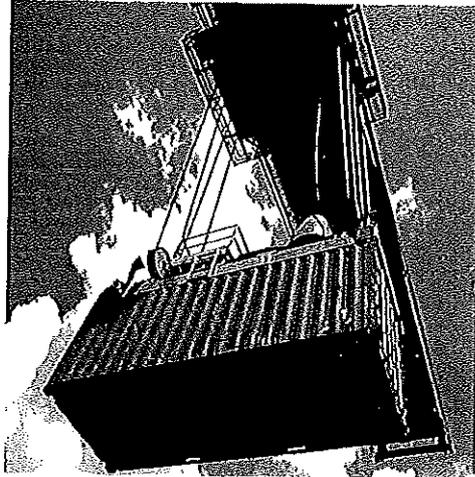
CONTIENE DU GAZ TOXIC ▲ CONTIENE GAS TÓXICO ▲ TOXIC GAS CONTAINS ▲ CONTIENT DU GAZ TOXIC ▲ CONTIENE GAS TÓXICO

de basses concentrations peut provoquer les mêmes dégâts sur le long terme.

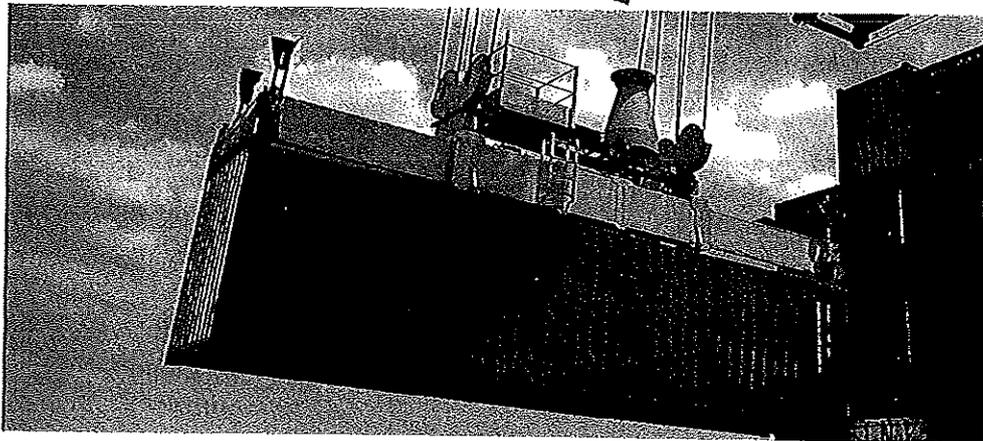
Des milliers de travailleurs dans le secteur des transports et de la logistique sont exposés aux matières toxiques en courant ainsi des risques pour leur santé.

En plus de la fumigation pour détruire les nuisibles, d'autres types de gaz peuvent être libérés par la marchandise et s'accumuler dans le chargement sans oublier les risques liés à la manutention des marchandises dans le conteneur.

NE JAMAIS ENTRER OU OUVRIR UN CONTENEUR SANS ÊTRE SUR QU'IL NE PRÉSENTE AUCUN DANGER.



ÉVÉ DE Z TOXIQUES



En IF YOU OPEN THIS CONTAINER WITHOUT BEING SURE THAT IS SAFE TO ENTER, YOU MIGHT BE JEOPARDISING YOUR HEALTH.

You could be dealing with a suspicious container that might have been fumigated, which means that it could contain highly toxic chemicals that are possibly poisonous or asphyxiant.

The poisons, amongst others, used for fumigation of containers are Methyl Bromide, Phosphine, Chloropicrin, Sulphuryl Fluoride, Carbonyl Sulphide and Hydrocyanic acid.

Before entering a container all personnel should assess the risks as to whether it is safe to enter, and determine if fumigants are present.

The most effective method of ensuring that a container is free of harmful substances is to carry out gas tests.

Tapes on doors and vents could be indications that a container that was fumigated. There are no obvious signs when methyl bromide has been used as a fumigant. If the container has been fumigated with phosphine there are normally visual signs inside the container in the form of sachets, tablets, or powder.

On suspicion of foreign substances, since not every container that was fumigated is marked as such, work should not be started until all precautions and measures to guarantee a safe work environment are taken. Workers in warehouses and distribution centres often enter and work in containers, where all precautions have been taken.

The same applies for workers who unpack or unwrap goods before they are stored. It is without doubt that employers and those who have been entrusted with the employers' responsibility are exposing those workers under their leadership and responsibility to unnecessary risks and as such are neglecting the law.

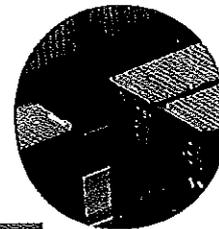
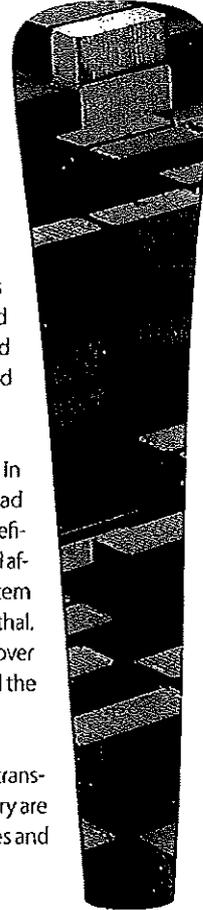
Fumigated containers can come from all regions of the world, but most will come from Asia, Africa and South America. Containers carrying all different kinds of goods could have been fumigated, whether it is necessary or not. Containers exclusively filled with TV-sets are known to be fumigated as well as containers loaded with mattresses, clothes, food and toys.

The substances when used in high concentration can lead to persistent neurological deficiencies, be carcinogenic and affect the central nervous system and the poison becomes lethal. Daily exposure to low levels over longer periods can also lead to the same effects of ill health.

Thousands of workers in the transport and distribution industry are exposed to these substances and as such run a health risk.

In addition to the fumigation to kill pests, toxic gasses can form in the cargo, and there is the risk of leakage and spills of goods in the container.

NEVER ENTER OR OPEN A CONTAINER UNLESS YOU ARE SURE IT IS SAFE TO DO SO.



d.
d.D
e
e
E
d
c
l
e
leN
S,
G

Es SI, USTED ABRE UN CONTENEDOR, SIN ESTAR SEGURO DE QUE SU CONTENIDO NO PRESENTA NINGÚN RIESGO, PUEDE PELIGRAR SU SALUD.

Quizás esté en presencia de un contenedor sospechoso al que han podido fumigar lo que significa que puede contener productos químicos muy tóxicos. Por lo tanto existe potencialmente un peligro de asfixia o de intoxicación.

En efecto, durante la operación de fumigación se utilizan productos tóxicos como el bromuro de metilo, la fosfina, la cloropicrina, el fluoruro sulfuroso, el carbón sulfuro y ácido hidrocianhídrico.

Antes de entrar en un contenedor, el personal ha de decidir, analizando la situación, si la operación presenta un peligro para su salud y determinar si productos de fumigación aún quedan presentes en dicho contenedor. Para ello es conveniente hacer un test de gases.

Cuando están pegadas cintas adhesivas en las puertas y en los orificios de ventilación, eso significa que hubo fumigación. Sin embargo, cuando se suele utilizar el bromuro de metilo, no existe indicio particular que permita detectarlo.

En cuanto a un tratamiento a la fosfina, hay indicios visibles como bolsitas, polvo o comprimidos en el contenedor.

En caso de duda en cuanto a la presencia de sustancias desconocidas y por lo tanto potencialmente peligrosas en un contenedor sin precisión alguna, las operaciones sólo podrán iniciarse después de haber tomado todas las precauciones y medidas de seguridad que garanticen que se puede obrar sin riesgo.

Los personales en los almacenes, depósitos y centros de distribución suelen entrar y trabajar en los contenedores en los que no se tomaron todas las medidas de precaución necesarias. Lo mismo pasa con los ope-

rarios que embalan y desembran las mercancías antes de almacenarlas.

Evidentemente, los responsables exponen, bajo su propia responsabilidad, a sus empleados a unos peligros inconsiderados, no haciendo ningún caso de la Ley.

central y hasta provocar la muerte. El contacto cotidiano con concentraciones más bajas provocará los mismos efectos a largo plazo.

Miles y miles de trabajadores del sector del transporte y de la logística se ven expuestos a materias tóxicas que afectarán su salud.

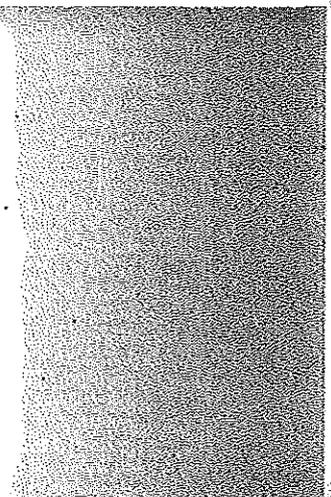


Los contenedores fumigados pueden venir de cualquier región del mundo pero la mayoría llega de Asia, África y América del Sur. Contenedores con mercancías muy diferentes pueden haber estado fumigados con motivo de necesidad o sin ello. Se han visto fumigados, por ejemplo, contenedores exclusivamente llenos de televisores. También ha sido el caso de contenedores de colchones, ropa, alimentos o juguetes.

Con alta concentración, los productos utilizados pueden provocar deficiencias neurológicas que pueden resultar definitivas, cánceres, perjudicar el sistema nervioso

Además de la fumigación realizada para eliminar los parásitos, se pueden formar bolsas de gas en el cargamento y por lo tanto existen riesgos de fuga y de desplazamiento de las mercancías en el contenedor.

EN NINGÚN CASO HAY QUE ABRIR Y ENTRAR EN UN CONTENEDOR SIN ESTAR SEGURO DE QUE NO EXISTE NINGÚN PELIGRO.



**ANNEXE 9 : PROTOCOLE DE RECONNAISSANCE DES CONTENEURS
EVENTUELLEMENT FUMIGES**



Protocole de reconnaissance des conteneurs éventuellement fumigés

Symptômes éventuels après l'ouverture du conteneur	Gaz éventuellement présent	Informations complémentaires
Toux, nausées, vomissements, frissons, douleurs de poitrine, manque de souffle, convulsions et crampes.	Hydrogène phosphoré. Nom commercial : Fosfine	Les résidus que l'on pourrait trouver dans ou sur le chargement doivent être traités avec le plus grand soin à cause des risques d'incendie ou d'explosion. Autrefois, on a suscité des incendies ou des explosions en entreposant des résidus souffrant de l'humidité.
Maux de gorge, toux, suffocation, douleurs piquantes sur la peau, rougeurs ou brûlures graves, fortes douleurs aux yeux et/ou	Ammoniac	
Yeux qui piquent, vue floue, rougeurs/gonflements et/ou ampoules sur la peau, irritation des voies respiratoires, maux de tête, vertiges, nausées, somnolence, vomissements, manque d'appétit.	Bromure de méthyle	
Yeux irrités (les yeux pleurent), frissonnements/tremblements, sentiment de malaise général, toux, maux de gorge, nausées, vomissements, maux d'estomac, démangeaisons, troubles de la parole, sentiment d'ivresse, épilepsie et picotements, surdité extrême.	Fluorure de sulfuryle + chloropicrine	Le fluorure de sulfuryle est un gaz toxique. Une brève exposition à de hautes concentrations de fluorure de sulfuryle peut engendrer une irritation des voies respiratoires suivie par un œdème pulmonaire qui peut entraîner la mort.
Ampoules et ulcérations de la peau, rougeurs, douleurs oculaires et mauvaise vue, sentiment de brûlant aux voies respiratoires, toux et suffocation, maux de tête, nausées.	Formaldéhyde	Un œdème pulmonaire aigu peut suivre une exposition à de très hautes concentrations.
Les premiers symptômes sont une pression au-dessus du front et de légères névralgies qui augmentent progressivement, ainsi que des palpitations lors du sommeil. bourdonnements d'oreilles, vertiges, sentiment de faiblesse, somnolence, nausées, vomissements, augmentation de la fréquence du pouls et de la respiration, rougeurs au visage, évanouissements, pertes de conscience.	Monoxyde de carbone	
Augmentation de la fréquence respiratoire, transpiration, suffocation, névralgies, vertiges.	Dioxyde de carbone	Risque de perdre conscience par manque d'oxygène
Réclamations diverses	Gaz inconnu	Dans certains cas, des gaz peuvent s'être échappés du produit. On ne sait pas toujours de quel gaz il s'agit. Restez donc vigilant quand ces symptômes apparaissent



Inspectie Verkeer en Waterstaat

1ère étape :

Avant d'ouvrir et de pénétrer dans le conteneur. Vérifiez l'éventuelle présence dans la lettre de voiture de renseignements disant que le conteneur pourrait être fumigéné. Cherchez la présence d'étiquettes sur les parois extérieures du conteneur, ou de documents disant qu'il pourrait être fumigéné. Cherchez d'éventuelles étiquettes scotchées ou déchirées, des grilles ou des interstices scotchés ou autres qui pourraient indiquer que le conteneur est fumigéné. Si vous remarquez ou sentez quelque chose d'étrange au conteneur, appliquez strictement les mesures de sécurité.

2ème étape :

Mesures du gaz, de l'oxygène et d'un éventuel risque d'explosion du ou dans le conteneur.

3ème étape :

Ouvrez le conteneur mais n'y pénétrez pas encore. Utilisez dans ce cas des moyens de protection personnelle tels qu'un appareil respiratoire indépendant. Vérifiez en ouvrant la présence d'odeurs suspectes, étranges ou âcres, de matériaux suspects (résidus de produits de gazage, sachets, poudres, manchons etc.).

Recognition of "sharp or suspicious" odour and possible symptoms	Possibly present gaseous substance
A sharp, prickling, unpleasant odour which smells like rotten fish and/or garlic.	Phosphoretted hydrogen Brand name: Phosphine
A sharp, prickling, unpleasant odour. We are familiar with this odour from degreasing a surface with ammonia before painting it.	Ammonia
If it smells like chlorine, then you should assume that the container contains a high concentration. If, when opening, you get irritated eyes and/or airways and an irritating, penetrating odour hangs in the air, then you should assume that there is a very high concentration present	Methyl bromide
If there is a penetrating odour and you get tears in the eyes, then the container should be assumed to contain a high concentration.	Sulfuryl fluoride + Chloropicrin
If, when opening, you get irritated eyes and/or airways and a penetrating odour hangs in the air, then the container should be assumed to contain a high concentration	Formaldehyde
If, when opening, there is a "strange" and/or prickling smell, this can also mean that gases have been released from the product. Be alert to this !!	Unknown gas