

Le 1-bromopropane et la substitution des solvants

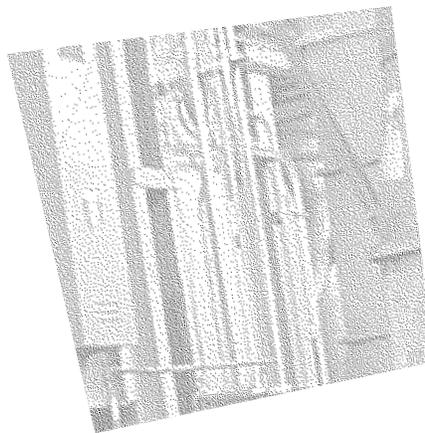
Denis Bégin
Michel Gérin

Mars 2002

B-063

RAPPORT

BILANS DE CONNAISSANCES



Université 
de Montréal

La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et subventionne des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

Pour tout connaître de l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par la CSST et l'Institut, en téléphonant au 1-877-221-7046.

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications ou gratuitement sur le site de l'Institut.

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec
2002

IRSST - Direction des communications
505, boul. de Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1551
Télécopieur : (514) 288-7636
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
mars 2002.

Le 1-bromopropane et la substitution des solvants

Denis Bégin et Michel Gérin,
Université de Montréal, Faculté de médecine,
Département de santé environnementale et santé au travail

BILANS DE
CONNAISSANCES

RAPPORT

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca



Cette publication est disponible
en version PDF
sur le site Internet de l'IRSST.

Cette étude a été financée par l'IRSST. Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

Résumé

Le 1-bromopropane (1-BP), appelé aussi bromure de propyle, est un liquide incolore et volatil d'odeur pénétrante. Il est utilisé comme agent de synthèse pour une variété de produits industriels. On en fait la promotion et on l'utilise comme substitut de solvants qui détruisent la couche d'ozone, notamment pour le dégraissage en phase vapeur de pièces métalliques, pour le nettoyage de circuits imprimés et dans la formulation d'adhésifs. Lors des opérations de dégraissage à la vapeur, les niveaux d'exposition professionnelle sont généralement inférieurs à 20 ppm (100 mg/m³) tandis qu'ils peuvent largement dépasser 100 ppm (500 mg/m³) lors de la pulvérisation d'adhésifs. Chez le rat, le 1-BP est excrété en majeure partie inchangé dans l'air expiré. Il est également métabolisé dans le foie en acide propionique et, suite à la conjugaison avec le glutathion, en divers acides mercapturiques. Ces métabolites sont excrétés, avec l'ion bromure, par voie urinaire. Il n'y a pas d'étude systématique des effets toxiques du 1-BP chez l'humain. La littérature rapporte cependant chez des travailleurs exposés, quelques cas d'irritation des yeux, de la gorge et de la peau ainsi que de la neurotoxicité, y compris un cas de neuropathie périphérique. Chez l'animal, le 1-BP est un irritant de la peau et des yeux et provoque par inhalation subchronique chez le rat des effets sur le foie, le système nerveux central et périphérique, le sang et le système reproducteur mâle, à des concentrations généralement supérieures à 1000 ppm mais d'environ 200 ou 300 ppm pour certains effets. Il n'y a pas d'étude sur la cancérogénicité du 1-BP ni sur ses effets sur le développement. Cependant un des intermédiaires métaboliques du 1-BP chez le rat est l'oxyde de propylène, mutagène et cancérogène chez l'animal. Dans l'environnement général le produit se retrouve principalement sous forme gazeuse dans l'air ambiant extérieur où il se dégrade en moins de 2 semaines. Il participe à la formation d'ozone troposphérique (smog photochimique) et au réchauffement global. Son potentiel de déplétion de la couche d'ozone est probablement faible mais reste controversé. Il n'existe pas de valeur limite d'exposition légale pour le 1-BP. Les fabricants recommandent des normes sur 8h de 3, 10, 25, 50 ou 100 ppm. Une ambiguïté existe quant au point d'éclair du 1-BP en fonction de la méthode de détermination utilisée, ce qui rend problématique toute recommandation universelle concernant le transport, le stockage, la manipulation et l'utilisation de cette substance. En l'état actuel des connaissances, il apparaît prématuré de recommander l'utilisation de ce solvant à cause principalement de ses effets neurotoxiques et reprotoxiques déjà documentés chez l'animal, à cause de l'absence de données en ce qui a trait au potentiel cancérogène et au potentiel toxique sur le développement embryonnaire, fœtal et néonatal, ainsi qu'en raison de l'incertitude sur son inflammabilité.

Table des matières

Résumé	i
Table des matières	ii
Liste des sigles et acronymes	iv
1.0 Introduction	1
2.0 Méthodologie	1
3.0 Propriétés physico-chimiques	2
4.0 Production et utilisation	2
4.1 Procédé de fabrication, impureté et adjuvants	2
4.2 Fabricants	3
4.3 Utilisations	3
4.4 Aspects techniques de la mise en œuvre	3
4.4.1 Nettoyage de pièces métalliques	3
4.4.2 Nettoyage de circuits imprimés	6
4.4.3 Détachage de tissu	6
4.4.4 Adhésifs	7
4.4.5 Aéronautique	7
4.4.6 Divers	7
4.5 Coûts	8
5.0 Exposition humaine	8
6.0 Toxicologie	10
6.1 Doses létales chez l'animal	10
6.2 Toxicocinétique	10
6.3 Métabolisme	11
6.4 Effets sur les organes	11
6.4.1 Données humaines	11
6.4.2 Données animales	12
6.4.2.1 Peau et muqueuses	12
6.4.2.2 Poumons	12
6.4.2.3 Foie	12
6.4.2.4 Reins	13
6.4.2.5 Système nerveux	13
6.4.2.6 Sang	14
6.5 Mutagénicité	14
6.6 Reprotoxicité	15
6.7 Autres études	15
7.0 Environnement	15
7.1 Devenir environnemental	15
7.2 Effets environnementaux	16
8.0 Réglementation et recommandations	17
8.1 Milieu de travail	17
8.2 Environnement	18
8.2.1 Canada	18
8.2.1.1 Liste intérieure des substances (LIS)	18

8.2.1.2 Règlement sur le transport des marchandises dangereuses.....	18
8.2.1.3 Liste des substances d'intérêt prioritaire.....	19
8.2.2 Québec.....	19
8.2.2.1 Règlement sur la qualité de l'atmosphère.....	19
8.2.2.2 Règlement sur les matières dangereuses.....	19
8.2.3 Communauté urbaine de Montréal (CUM).....	19
8.2.3.1 Règlement relatif à l'assainissement de l'air (Règlement 90).....	19
8.2.3.2 Règlement relatif aux rejets des eaux usées dans les réseaux d'égout et les cours d'eau (Règlement 87).....	20
9.0 Prévention.....	20
9.1 Premiers secours.....	20
9.1.1 Projection cutanée.....	20
9.1.2 Projection oculaire.....	20
9.1.3 Inhalation.....	20
9.1.4 Ingestion.....	20
9.2 Point d'éclair, classification et moyens de lutte contre les incendies.....	21
9.3 Fuites accidentelles.....	22
9.4 Manipulation et stockage.....	22
9.5 Équipement de protection personnelle.....	23
9.6 Élimination des déchets.....	23
9.7 Recyclage.....	23
9.8 Échantillonnage et analyse.....	23
9.9 Surveillance biologique de l'exposition.....	24
9.10 Surveillance médicale.....	24
10.0 Discussion.....	25
10.1 Aspects généraux et techniques.....	25
10.2 Aspects environnementaux.....	25
10.3 Santé et sécurité au travail.....	26
10.3.1 Exposition.....	26
10.3.2 Point d'éclair.....	27
10.3.3 Toxicologie et hygiène industrielle.....	27
11.0 Conclusion.....	29
12.0 Axes potentiels de recherche.....	29
13.0 Remerciement.....	29
14.0 Bibliographie.....	30
Annexe I.....	38
Annexe II.....	40

Liste des sigles et acronymes

1-BP : 1-bromopropane
2-BP : 2-bromopropane
ASTM : American Society for Testing and Materials
BIA : Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit
BSOC : Brominated Solvents Consortium
CAS : Chemical Abstracts Service
CE₅₀ : concentration efficace moyenne
CFC : chlorofluorocarbure
CIRC : Centre international de recherche sur le cancer
CL₅₀ : concentration létale cinquante
CLSC : Centre local de services communautaires
CO₂ : dioxyde de carbone
COV : composé organique volatil
CSST : Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec
CUM : Communauté urbaine de Montréal
DBE : dibasic esters (esters d'acides dicarboxyliques)
DL₅₀ : Dose létale cinquante
EINECS : European Inventory of New and Existing Chemical Substances
ETI : Enviro Tech International
GLCC : Great Lakes Chemical Corporation
HCFC-123 : 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane
HCFC-141b : 1,1-dichloro-1-fluoroéthane
HCFC-225 : Mélange de CF₃CF₂CHCl₂ (HCFC-225ca) et CCIF₂CF₂CHCIF (HCFC-225cb)
HFC-4310 : 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentane
HFE : hydrofluoroéther
HSDB : Hazardous Substances Data Base
HSELINE : Health and Safety On Line
INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques
IPCS : International Programme on Chemical Safety
IRSST : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
ISO : International Organization for Standardization
ISST : Information en santé et sécurité du travail
K_b : indice Kauri-butanol
K_{oc} : coefficient de partage avec le carbone organique
LC₅₀ : concentration létale cinquante
LCPE : Loi canadienne sur la protection de l'environnement
LDH : lactico-déshydrogénase
LIS : liste intérieure des substances
LOAEL : Lowest Observed Adverse Effect Level
Log P : coefficient de partage octanol/eau
MEK : méthyléthylcétone
MENV : Ministère de l'environnement du Québec
NESHAP : National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants

NFPA : National Fire Protection Association
NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health
NIOSHTIC : National Institute for Occupational Safety and Health Technical Information Center
NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone
NOEL : No Observed Effect Level
NO_x : oxydes d'azote
NTP : United States National Toxicology Program
OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques
OSHA : Occupational Safety and Health Administration
PDO : potentiel de déplétion de la couche d'ozone
PERC : perchloroéthylène
PNUE : Programme des Nations Unies pour l'environnement
ppm : partie par million
RepTox : Service du répertoire toxicologique de la CSST
RTECS : Registry of Toxic Effects of Chemical Substances
SACO : substance appauvrissant la couche d'ozone
SGOT : transaminase glutamique oxalo-acétique sérique
SGPT : transaminase glutamique-pyruvique sérique
SIMDUT : Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail
SNAP : Significant New Alternatives Policy
SRC : Syracuse Research Corporation
SST : santé et sécurité du travail
TCA : 1,1,1-trichloroéthane
TCE : trichloréthylène
TMD : Règlement sur le transport des marchandises dangereuses
USEPA : United States Environmental Protection Agency
USNLM : United States National Library of Medicine

1.0 Introduction

Environ 200 000 travailleurs québécois sont exposés régulièrement aux solvants organiques (19). Les dangers pour les travailleurs, le public et l'environnement qui y sont associés amènent les entreprises à travailler au remplacement de nombre d'entre eux. Un bilan de connaissance a été produit en 1995 pour aider les intervenants en santé, sécurité et environnement à trouver des produits pour remplacer les solvants classiques ou à trouver des procédés de rechange (52). De « nouveaux » solvants ont fait leur apparition dans les milieux de travail. Mis à part les fiches signalétiques fournies par les fabricants, les hygiénistes et médecins du travail et autres spécialistes de la santé, de la sécurité et de l'environnement ne possèdent que des données fragmentaires concernant ces substances. De plus, elles sont parfois présentées comme des substituts idéaux à tout point de vue. Des monographies ont été publiées récemment sur les trois « nouveaux » solvants suivants : d-limonène, esters d'acides dicarboxyliques (DBE) et N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) (20; 21; 22). La présente monographie traite du 1-bromopropane (1-BP), aussi fréquemment appelé « bromure de propyle ». Elle présente de façon synthétique et critique les connaissances sur les aspects santé et sécurité du travail, environnementaux et techniques de ce solvant, de manière à guider les spécialistes de l'hygiène du travail et de l'environnement dans leurs choix et décisions par rapport à cette substance. Ce bilan de connaissance permet également aux intervenants de la santé publique, particulièrement ceux de la santé au travail, de juger de sa toxicité.

2.0 Méthodologie

Une recherche exhaustive dans les bases de données bibliographiques suivantes a permis d'identifier la plupart des articles scientifiques de première main et certains rapports de recherche de la littérature dite « grise »¹ : Medline, Toxline, Current Contents, NIOSHTIC, HSELINE, UnCover, site W3 du United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), ISST. Les banques de données factuelles suivantes ont servi à recueillir certaines données physico-chimiques et autres paramètres : ChemInfo, RTECS, HSDB, SRC. L'utilisation d'Internet a permis notamment d'identifier des fournisseurs de 1-BP.

Les doses en mg/kg de poids corporel calculées à partir des concentrations aériennes d'exposition au 1-BP dans les sections traitant de toxicologie ont été dérivées en utilisant des valeurs de référence tirées de la littérature pour le débit respiratoire (12,1 L/h) et le poids corporel (0,350 kg) des rats (38).

Les données sur le devenir environnemental du 1-BP ont été comparées aux critères de l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) en France pour juger de leur comportement dans l'air, l'eau et le sol (102).

¹ Document produit à l'intention d'un public restreint ou spécialisé, en dehors des circuits commerciaux de l'édition et de la diffusion.

3.0 Propriétés physico-chimiques

Le 1-BP est un liquide incolore et volatil qui possède une odeur pénétrante. Chimiquement le 1-BP est un hydrocarbure halogéné, plus spécifiquement un alcane bromé. Le 1-BP est soluble dans les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants oxygénés. Il est stable à la température ambiante. Les composés organiques bromés sont cependant plus réactifs vis-à-vis des métaux que les dérivés chlorés (71). Les propriétés physico-chimiques du 1-BP sont généralement proches de celles du 1,1,1-trichloroéthane (TCA ou méthylchloroforme).

La structure moléculaire du 1-BP ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) est la suivante :



L'annexe I présente les principales propriétés physico-chimiques du 1-BP. Il est à noter que les données présentées portent sur une large gamme de propriétés, y compris divers paramètres reliés aux aspects techniques spécialisés de la mise en œuvre des produits (p. ex. tension superficielle, viscosité, paramètres de solubilité de Hansen), à leur devenir environnemental (p. ex. coefficients de partage octanol-eau) ou aux aspects santé-sécurité (p. ex. tension de vapeur, inflammabilité). Les données sont reproduites telles quelles des sources consultées, avec les unités d'origine. L'on note parfois des disparités entre diverses sources pour certaines propriétés (p. ex. point d'éclair) qui pourraient être explicables en partie par des différences dans les méthodes utilisées pour les déterminer.

4.0 Production et utilisation

4.1 Procédé de fabrication, impureté et adjuvants

Le 1-BP peut être obtenu par l'action du bromure d'hydrogène sur le propanol normal (substitution nucléophile) ou sur le propène (addition). Riddick et coll. rapportent des méthodes anciennes pour la préparation et la purification en laboratoire de 1-BP à partir du propanol normal (106). La préparation de quantités industrielles de 1-BP a fait l'objet d'un brevet étasunien récent de la part de la société Albemarle Corporation (Baton Rouge, LA). Le 1-BP est synthétisé à partir de bromure d'hydrogène, de propène et de catalyseurs dont un ozonide. Le 2-bromopropane (2-BP) constitue un produit réactionnel secondaire (63). La nouvelle norme ASTM D 6368² limite cependant la teneur en 2-BP à un maximum de 0,1 % en poids. Elle exige également un contenu minimal de 93 % de 1-BP (12). Des grades très purs de 1-BP existent mais ceux utilisés industriellement à chaud contiennent des stabilisants en raison de la propension du 1-BP à s'hydrolyser en présence d'eau avec formation d'acide bromhydrique et de sa réactivité avec les métaux avec formation de bromures métalliques et sels bromés en plus d'acide bromhydrique. Dans un brevet récent, DeGrouit décrit divers stabilisants et agents de neutralisation. On retrouve des carbonates, éthers, alcools, alcanes nitrés et époxydes (36). À titre d'exemple le solvant « Hypersolve NPB » fabriqué par Great Lakes Chemical Corporation (GLCC, West Lafayette, IN) contient plus de 95 % de 1-BP et les stabilisants et neutralisants suivants : < 1 % 1,2-époxybutane (CAS 106-88-7), < 5 % diméthoxyméthane (CAS 109-87-5), < 5 % t-butanol (CAS 75-65-0) (55).

² Spécification standard pour le bromure de propyle normal de classe dégraissage à la vapeur ou de classe générale (traduction libre)

4.2 Fabricants

Deux sociétés étasuniennes et neuf sociétés d'outre-mer fabriquent le 1-BP en quantités industrielles. Aucun fabricant canadien n'a été identifié. L'annexe II fournit les coordonnées des fabricants.

4.3 Utilisations

Le 1-BP peut être utilisé comme agent alkylant en synthèse organique (p. ex. réaction de Friedel et Crafts) (6). La société Dead Sea Bromine Group suggère d'ailleurs son utilisation comme intermédiaire réactionnel pour la fabrication de produits pharmaceutiques, d'insecticides, de composés à base d'ammonium quaternaire, d'agents aromatisants et de parfums³. Le 1-BP employé comme remplaçant des solvants qui détruisent la couche d'ozone stratosphérique (p. ex. TCA, chlorofluorocarbure-113) constitue cependant l'utilisation la plus courante et qui expose, de l'avis des auteurs, le plus grand nombre de travailleurs. Dans leur littérature commerciale, les fabricants⁴ suggèrent son utilisation pour le dégraissage de pièces métalliques à froid ou en phase vapeur, pour le nettoyage de précision, notamment dans l'industrie électronique pour enlever la contamination ionique, et pour la formulation de divers mélanges et autres produits tels que les adhésifs. Un comité du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) a estimé la consommation de 1-BP pour l'année 1998 à 1 000 tonnes pour l'Europe, 600 tonnes au Japon et entre 600 et 1 000 tonnes aux États-Unis, tout en précisant que celle-ci augmente rapidement (120). Une enquête récente d'Environnement Canada visait à chiffrer les quantités de 1-BP fabriquées, importées, exportées, distribuées ou utilisées au Canada (88). Les données issues des enquêtes d'Environnement Canada seraient cependant confidentielles⁵.

4.4 Aspects techniques de la mise en œuvre

Seront traités dans cette section les aspects techniques de la mise en œuvre du 1-BP dans divers secteurs industriels. La couverture des secteurs d'utilisation n'est pas exhaustive, car seuls seront abordés les procédés ou secteurs exposant au 1-BP, de l'avis des auteurs, le plus grand nombre de travailleurs. Seront ainsi examinés successivement les secteurs du nettoyage de surfaces métalliques et autres surfaces et de la formulation d'adhésifs.

4.4.1 Nettoyage de pièces métalliques

Le pouvoir de dissolution élevé du 1-BP, tel qu'illustré par son indice K_b (voir l'annexe I), en fait un solvant de choix dans la formulation de nettoyeurs.

Les caractéristiques physico-chimiques du 1-BP étant proches de celles du TCA, ce solvant est bien adapté pour l'utilisation dans des appareils de dégraissage à la vapeur pour le nettoyage de pièces métalliques. Dans ce genre d'appareil, les vapeurs du solvant bouillant se condensent sur les pièces à nettoyer, enlevant les salissures par dissolution et écoulement. Le dégraissage se

³ <http://www.deadseabromine.com>

⁴ <http://www.albemarle.com/abzfrm.htm> (Abzol)

<http://www.amityinternational.com/1products/solvents.htm> (Leksol)

⁵ Denis Pineault, Environnement Canada, Hull, QC, conversation téléphonique le 00/08/16

poursuit jusqu'à ce que la pièce soit suffisamment chaude pour empêcher la condensation des vapeurs. Les appareils sont munis d'un condensateur constitué d'un serpentin de refroidissement faisant le tour de la cuve. Le séchage est effectué en maintenant la pièce dans la zone froide au niveau du condensateur. Il existe deux principaux types de machines : les appareils par lots et les appareils en continu. Depuis quelques années de nouvelles machines dites « fermées » sont apparues sur le marché. Ces appareils de dégraissage à la vapeur possèdent un compartiment de dégraissage hermétique. Le solvant ou sa vapeur est pompé à l'intérieur du compartiment pour le cycle de nettoyage. Le compartiment est ensuite évacué et nettoyé avant son ouverture. Ces machines complexes sont très performantes pour empêcher l'émission de vapeur de solvant halogéné mais sont dispendieuses (48). Il existe aussi des machines de dégraissage à la vapeur fonctionnant à pression réduite et qui peuvent être utilisées avec le 1-BP (42; 99).

Le fabricant de 1-BP Amity (Barnsley, South Yorkshire, Royaume-Uni) rapporte⁶ qu'un de ses clients qui répare et effectue la révision de turbomoteurs et de moteurs à réaction utilise avec succès le 1-BP dans un appareil de dégraissage à la vapeur employé antérieurement avec du TCA. Les substrats à nettoyer comprennent de l'acier doux, de l'acier à haute résistance à la traction, de l'acier inoxydable, de la fonte austénitique et des alliages d'aluminium, de magnésium et de titane. L'entreprise en question effectue du soudage, brasage, schoopage (métallisation), revêtement par projection plasma, de la galvanoplastie et des essais non destructifs sur les différents substrats qui doivent préalablement être nettoyés au solvant.

Zintel et Monaghan ont mené une étude visant à remplacer le solvant HCFC-141b (1,1-dichloro-1-fluoroéthane) en raison de son potentiel de déplétion de la couche d'ozone stratosphérique. Le HCFC-141b était utilisé dans le nettoyage de relais électromécaniques et de relais en une seule pièce (« solid-state relays ») employés notamment par les militaires et dans les centrales nucléaires. Les relais sont constitués de divers métaux (acier inoxydable, magnésium, argent, cuivre, béryllium) et polymères (Téflon, Kapton)⁷. Les salissures à enlever sont composées principalement de flux de brasage et d'huile lubrifiante. La nature même des relais exige un haut degré de propreté, contrôlé rigoureusement, particulièrement pour les contacts et les bobines de relais. Les solvants considérés étaient les suivants : HCFC-123⁸, HCFC-225⁹, HFC-4310¹⁰, HFE¹¹, 1-BP, HCFC-141b (témoin). Le 1-BP a été choisi en raison de la meilleure combinaison d'efficacité de nettoyage, de compatibilité avec les substrats, de sécurité et de coût (134).

Petrulio et coll. décrivent un cas de substitution de solvants chez la société B/E Aerospace (Anaheim, CA). Cette dernière fabrique de l'équipement de réfrigération utilisé dans les compartiments servant à la préparation des repas dans les avions. L'entreprise désirait éliminer les substances du groupe I du Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone¹² ainsi que les essences minérales utilisées à froid. Les substrats à nettoyer sont composés de divers matériaux (cuivre, acier inoxydable, laiton, produit d'enrobage, fils enrobés, pièces électroniques). Les salissures sont également variées : huile minérale, flux à la colophane,

⁶ http://www.amityinternational.com/6news/Leksol_C.htm

⁷ Téflon = polytétrafluoroéthylène, Kapton = polyimide, noms de marque de Dupont (Wilmington, DE)

⁸ 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane

⁹ Mélange de deux isomères : CF₃CF₂CHCl₂ (HCFC-225ca) et CClF₂CF₂CHClF (HCFC-225cb)

¹⁰ 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentane

¹¹ Mélange d'isomères d'hydrofluoroéther additionné d'un alcool et de trans-1,2-dichloroéthylène

¹² http://www.unep.ch/ozone/mont_t.htm

flux hydrosoluble, salissures carbonisées, eau, particules métalliques. Dans certains cas, des nettoyants aqueux ont été utilisés avec succès. Le 1-BP a été choisi pour certaines applications où les nettoyants aqueux n'étaient pas efficaces notamment pour le nettoyage de petits tamis coniques en acier inoxydable souillés de résidus de flux de soudage et pour des stators souillés de flux et d'huile d'usinage. L'ancien appareil de dégraissage à la vapeur a été modifié pour être utilisable avec le 1-BP notamment en augmentant le hauteur du franc-bord¹³ afin de minimiser les émissions de solvant dans l'air des locaux de travail (101).

Bivins et Hayes suggèrent l'utilisation du 1-BP pour nettoyer la cire, le brai et les composés fixateurs (« fixturing compound ») dans l'industrie aéronautique. Les auteurs recommandent d'abord un trempage d'une durée de 5 à 10 min. dans le récipient de solvant bouillant suivi d'un trempage dans le solvant propre pendant 5 à 10 min. et finalement un séjour dans la vapeur de solvant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de condensation sur la pièce (25).

Rasmussen rapporte le cas de la société Hamilton Sundstrand (Rockford, IL), fabricant de composants pour le programme spatial étasunien, qui utilise le 1-BP pour le nettoyage de pièces avant l'application de peinture (104).

Une entreprise dans la région de Montréal utilise le 1-BP pour le nettoyage de pistons d'étriers de freins à disque¹⁴.

Le dégraissage de pièces métalliques par immersion dans le 1-BP peut se faire à la température de la pièce ou en chauffant le solvant sous son point d'ébullition. Les machines de dégraissage en immersion peuvent de plus être équipées de générateurs d'ultrasons pour aider au nettoyage par cavitation.

Petruccio et coll. décrivent un système compact mettant en œuvre du 1-BP utilisé pour le nettoyage de longs serpentins de cuivre servant à l'échange de chaleur dans des équipements de réfrigération (101).

Le fabricant de solvants chlorés Dow Chemical (Midland, MI) offre gratuitement un guide de dégraissage sur son site Web¹⁵ (39). Même si ce guide s'adresse d'abord aux utilisateurs de trichloréthylène (TCE), perchloréthylène (PERC) ou dichlorométhane, il n'en constitue pas moins un excellent document que le lecteur peut consulter pour comprendre le fonctionnement des divers types d'appareil de mise en œuvre des solvants halogénés pour le dégraissage de pièces métalliques. D'autres sociétés, p. ex. Enviro Tech International¹⁶ (ETI, Melrose Park, IL), offrent de nombreux conseils techniques pour l'utilisation du 1-BP, notamment sur sa compatibilité avec les divers métaux, élastomères et plastiques.

Afin de limiter au maximum les émissions des solvants halogénés dans les lieux de travail et dans l'air atmosphérique, le U.S. EPA a produit un guide à l'intention des utilisateurs de telles

¹³ Distance entre le haut de l'interface air-vapeur de solvant et le dessus de l'appareil de dégraissage

¹⁴ France Desjardins, Association sectorielle paritaire, Secteur fabrication de produits en métal et de produits électriques (ASPME, Saint-Léonard, QC), conversation téléphonique le 00/11/20

¹⁵ <http://www.dow.com/>

¹⁶ <http://www.ensolv.com/>

substances (124). Le Conseil canadien des ministres de l'environnement a également produit un guide semblable (28).

4.4.2 Nettoyage de circuits imprimés

Le 1-BP nettoie efficacement les résidus de flux de brasage tendre sur les plaquettes de circuits imprimés. Pour une telle application Shubkin et Liimatta recommandent l'utilisation d'un azéotrope formé de 1-BP et d'un alcoool dans des machines de nettoyage à la vapeur. Suite au nettoyage de plaquettes dans des conditions expérimentales, les auteurs rapportent des résidus de contaminants ioniques entre 2,55 et 4,9 $\mu\text{g}/\text{po}^2$ en moyenne, en deçà des normes militaires étasuniennes ($< 14 \mu\text{g}/\text{po}^2$) et de la NASA¹⁷ ($< 10 \mu\text{g}/\text{po}^2$) (111).

Kulik et Beeker rapportent le cas de la société étasunienne Lockheed-Martin qui a choisi le 1-BP en phase vapeur pour enlever les résidus de flux à base de colophane sur ses plaquettes de circuits imprimés (80).

Afin de remplacer le TCA utilisé auparavant pour nettoyer manuellement des plaquettes de circuits imprimés au Jet Propulsion Laboratory (Pasadena, CA) de la NASA, Bonner et Walton ont testé plusieurs solvants dont le 1-BP pour cette tâche. Techniquement acceptable, le 1-BP a été rejeté en raison de son odeur forte et désagréable (26).

À l'instar d'autres fabricants de 1-BP, la société ETI propose sur son site Web¹⁸ les textes intégraux de rapports techniques décrivant les essais de 1-BP pour le nettoyage de diverses pièces métalliques dans différentes industries.

4.4.3 Détachage de tissu

L'Institute of Textile Technology (Charlottesville, VA) a comparé sept nettoyants pour enlever les taches sur du tissu dans le contexte d'une entreprise de textile, incluant : (A) TCA; (B) un mélange de TCE et de HCFC-141b; (C) un mélange d'hydrocarbures isoparaffiniques (CAS : 64742-48-9), d'un hydrocarbure halogéné et d'un éther de glycol non spécifiés; (D) TCE; (E) 1-BP; (F) un nettoyant aqueux à base de d-limonène; (G) un nettoyant en aérosol à base de dichlorométhane et de PERC mélangés à deux gaz propulseurs (propane et butane). Les tests ont été effectués sur des pièces de tissu non blanchies et non teintées de polyester/coton 50:50 apprêtées à l'alcool polyvinylique et à l'amidon. Le tissu a été souillé avec de la graisse et de l'huile usées. Les nettoyants ont été appliqués au fusil à pulvérisation pneumatique puis le tissu a été séché avec de l'air comprimé pendant quelques secondes. L'évaluation de la capacité de nettoyage des solvants a été effectuée aux trois étapes suivantes : (1) après avoir souillé les tissus mais avant les étapes de dégommage¹⁹, de lavage²⁰ et de blanchissage; (2) après l'étape de dégommage, de lavage et de blanchissage; (3) après l'étape de la teinture. L'étude rapporte que le nettoyant à base de d-limonène séchait lentement et laissait de larges cernes de graisse et

¹⁷ National Aeronautics & Space Administration (USA)

¹⁸ <http://www.ensolv.com/Library.htm>

¹⁹ « desize » = élimination des matières adhésives naturelles ou ajoutées

²⁰ « scouring » = Opération qui vise à débarrasser une étoffe écru de toute souillure

d'huile sur le tissu. Le nettoyant en aérosol enlevait bien l'huile mais pas la graisse. Seuls les solvants C et E (1-BP) n'ont laissé aucune tache après la troisième étape (69).

Mirza et coll. ont évalué le pouvoir nettoyant du 1-BP dans une usine de tissus laineux située au Québec. Afin d'éliminer les taches d'huile et de graisse sur le tissu à la fin du procédé de finition, des contrôleurs de tissu pulvérisent du TCE sur le tissu qui défile devant eux sur une table inclinée. Les auteurs de l'étude désiraient évaluer la possibilité de substituer le 1-BP au TCE pour des raisons sanitaires. Le 1-BP s'est avéré techniquement acceptable comparativement au TCE (89). Le produit commercial utilisé dans cette étude était le « Spot Free²¹ » (Ecolink, Stone Mountain, GA), un solvant composé à 100 % de 1-BP (sans stabilisant)²².

4.4.4 Adhésifs

Une société de la région de Montréal²³ qui effectue du collage de pièces de mousse de polyuréthane pour l'industrie du matelas et du rembourrage a utilisé à cet effet pendant neuf mois (1998-1999) l'adhésif L-9781 Soft Seam Adhesive (Mid South Adhesives Inc, Memphis, TN) à base de polychloroprène dissout dans du 1-BP. L'entreprise en question a substitué par la suite un adhésif en phase aqueuse à l'adhésif à base de 1-BP. Il existe également d'autres adhésifs à base de 1-BP (p. ex. Contact Adhesive SC-0285, Tacc International, Rockland, MA).

4.4.5 Aéronautique

Flow et coll. rapportent le cas de la société étasunienne Tecstar²⁴ qui utilise un azéotrope constitué d'hydrofluoroéthers, de 1-BP et d'isopropanol pour enlever les graisses perfluorées et les contaminants huileux sur des pièces de métal et de plastique des systèmes de guidage d'avions dans l'industrie aéronautique (50). Dans le cadre d'un projet de substitution de la méthyléthylcétone (MEK) pour le nettoyage de grandes pièces d'avions, le fabricant Bombardier Aéronautique²⁵ (Saint-Laurent, QC) a considéré quatre solvants commerciaux contenant du 1-BP sur un total de vingt solvants comme produits substitutifs. L'utilisation du 1-BP était envisagée notamment en raison de l'absence de point d'éclair d'après les fournisseurs.

4.4.6 Divers

Le 1-BP peut être utilisé pour le séchage²⁶ de pièces métalliques où la présence d'eau est inacceptable (110).

²¹ <http://www.ecolink.com/products/prodpages/spotfree.html>

²² Courriel de Bill Green (Ecolink, Stone Mountain, GA) adressé à D. Bégin le 00/04/27

²³ À sa demande, le nom du fabricant n'est pas révélé

²⁴ <http://www.tecstar.com/>

²⁵ Karen Ward, hygiéniste industrielle, Bombardier Aéronautique, Saint-Laurent, QC, communication personnelle, 99/09/01

²⁶ http://www.solvon.com/Products/Solvon_DR/solvon_dr.html

4.5 Coûts

Deux revendeurs locaux ont été contactés afin d'obtenir leur prix de vente. La société HCI Stanchem²⁷ (Lachine, QC) offrait son 1-BP (nom de marque : « Leksol », fabricant : Amity, Royaume-Uni) à 15,40 \$/kg pour des quantités variant de 1 à 3 fûts de 275 kg. La société Van Waters & Rogers²⁸ (Lachine, QC) offrait son 1-BP (nom de marque : « Abzol VG », fabricant : Albemarle, Baton Rouge, LA) à 18,60 \$/kg pour l'achat minimal d'un fût de 207 kg. Un document récent du PNUÉ rapporte cependant un prix à la baisse, soit entre 3 et 5 \$ US/kg (4,62 à 7,70 \$ CA). À titre de comparaison, le même document rapporte les prix suivants par kg pour deux solvants chlorés traditionnels : dichlorométhane (0,80 – 1,25 \$ US ou 1,23 - 1,93 \$ CA), trichloréthylène (1,00 – 1,35 \$ US ou 1,54 – 2,10 \$ CA) (114).

5.0 Exposition humaine

Zintel et Monaghan ont mesuré l'exposition d'un travailleur qui verse du 1-BP dans une machine de dégraissage à la vapeur. La concentration de 1-BP dans sa zone respiratoire, pondérée sur 8 h, était de 22 ppm. Des concentrations de 1-BP en postes fixes près de trois machines sont également rapportées par les auteurs : 18 ppm, 27 ppm, 23 ppm (8 h) (134).

Un fabricant de 1-BP (Amity, Barnsley, South Yorkshire, Royaume-Uni) rapporte²⁹ des concentrations de 1-BP en deçà de 10 ppm autour de machines de dégraissage à la vapeur chez un de ses clients qui répare et effectue la révision de turbomoteurs et de moteurs à réaction.

Treacher rapporte que les résultats des mesurages de l'exposition de travailleurs britanniques exposés au 1-BP, effectués lors de l'utilisation des divers procédés incluant de grandes machines de dégraissage à la vapeur, se situaient entre 10 et 15 ppm (117).

Un fabricant de 1-BP (Great Lakes Chemical Corp., West Lafayette, IN) rapporte³⁰ des résultats de mesurages de 1-BP chez quatre sociétés pulvérisant des adhésifs contenant du 1-BP. Les concentrations dans la zone respiratoire des travailleurs se situaient entre 18 et 92 ppm. Elles étaient entre 5 et 17 ppm pour les résultats en poste fixe. Plus de 80 % des résultats se situaient en deçà de 50 ppm.

Un hygiéniste industriel de NIOSH³¹ rapporte les résultats de mesurages de 1-BP dans la zone respiratoire de travailleurs de deux entreprises étasuniennes dont certains employés pulvérisent des adhésifs contenant du 1-BP. La première société fabrique des sièges d'avion dont les coussins sont réalisés en collant ensemble des pièces de mousse. Les concentrations moyennes de 1-BP, pondérées sur l'ensemble de la journée de travail, variaient de 60 à 381 ppm (moyenne : 169 ppm) chez les 69 travailleurs échantillonnés. La deuxième société fabrique des coussins pour canapés également réalisés en collant ensemble des bandes de mousse. Les concentrations de 1-

²⁷ Éric Fournier, conversation téléphonique le 00/11/13

²⁸ Lily Perry, conversation téléphonique le 00/11/17

²⁹ http://www.amityinternational.com/6news/Leksol_C.htm

³⁰ <http://www.hypersolve.com/Adhesive/adhes8.html>

³¹ National Institute for Occupational Safety and Health (Cincinnati, OH)

BP variaient de 18 à 254 ppm (moyenne : 96 ppm) pour les 16 travailleurs échantillonnés. L'auteur rapporte également les résultats de mesurages de 2-BP effectués chez les mêmes travailleurs de la deuxième société. Les concentrations variaient de 0,08 à 0,68 ppm (moyenne : 0,28 ppm) (105).

Un technicien en hygiène du travail d'un CLSC³² de l'Île de Montréal a rapporté en 1998 les résultats de mesurages de 1-BP dans la zone respiratoire de trois colleuses de mousse de polyuréthane. Celles-ci appliquaient par pulvérisation pneumatique environ 25 L par jour au total d'un adhésif contenant 70 % de 1-BP dans une société qui assemble des pièces de mousse et de tissus en Térylène³³ destinés à l'industrie du matelas et du rembourrage. Les concentrations moyennes pondérées de 1-BP sur l'ensemble de la journée de travail pour chacune des colleuses étaient de 423 mg/m³ (84 ppm), 530 mg/m³ (105 ppm) et 636 mg/m³ (126 ppm). Les concentrations sur un poste fixe au centre de l'atelier ont varié de 40 à 100 mg/m³ (8 à 20 ppm) (115).

Dans le cadre d'une étude visant à identifier au Québec un solvant pour remplacer le TCE utilisé comme détachant dans l'industrie du textile, quatre travailleurs ont pulvérisé du 1-BP sur du tissu souillé d'huile et de graisse. Les concentrations moyennes retrouvées dans leur zone respiratoire se situaient entre 43 et 118 mg/m³ (9-23 ppm; durée : 243-282 min) avec un niveau maximum de 155 mg/m³ (31 ppm) pour un travailleur pendant une période de temps d'une heure lors d'une utilisation intensive de 1-BP (89).

Un rapport d'OSHA³⁴ indique que 30 échantillons personnels de 1-BP (durée moyenne de 2 à 4 heures) et un nombre comparable d'échantillons de 2-BP ont été analysés de 1995 à 1999 dans son laboratoire de Salt Lake City, UT. La plupart des concentrations de 1-BP se situaient entre 40 et 80 ppm (fourchette de 0,05 à 135 ppm) alors que celles du 2-BP variaient de non décelé à 0,28 ppm (100).

Des travailleurs réalisant l'épissure de câbles électriques souterrains³⁵ utilisaient des chiffons pré-imprégnés d'un mélange³⁶ d'hydrofluoroéthers (90-95 %) et de 1-BP (5-10 %) en remplacement du TCA pour le nettoyage des torons avant d'y installer des manchons de jonction thermorétractable³⁷ de marque Raychem³⁸. Une concentration de 86 ppm de 1-BP a été mesurée pendant 32 minutes dans la zone respiratoire d'un travailleur lors d'une telle opération dans un espace confiné ventilé alors qu'une dizaine de chiffons eurent été utilisés.

³² Centre local de services communautaires

³³ fibre de polyester (polyéthylène téréphtalate) introduite originalement par Imperial Chemical Industries (Londres, Royaume-Uni)

³⁴ Occupational Safety and Health Administration (Washington, DC)

³⁵ À sa demande, le nom de la société n'est pas révélé

³⁶ AERO #93B-1182 Chiffon dégraissant à séchage instantané, diélectrique (Aerochem Inc., Laval, QC)

³⁷ Pièce cylindrique isolante, préfabriquée et rétractable, de dimension variable, que l'on chauffe afin qu'elle épouse la forme du raccord et des divers rubans qui constituent une jonction ou une dérivation.

³⁸ <http://www.raychem.com/>

6.0 Toxicologie

Cette section présente les quelques études expérimentales, menées chez l'animal, recensées dans la littérature.

6.1 Doses létales chez l'animal

Izmerov et coll. rapportent des doses létales 50 (DL₅₀) par voie intrapéritonéale chez la souris et le rat de 2 530 et 2 950 mg/kg respectivement (70).

La base de données RTECS³⁹ rapporte une concentration létale 50 (CL₅₀) sur 30 min. par inhalation chez le rat de 253 g/m³ (94). Sans mentionner la durée d'exposition, une CL₅₀ de 2 mmol/L (246 g/m³) est rapportée pour la souris par von Oettingen (128). Un rapport d'OSHA cite une CL₅₀ sur 4 h chez le rat de 7 000 ppm (35 210 mg/m³) (100). Kim et coll. rapportent une CL₅₀ sur 4 h chez le rat de 14 374 ppm (72 301 mg/m³) (79). D'après la classification de toxicité aiguë proposée par Lauwerys (82) en fonction de la CL₅₀ sur 4 h par inhalation chez le rat, le 1-BP serait ainsi tout au plus « légèrement toxique ». Selon les critères de classification du système d'harmonisation internationale de l'OCDE, le 1-BP serait moins toxique par voie pulmonaire que les substances de la classe 5 qui identifie celles possédant une toxicité aiguë relativement faible mais qui, dans certaines circonstances, peuvent représenter un danger pour certaines populations vulnérables (98).

La DL₅₀ du 1-BP par voie orale chez le rat serait supérieure à 2 g/kg (100). D'après la classification de toxicité aiguë proposée par Lauwerys (82) en fonction de la DL₅₀ par voie orale chez le rat, le 1-BP serait ainsi tout au plus « légèrement toxique ». Selon le système d'harmonisation internationale de l'OCDE, le 1-BP pourrait être placé dans la classe 5, possédant ainsi une toxicité aiguë par voie orale relativement faible (98).

6.2 Toxicocinétique

Jones et Walsh ont injecté à des rats une dose unique de 200 mg/kg de 1-BP par voie intrapéritonéale. Le taux initial d'excrétion de 1-BP inchangé dans l'air expiré est élevé : deux heures après l'administration, 56 % de la dose initiale était ainsi exhalée et 60 % après 4 heures. Seulement des traces de 1-BP inchangé ont été retrouvées dans l'air exhalé après cette période de temps. L'excrétion urinaire des bromures est lente : seulement 25 % de la dose initiale de 1-BP était excrétée après 100 heures (60 % si l'on prend en compte la dose effectivement métabolisée) (75).

Marhold affirme, sans autre précision, que le 1-BP est absorbé à travers la peau (86). Le coefficient de partage octanol/eau du 1-BP⁴⁰ (voir l'annexe I) est d'ailleurs compatible avec cette affirmation.

³⁹ Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (NIOSH)

⁴⁰ Log P = 2,10 ou P = 10^{2.10} = 126

6.3 Métabolisme

Dans une expérience avec des hépatocytes isolés de rats, Khan et O'Brien ont observé une déplétion significative du glutathion intracellulaire (78).

Jones et Walsh proposent les quatre voies métaboliques suivantes pour le 1-BP chez le rat : a) conjugaison directe avec le glutathion avec production de S-propylcystéine et excrétion subséquente des acides mercapturiques N-acétyl-S-propylcystéine et N-acétyl-S-propylcystéine-S-oxyde; b) oxydation en 3-bromopropanol puis conjugaison avec le glutathion avec excrétion des deux acides mercapturiques N-acétyl-S-(3-hydroxypropyl)cystéine et N-acétyl-S-(2-carboxyéthyl)cystéine et du 3-bromopropionate; c) hydrolyse directe en propanol normal avec excrétion de dioxyde de carbone; d) formation possible de 1-bromo-2-hydroxypropane puis de 1,2-époxypropane avec excrétion de l'acide mercapturique N-acétyl-S-(2-hydroxypropyl)cystéine. Les cinq acides mercapturiques listés et le 3-bromopropionate ont été identifiés dans les urines de rats traités au 1-BP. L'hydrolyse du 1-BP avec exhalaison de CO₂ n'est cependant pas une voie métabolique majeure (1,4 % après 48h) (75).

Tachizawa et coll. ont étudié le métabolisme *in vitro* du 1-BP à l'aide de microsomes hépatiques issus de rats traités au phénobarbital. Les métabolites suivants ont été décelés : propène, 1,2-époxypropane, 1,2-propanediol et l'acide propionique. L'ajout de glutathion a entraîné la formation de S-(1'-propyl)glutathion et de S-(2'-hydroxy-1'-propyl)glutathion. Les auteurs ont démontré l'implication du système monooxygénase dépendant du cytochrome P450 dans le métabolisme du 1-BP et proposent un schéma métabolique divisé en deux parties : 1-hydroxylation du carbone porteur du brome et formation ultime de l'acide propionique; 2-oxydation du brome avec formation subséquente des deux conjugués du glutathion dont l'un passe par la formation de propène suivie de 1,2-époxypropane. Cette dernière étape serait la principale voie métabolique (113).

6.4 Effets sur les organes

6.4.1 Données humaines

Aucune étude épidémiologique concernant le 1-BP n'a été recensée dans la littérature. Dans leur étude mentionnée plus haut, Mirza et coll. ont indiqué que trois travailleurs sur quatre pulvérisant du 1-BP, employé comme détachant de tissu, se plaignaient d'irritation des yeux lors de son utilisation intensive (155 mg/m³). Un des travailleurs a également rapporté de la sécheresse dans la gorge (89). Une inspectrice d'OSHA a rapporté que des travailleurs, exposés au 1-BP lors de la fabrication de coussins en mousse pour sièges d'avion, se sont plaints d'irritation des mains, de la peau, des yeux, du nez et de la gorge, ainsi que de céphalées, de somnolence et d'une « haleine de solvant » (8). Sclar a rapporté le cas d'un travailleur, exposé au 1-BP utilisé comme dégraissant à métaux, qui se plaignait d'engourdissement et de faiblesse des membres inférieurs et de la main droite, de dysphagie et de troubles urinaires. Le travailleur a été en contact avec le 1-BP pendant deux mois avec exposition concomitante à d'autres substances; les symptômes ont commencé à se résorber après cessation de l'exposition. Des études de conduction nerveuse ont révélé une polyneuropathie périphérique caractérisée par une démyélinisation. L'imagerie par résonance magnétique du cerveau et de la moelle épinière a permis de mettre en évidence une

atteinte du système nerveux central. L'auteur fait l'hypothèse que la polynévrite du travailleur est due à son exposition au 1-BP (109).

6.4.2 Données animales

6.4.2.1 Peau et muqueuses

Le 1-BP provoque de l'irritation de la peau et des muqueuses oculaires chez la souris (116). Jacobs et Martens ont utilisé un protocole européen équivalent à celui de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) (96) pour évaluer le potentiel d'irritation du 1-BP sur la peau de lapin. Même si les critères d'interprétation du protocole européen sont différents de ceux de l'OCDE, les résultats indiquent que le 1-BP doit être classé comme irritant cutané dans les deux systèmes (72). Kim et coll. ont rapporté des larmoiements après une heure d'exposition au 1-BP par inhalation chez des rats exposés de façon aiguë à des concentrations variant de 11 000 à 17 000 ppm pendant 4 heures (7,7 à 11,8 g/kg) (79).

6.4.2.2 Poumons

L'exposition d'animaux à des concentrations de 1-BP provoquant l'anesthésie peut entraîner un effet délétère sur les poumons (116).

6.4.2.3 Foie

L'exposition d'animaux à des concentrations de 1-BP provoquant l'anesthésie peut entraîner un effet délétère sur le foie (116). Kim et coll. ont exposé 4 groupes de 10 rats mâles et femelles aux concentrations suivantes de 1-BP par inhalation à raison de 6 heures par jour et 5 jours par semaine pendant 8 semaines : 0, 50, 300, 1 800 ppm (0, 52, 313, 1877 mg/kg/j). À la fin de l'exposition, le niveau d'urobilinogène urinaire des rats mâles avait diminué significativement alors que celui des rats femelles dans les groupes de 300 et 1 800 ppm avait augmenté. Le niveau de bilirubine urinaire avait diminué dans le groupe des rats femelles exposés à 1 800 ppm. Une augmentation significative des corps cétoniques a été observée chez les deux sexes à 1 800 ppm et chez les rats femelles à 300 ppm. Les niveaux de transaminase glutamique-pyruvique sérique (SGPT), de transaminase glutamique oxalo-acétique sérique (SGOT) et de lactico-déshydrogénase (LDH) étaient diminués significativement dans certains groupes d'exposition de rats mâles. Aucune baisse significative de SGOT n'a été observée chez les rats femelles. Une augmentation du poids relatif du foie a été observée chez les mâles (17 %) et les femelles (28 %). Tous les rats exposés au 1-BP avaient des signes de vacuolisation cytoplasmique des hépatocytes situés autour des veines centrales mais pas en fonction de la dose (79).

Dans une étude de toxicité subchronique commanditée par le fabricant Albemarle, Adamo-Trigiani a exposé par inhalation 5 groupes de 30 rats chacun (15 mâles et 15 femelles) à la vapeur de 1-BP aux concentrations suivantes : 0, 500, 1 000, 2 000, 3 000 mg/m³ (0, 99, 199, 398, 596 ppm). Le corps entier des animaux était exposé à raison de 6 h/j, 5j/sem. pour 13 semaines. Les concentrations d'exposition correspondent à des doses de 104, 207, 415, 622 mg/kg/j. Les animaux ont fait l'objet de divers observations et mesurages avant, pendant et après l'exposition : activité motrice, troubles fonctionnels, poids, consommation alimentaire, examens

ophtalmologiques, hématologie, biochimie clinique, analyse d'urine, pathologie, histopathologie. L'auteur ne rapporte aucun signe clinique qui pourrait être relié à l'exposition au 1-BP. La constatation la plus fréquente était la présence de sections pâles dans le foie. Une vacuolisation des hépatocytes centrolobulaires a été rapportée chez 6 mâles du groupe de rats exposé à 3 000 mg/m³ et chez 3 mâles et 1 femelle du groupe exposé à 2 000 mg/m³. En conséquence, l'auteur a déterminé un NOEL⁴¹ de 1 000 mg/m³ pour cet effet. Adamo-Trigiani rapporte enfin une augmentation faible mais significative du poids du foie chez le groupe de rats mâles exposés à la concentration la plus élevée (1).

6.4.2.4 Reins

Dans l'étude de Kim et coll. décrite plus haut (§ 6.4.2.3), les auteurs rapportent une augmentation significative du poids des reins des rats femelles exposés à une concentration de 1 800 ppm de 1-BP (79).

6.4.2.5 Système nerveux

Le 1-BP provoque une dépression du système nerveux central (116). Kim et coll. ont rapporté une baisse d'activité et de l'ataxie après une heure d'exposition au 1-BP par inhalation chez des rats exposés de façon aiguë à des concentrations variant de 11 000 à 17 000 ppm (1,9 à 3,0 g/kg) (79). Le même groupe de chercheurs coréens rapporte aussi une baisse quotidienne d'activité et une légère ataxie après une heure d'exposition chez des rats exposés de façon répétée à une concentration de 1 800 ppm de 1-BP à raison de 6 heures par jour et 5 jours par semaine pendant 8 semaines (1 877 mg/kg/j). Les rats redevenaient normaux une heure après la fin de l'exposition journalière (79). Une augmentation en fonction de la dose a été rapportée pour le poids des cerveaux de rats mâles exposés à des concentrations répétées de 0, 50, 300 et 1 800 ppm de 1-BP à raison de 6h/j et 5j/sem. pendant 8 semaines (0, 52, 313, 1 877 mg/kg/j) (79).

Zhao et coll. ont étudié l'atteinte du système nerveux périphérique chez le rat par injection sous-cutanée des doses suivantes de 1-BP à raison d'une administration par jour, 5 j/sem. pendant 4 semaines : 0, 3,7 et 11 mmol/kg (0,455 et 1 353 mg/kg). Les auteurs rapportent que ces doses étaient supposées correspondre à des expositions par inhalation de 0, 300 et 1 000 ppm. La 2,5-hexanedione a été utilisée comme témoin positif pour les effets neurotoxiques. La vitesse maximale de conduction nerveuse dans le nerf de la queue des rats avait diminué en fonction de la dose après deux semaines d'exposition, sans être significative. Après 4 semaines, la diminution de la vitesse maximale de conduction nerveuse en fonction de la dose s'est poursuivie mais de façon significative à la dose la plus élevée. La latence motrice proximale-distale était augmentée de façon significative en fonction de la dose. Les effets neurotoxiques du 1-BP étaient cependant moins prononcés que ceux de la 2,5-hexanedione (133).

Fueta et coll. ont étudié l'excitabilité neuronale de tranches de cerveaux de rat qui avaient été exposés par inhalation à 1 500 ppm de 1-BP à raison de 6 h/j et 5 j/sem pendant 4 semaines. La concentration d'exposition correspond à une dose de 1 565 mg/kg/j. Les auteurs rapportent une dysfonction neuronale dans le gyrus dentatus⁴² des cerveaux de rats par rapport aux témoins (51).

⁴¹ No Observed Effect Level : dose sans effet observé

⁴² aussi appelé « corps godronné »

Yu et coll. ont exposé par inhalation un groupe de neuf rats à une concentration de 1 000 ppm (5 030 mg/m³) de 1-BP pendant sept semaines à raison de 8h/j. Cette concentration correspond à une dose de 1 449 mg/kg/j. Après quatre semaines d'exposition le 1-BP a provoqué une paralysie sévère des membres postérieurs, une diminution de la vitesse maximale de conduction nerveuse et une augmentation de la latence distale (132). Le même groupe de chercheurs japonais a démontré par la suite que ces effets sont nettement fonction de la dose administrée. En effet Ichihara et coll. ont exposé par inhalation des groupes de 11 rats aux concentrations suivantes de 1-BP : 200, 400 et 800 ppm (1 006, 2 012, 4 024 mg/m³) à raison de 8 h/j pendant 12 semaines. Ces concentrations correspondent à des doses respectives de 290, 580 et 1 160 mg/kg/j. Après 12 semaines d'exposition les rats les plus exposés avaient une diminution significative de la force de prise des membres antérieurs et celle des membres postérieurs était diminuée pour les animaux exposés aux deux plus fortes concentrations. La vitesse maximale de conduction nerveuse du nerf de la queue était diminuée alors que la latence distale était augmentée de façon significative à la plus forte exposition. Des études histopathologiques ont notamment mis en évidence une détérioration de la myéline des nerfs périphériques et un gonflement des axones préterminaux du noyau de Goll en fonction de la dose. La créatine phosphokinase plasmatique était également diminuée en fonction de la dose (65). Les données de Ichihara et coll. indiquent que le LOAEL⁴³ pour la diminution de la force de prise des membres postérieurs, l'effet neurotoxique le plus sensible, est de 200 ppm (290 mg/kg/j).

6.4.2.6 Sang

Dans l'étude de Kim et coll. décrite au § 6.4.2.3, les auteurs rapportent une baisse significative de la numération des globules blancs et des globules rouges, de l'hématocrite et du volume globulaire moyen chez les rats exposés à 1 800 ppm de 1-BP. La teneur corpusculaire moyenne en hémoglobine et la concentration corpusculaire moyenne en hémoglobine étaient cependant augmentées significativement dans le même groupe de rats. Le nombre de globules blancs et de plaquettes a baissé significativement chez les rats mâles exposés à 50 ppm alors que le volume globulaire moyen et la concentration corpusculaire moyenne en hémoglobine ont augmenté significativement. Le volume globulaire moyen a baissé significativement chez les rats femelles exposées à 300 ppm et à 1 800 ppm. Les auteurs expriment l'opinion que les changements dans les paramètres biochimiques de l'urine et du sang, ainsi que dans ceux de type hématologique, se situent à l'intérieur des limites normales (79).

6.5 Mutagénicité

Saito-Suzuki et coll. rapportent des résultats négatifs avec le 1-BP dans le test de dominance létale chez le rat (107). Selon Barber et coll., le 1-BP n'est pas mutagène dans le test d'Ames⁴⁴ classique mais les auteurs ont démontré son potentiel mutagène lorsque testé dans un dispositif d'Ames modifié pour prendre en compte la volatilité de la substance (17; 18).

⁴³ Lowest Observed Adverse Effect Level = la plus faible dose observée produisant un effet délétère

⁴⁴ Détection de mutations réverses de *Salmonella typhimurium*

6.6 Reprotoxicité

Dans l'étude de Kim et coll. décrite au § 6.4.2.3, on rapporte une augmentation du poids relatif des testicules (6 à 8 %) et des ovaires (27 à 29 %) (79).

Ichihara et coll. ont étudié la toxicité du 1-BP sur le système reproducteur mâle du rat. Ils ont exposé par inhalation 4 groupes de 9 rats aux concentrations suivantes de 1-BP : 200, 400 et 800 ppm (1 006, 2 012, 4 024 mg/m³) à raison de 8 h/j pendant 12 semaines. Ces concentrations correspondent à des doses respectives de 290, 580 et 1 160 mg/kg/j. Après 12 semaines le poids de l'épididyme, de la vésicule séminale et de la prostate avait diminué en fonction de la dose. Le 1-BP a provoqué une diminution du nombre et de la motilité des spermatozoïdes épидидymaires en fonction de la dose ainsi qu'une augmentation des spermatozoïdes sans queue et des spermatozoïdes à tête immature. Il a entraîné une augmentation des spermatides retenus et allongés près de la membrane basale du tubule séminifère. Les auteurs considèrent donc que le 1-BP compromet la libération⁴⁵ des spermatozoïdes immatures par les cellules de Sertoli, situées dans l'épithélium du tubule séminifère du testicule. La testostérone plasmatique des rats les plus exposés a diminué significativement. Les données rapportées par les auteurs permettent de déterminer un NOEL de 200 ppm (290 mg/kg/j) pour la diminution du nombre et de la motilité des spermatozoïdes, ainsi que pour l'absence de queue chez ceux-ci (66).

6.7 Autres études

Un rapport d'OSHA mentionne que le BSOC⁴⁶, un consortium de fabricants de 1-BP, commandite actuellement une étude de reprotoxicité et une étude sur le développement, par inhalation chez le rat (100). À notre connaissance aucun document public n'a été publié à ce jour. Par ailleurs, à la demande d'OSHA (100), le National Toxicology Program (Research Triangle Park, NC) envisage de placer le 1-BP et le 2-BP sur la liste des substances à tester pour leur potentiel reprotoxique, cancérigène et leur toxicité sur le développement (37; 90).

7.0 Environnement

7.1 Devenir environnemental

En raison de sa tension de vapeur élevée (voir l'annexe I), le 1-BP émis dans l'air extérieur va probablement demeurer uniquement sous forme gazeuse dans l'atmosphère. À partir d'une étude expérimentale de mesurage de la constante cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles avec le 1-BP, Nelson et coll. rapportent une durée de vie atmosphérique de 15 jours pour cette substance (91). Wuebbles et Calm considèrent que les hydrobromocarbures comme le 1-BP ont des vies atmosphériques courtes et se décomposent avant d'atteindre la tropopause; le brome libéré se combinant à d'autres gaz est lessivé par la pluie (131).

⁴⁵ en anglais « spermiation »

⁴⁶ Brominated Solvents Consortium, formé en janvier 1999 et comprenant les fabricants suivants : Albemarle Corp., Bromine Compounds Ltd, Great Lakes Chemical Corp.

En raison de son coefficient de partage avec le carbone organique⁴⁷ (K_{oc}) égal à 330, le 1-BP doit être considéré comme moyennement mobile dans les sols. Sa solubilité dans l'eau est faible (2,5 g/L) mais peut entraîner un certain lessivage. Le 1-BP a une demi-vie d'hydrolyse à 25 °C et à pH 7 de 26 jours; il devrait donc s'hydrolyser dans un sol humide. Les coefficients de Henry rapportés dans la littérature pour le 1-BP se situent entre 766 et 1 564 Pa·m³/mol (voir l'annexe I). En conséquence le 1-BP devrait s'évaporer à partir d'un sol humide ainsi qu'à partir de l'eau. En raison de sa tension de vapeur élevée, il devrait s'évaporer rapidement à partir d'un sol sec. Le 1-BP dans l'eau devrait être biodégradé en propanol normal. Le facteur de bioconcentration⁴⁸ du 1-BP est égal à 23. Cette substance n'est donc pas considérée comme bioaccumulable dans les organismes aquatiques (123).

Le fabricant Atofina indique que le 1-BP n'est pas « facilement biodégradable » (19,2 % après 28 jours) (13).

7.2 Effets environnementaux

À l'aide d'un système expérimental de simulation de smog photochimique, Carter et coll. ont tenté d'estimer le potentiel de formation d'ozone troposphérique du 1-BP. La production d'ozone serait notamment fonction de la concentration d'oxydes d'azote (NO_x) atmosphériques. Dans un environnement à concentration relativement élevée de NO_x , le 1-BP produirait trois fois plus d'ozone que le ferait l'éthane ou un quart de l'ozone produit par la moyenne des gaz organiques réactifs généralement présents dans les zones polluées. Par contre dans les conditions de faible concentration de NO_x , le 1-BP produirait beaucoup moins d'ozone et pourrait même inhiber la formation d'ozone (27).

Nelson et coll. ont estimé le potentiel de réchauffement global⁴⁹ du 1-BP à 1,0, 0,3 et 0,1 sur des horizons temporels respectifs de 20, 100 et 500 ans. En utilisant deux approches différentes ces mêmes auteurs ont aussi estimé le potentiel de déplétion de la couche d'ozone stratosphérique (PDO) du 1-BP à 0,0019 et à 0,027. Ils donnent cependant peu de crédit à la première valeur parce que le modèle utilisé avait été développé à l'origine pour des molécules dont la vie atmosphérique dépasse une année (91).

Un comité scientifique du PNUE a résumé les études récentes pour déterminer le PDO du 1-BP. Il ne serait pas possible de déterminer une valeur unique de PDO pour les substances à courte vie atmosphérique. Cela s'explique par le fait que les substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO) migrent d'abord dans l'atmosphère jusqu'à l'équateur avant de passer de la tropopause à la stratosphère. Cette migration peut durer jusqu'à une année. Ainsi les substances à courte vie atmosphérique, telles que le 1-BP, ont beaucoup moins de chance d'arriver intactes à l'équateur comme c'est le cas pour les chlorofluorocarbures (CFC) dont la vie atmosphérique est de

⁴⁷ Rapport entre la quantité absorbée d'un composé par unité de masse de carbone organique du sol ou du sédiment et de la concentration de ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre

⁴⁸ Le rapport de la concentration dans l'organisme vivant sur la concentration dans le milieu.

⁴⁹ Cette notion désigne la modification dans le temps du «forçage radiatif climatique» dû au rejet instantané d'un kilo du gaz en question par rapport au forçage radiatif climatique dû au rejet dans l'atmosphère d'un kilo de dioxyde de carbone (CO_2). Le forçage radiatif est l'unité permettant d'estimer l'ampleur du mécanisme susceptible de conduire à un changement climatique. Il représente la perturbation du bilan énergétique du système sol-atmosphère.

plusieurs années voire des dizaines d'années. Il faudrait donc penser à une « matrice de PDO » pour les substances à courte vie atmosphérique en fonction de la latitude, de la longitude et de la saison. Les fourchettes suivantes de PDO sont rapportées par trois groupes de chercheurs différents : a) 0,020 – 0,111; b) 0,0002 – 0,06; c) 0,0033 – 0,0109. Seul le premier groupe a cependant tenté de prendre en compte dans son modèle les produits de dégradation atmosphérique du 1-BP alors que les chercheurs des trois groupes considèrent les produits de dégradation du 1-BP comme une composante critique de l'évaluation du PDO. Très peu de données existent actuellement sur la chimie de dégradation atmosphérique du 1-BP. En conséquence les estimés de PDO sont entachés d'une grande incertitude (121).

Verschueren rapporte une concentration létale médiane⁵⁰ (LC₅₀) sur 96 heures pour le 1-BP de 67,3 mg/L chez la tête-de-boule (*Pimephales promelas*) (127). Selon les critères d'harmonisation internationale de l'OCDE, cette valeur place la toxicité aiguë du 1-BP dans la classe III (>10 - ≤100 mg/L) des substances dangereuses pour l'environnement aquatique, les autres classes possibles étant la classe I (≤1 mg/L) et la classe II (>1 - ≤10 mg/L) (98). Le fabricant Atofina rapporte une concentration efficace moyenne⁵¹ (CE₅₀) sur 24 h de 208,9 mg/L chez la puce d'eau, ce qui en ferait une substance pratiquement non toxique pour cette espèce de crustacé (13).

8.0 Réglementation et recommandations

8.1 Milieu de travail

Il n'existe aucune norme légale d'exposition professionnelle au 1-BP. Depuis le mois d'octobre 2000, la société Albemarle (Baton Rouge, LA) recommande une valeur limite d'exposition de 25 ppm (8 h) pour l'ensemble de ses nettoyants à base de 1-BP⁵² (4). Cette société recommandait auparavant une valeur limite de 100 ppm (8 h) pour le 1-BP, basée sur une étude de toxicité subchronique chez le rat résumée plus haut (1), sans toutefois expliquer la logique menant à cette valeur. La société Bromine Compounds (Beer Sheva, Israël) a également abaissé sa recommandation de valeur limite à 25 ppm (8h) (41). Le fabricant Amity International (Cleveland, OH) recommande une valeur limite de 50 ppm (8h) (7). La société GLCC a récemment abaissé sa recommandation de valeur limite d'exposition professionnelle à 10 ppm (8h) (58). Le fabricant Atofina recommande une valeur limite de 3 ppm (8 h) (15). Le fabricant Ocean Chemicals Group (Old Glossop, Derbyshire, Royaume-Uni) n'a pas modifié sa recommandation de 100 ppm (8 h) (97).

En ce qui concerne le 2-BP, isomère du 1-BP, la Corée du Sud a une norme d'exposition égale à 1 ppm (8 h) qui serait basée sur les études animales et des données épidémiologiques (105). La Japan Society for Occupational Health recommande également une valeur limite de 1 ppm (8 h) pour le 2-BP avec la mention d'absorption cutanée (73).

L'annexe II du Règlement sur la santé et la sécurité du travail (RSST) liste les matières dangereuses par catégories pour les besoins de la section X du RSST intitulée « Entreposage et

⁵⁰ Concentration d'une substance qui provoque la mort de 50 % des animaux pendant une période définie

⁵¹ Concentration à laquelle se produit chez 50 % de la population, pour une durée d'exposition donnée, un effet décelable

⁵² <http://www.albemarle.com/abzdsheetdoc.htm>

manutention de matières dangereuses ». Les bromures organiques s'y retrouvent et sont classés « inflammables et combustibles » ainsi que « toxiques ». Le 1-BP serait donc considéré comme une matière dangereuse en vertu du RSST. De plus, étant donné que le 1-BP est classé comme « produit contrôlé » en vertu de l'article 71, il s'ensuit qu'il devrait satisfaire à toutes les exigences qui lui sont applicables dans la section X du RSST (61). Le Service du répertoire toxicologique (RepTox) de la Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec (CSST) considère cependant que si l'on possède les données pertinentes pour juger de l'inflammabilité ou de la combustibilité d'une substance spécifique, cette information a préséance sur les catégories génériques de l'annexe II du RSST⁵³. Ainsi, dans la mesure où l'on considère que le 1-BP ne possède pas de point d'éclair selon la méthode ASTM D56 (voir les § 9.2 et 10.3.2), l'article 82 du RSST ne s'applique pas. Enfin d'autres dispositions du RSST peuvent s'appliquer au 1-BP, notamment les articles suivants : 75 (équipement d'urgence), 344 (chaussures de protection), 345 (protecteurs pour les autres parties du corps), 363 (explosifs et matières dangereuses).

8.2 Environnement

8.2.1 Canada

8.2.1.1 Liste intérieure des substances (LIS)

Le 1-BP fait partie de la LIS⁵⁴. La LIS a été créée pour répondre à l'une des exigences de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (LCPE). Les substances qui font partie de la LIS comprennent celles qui, entre le 1^{er} janvier 1984 et le 31 décembre 1986, ont été fabriquées ou importées au Canada à raison d'au moins 100 kg par année ou qui servaient à des fins de fabrication commerciale au Canada. Les substances qui n'apparaissent pas sur la LIS sont considérées « nouvelles » au Canada et doivent en conséquence être déclarées en vertu de la LCPE (Règlement concernant la déclaration des substances nouvelles ; Règlement sur les renseignements concernant les substances nouvelles).

8.2.1.2 Règlement sur le transport des marchandises dangereuses

Dans la mesure où l'on considère qu'il ne possède pas de point d'éclair selon la méthode ASTM D56 (10) (voir plus loin aux § 9.2 et 10.3.2) et sachant qu'il ne satisfait pas les autres critères (p. ex. DL₅₀), le 1-BP ne serait pas actuellement contrôlé en vertu du Règlement sur le transport des marchandises dangereuses (TMD)⁵⁵. Une nouvelle version du TMD, à être publiée dans la Gazette du Canada en 2001, le placera cependant dans la nouvelle catégorie « Bromopropanes » de l'Organisation des Nations Unies (UN2344). À ce titre il sera considéré comme une substance inflammable en vertu des critères onusiens. Cette disposition n'entrera en vigueur qu'un an après la publication du nouveau règlement dans la Gazette du Canada⁵⁶.

⁵³ Conversation téléphonique avec Michel Gagné, RepTox, 2001/08/23

⁵⁴ http://www.ec.gc.ca/ccebl/cas_f.html

⁵⁵ <http://www.tc.gc.ca/actsregs/tdg/french/parti-i.html>

<http://canada.justice.gc.ca/FTP/FR/Regs/Chap/T/T-19.01/DORS85-77.txt>

⁵⁶ Jacques Savard, Transport Canada, Ottawa, ON, conversation téléphonique le 00/12/06

8.2.1.3 Liste des substances d'intérêt prioritaire

La LCPE exige que les ministres fédéraux de l'Environnement et de la Santé établissent une liste de substances dont la toxicité doit être évaluée prioritairement conformément à la Loi. Le 1-BP ne figure pas sur la première ni la deuxième liste des substances d'intérêt prioritaire qui comprennent au total 69 substances ou familles de substances⁵⁷ (30).

8.2.2 Québec

8.2.2.1 Règlement sur la qualité de l'atmosphère

Le 1-BP n'est pas un « solvant organique photochimiquement réactif » en vertu de la définition restrictive qu'en donne le Règlement sur la qualité de l'atmosphère. En conséquence l'article 12c de ce règlement concernant les émissions de composés organiques s'applique à savoir qu'il est légalement possible d'émettre plus de 1 400 kilogrammes par jour ou 200 kilogrammes par heure de 1-BP dans le cas où ce solvant n'est pas soumis à un procédé de cuisson ou n'entre pas en contact avec une flamme (60).

8.2.2.2 Règlement sur les matières dangereuses

Le Règlement (québécois) sur les matières dangereuses indique qu'une substance est considérée comme « matière toxique » si elle est toxique en vertu du Règlement (canadien) sur les produits contrôlés (SIMDUT⁵⁸) (59; 62). Notons que le Ministère de l'environnement (MENV) se réfère au RepTox⁵⁹ pour la classification SIMDUT⁶⁰. La fiche signalétique du RepTox⁶¹ pour le 1-BP indique que cette substance doit être classée dans la catégorie D2B (matière toxique ayant d'autres effets toxiques). En conséquence le 1-BP doit être considéré comme « matière toxique » en vertu de l'article 3 du Règlement sur les matières dangereuses.

8.2.3 Communauté urbaine de Montréal (CUM)

8.2.3.1 Règlement relatif à l'assainissement de l'air (Règlement 90)

Le 1-BP utilisé dans certaines activités industrielles telles que l'application d'adhésifs au pistolet et le dégraissage de surfaces métalliques, est assujéti à l'article 6 du Règlement 90⁶² (33). Cette disposition du Règlement impose une réduction de l'émission de 90 % ou une émission maximale de 5 kg/heure par usine.

⁵⁷ http://www.ec.gc.ca/cceb1/ese/fre/psap_1.htm

⁵⁸ Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail

⁵⁹ Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec

⁶⁰ S. St-Laurent, MENV, conversation téléphonique le 97/06/19

⁶¹ <http://www.reptox.csst.qc.ca/>

⁶² <http://www.cum.qc.ca/cum-fr/air-eau/pdf/reg90f.pdf>

8.2.3.2 Règlement relatif aux rejets des eaux usées dans les réseaux d'égout et les cours d'eau (Règlement 87)

L'article 7 alinéa 3 du Règlement 87⁶³ interdit de rejeter dans un réseau d'égout ou dans un cours d'eau sur le territoire de la CUM « ...du trichloroéthylène...ou d'autres matières du même genre... » (34). Cet article s'applique donc au 1-BP.

9.0 Prévention

9.1 Premiers secours

La banque de données POISINDEX (Micromedex Inc., Englewood, CO), utilisée par le Centre antipoison du Québec⁶⁴ comme source de données sur les protocoles de traitement en cas d'intoxication aiguë, ne contient pas d'indications spécifiques au 1-BP. Les indications qui suivent sont tirées de la monographie de Ellenhorn et coll. concernant le traitement d'intoxications aux solvants halogénés (44)

9.1.1 Projection cutanée

La projection cutanée d'un solvant halogéné exige l'enlèvement des vêtements contaminés et le lavage de l'endroit affecté au savon et à grande eau.

9.1.2 Projection oculaire

La projection oculaire de solvant halogéné exige l'irrigation immédiate de l'œil contaminé avec de l'eau pour une période de 15 à 20 minutes. La consultation médicale sera nécessaire si l'irritation persiste.

9.1.3 Inhalation

Lors d'une intoxication par inhalation aux vapeurs de solvant halogéné, il faut d'abord enlever la source de contamination et amener la victime à l'air frais puis fournir au patient une source d'oxygène et le préparer à la ventilation artificielle. Si la victime est inconsciente et le pouls absent, il faut initier la réanimation cardiorespiratoire.

9.1.4 Ingestion

Si le patient n'a pas perdu son réflexe laryngé, s'il n'est pas victime d'une crise convulsive, profondément léthargique ou dans un coma, l'administration d'un émétique comme le sirop d'ipéca, dans les quelques heures suivant l'absorption d'une ou deux gorgées d'un solvant halogéné, peut réussir à évacuer une partie du liquide en question. Il faut placer le patient en

⁶³ <http://www.cum.qc.ca/cum-fr/air-eau/pdf/c87airfa.pdf>

⁶⁴ ☎ 1-800-463-5060

station verticale afin d'éviter l'aspiration du liquide dans les poumons. L'administration de charbon actif serait inefficace.

Le United States National Library of Medicine (U.S. NLM), citant une publication russe de 1978, rapporte dans sa base de données Hazardous Substances Data Bank (HSDB)⁶⁵ que la N-acétylcystéine (n° CAS : 616-91-1) serait un antidote efficace pour l'empoisonnement aux halogénures d'alkyles (118). Ellenhorn et coll. indiquent cependant qu'aucune étude clinique adéquate n'est disponible pour valider un tel traitement pour les solvants halogénés (44).

9.2 Point d'éclair, classification et moyens de lutte contre les incendies

Il existe une controverse dans la littérature concernant le point d'éclair du 1-BP. Ainsi Lewis rapporte un point d'éclair < 22 °C sans mentionner la méthode utilisée pour le déterminer (83), Riddick et coll. (106) rapportent un point d'éclair < 79 °C déterminé avec la méthode ASTM D56 (10) mais en référant à une source non publiée et le Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA)⁶⁶ rapporte un point d'éclair de -1 °C sans mentionner la méthode de détermination (24). D'autres sources indiquent que le 1-BP n'a pas de point d'éclair, sans mentionner la méthode de mesure (49; 74; 87). Le Programme international sur la sécurité des substances chimiques (IPCS)⁶⁷ rapporte pour sa part que le 1-BP est combustible mais que le point d'éclair n'est pas disponible dans la littérature (68).

Certains fabricants de 1-BP ont fait évaluer le point d'éclair du 1-BP par des laboratoires indépendants avec l'appareil Tagliabue selon la méthode ASTM D56. Ainsi la société Safety Consulting Engineers Inc. (Schaumburg, IL) a déterminé, pour le compte du fabricant GLCC, que le 1-BP n'a pas de point d'éclair entre -29 °C et +60 °C⁶⁸. Au même titre la société Factory Mutual (Norwood, MA) affirme que le 1-BP n'a pas de point d'éclair jusqu'à +69 °C selon la méthode en coupelle fermée (ASTM D56) et selon la méthode en coupelle ouverte (ASTM D92)⁶⁹. Cette température est proche du point d'ébullition du 1-BP pur (71 °C). Par contre le fabricant Atofina⁷⁰ rapporte des points d'éclair de 21 °C (méthode NF M 07-011 en coupelle fermée de l'Association française de normalisation), de 22 °C (méthode ISO 1516 en vase clos de l'Organisation internationale de normalisation) et 22 °C (méthode Cleveland à vase ouvert ISO 2592).

Cette confusion a des conséquences sur la classification du 1-BP par les organismes de référence. Ainsi le NFPA (Quincy, MA) donne les catégories suivantes pour le 1-BP en vertu de sa classification NFPA 704 (« Standard System for the Identification of the Fire Hazards of Materials for Emergency Response ») (93) : Santé = 2 (dangereux pour la santé); *Inflammabilité*

⁶⁵ <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

⁶⁶ Le BIA est l'institut de recherche associé à l'organisme allemand d'assurance et de prévention des accidents du travail <http://www.hvbg.de/d/bia/starte.htm>

⁶⁷ http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc13/icsc1332.htm

⁶⁸ Lettre de C.J. Dahn (Safety Consulting Engineers) à J.M. Ariano (Great Lakes Chemical) le 97/06/10

⁶⁹ Rapport de D.W. Levin (Factory Mutual) à la société Enviro Tech International (Melrose Park, IL) le 97/07/14

⁷⁰ La gamme des points d'éclair du 1-BP d'Atofina est rapportée sur sa fiche signalétique (13). Les points d'éclair ont été déterminés en 1994 dans les laboratoires de l'INERIS (Verneuil-en-Halatte, France); télécopie de Mme Serena Ciallella (Atofina, Philadelphia, PA) à D. Bégin le 00/11/29.

= 3 (peut s'enflammer dans presque toutes les conditions de température normale); Réactivité = 0 (normalement stable). Le NFPA ne rapporte cependant aucun point d'éclair pour le 1-BP (93).

Le fabricant GLCC classe le 1-BP dans les catégories NFPA 704 suivantes (55) : Santé = 2 ; *Inflammabilité* = 1 (doit être chauffé pour qu'il y ait ignition) ; Réactivité = 0. Enfin la société ETI classe son 1-BP dans les catégories NFPA 704 suivantes : Santé = 2 ; *Inflammabilité* = 0 (matériau incombustible); Réactivité = 0 (45).

Pour lutter contre un incendie de 1-BP, l'IPCS recommande les agents extincteurs traditionnels incluant les poudres, la mousse antialcool, l'eau et le dioxyde de carbone (68).

9.3 Fuites accidentelles

En cas de déversement accidentel de 1-BP, il faut d'abord éliminer toute source d'ignition. Le personnel affecté au nettoyage doit porter des équipements de protection personnelle (voir plus loin). Il faut également ventiler les locaux et restreindre l'accès aux lieux concernés jusqu'à ce que le nettoyage soit complété. Le fabricant Albemarle (Baton Rouge, LA) recommande de contenir le liquide à l'aide de digues ou d'absorbants afin de prévenir sa migration et son entrée dans les égouts ou les cours d'eau. Les petits déversements peuvent être ramassés à l'aide d'un absorbant chimique sec. Les grands déversements exigent d'abord l'emploi d'une pompe ou d'un aspirateur avant de compléter le nettoyage à l'aide d'un absorbant chimique sec. Il peut être nécessaire de procéder à l'excavation du sol contaminé (4).

9.4 Manipulation et stockage

Si l'on considère que le 1-BP n'a pas de point d'éclair (voir les § 9.2 et 10.3.2), il pourrait théoriquement être manipulé comme un autre solvant halogéné ne possédant pas de point d'éclair tel que le TCE (43). Or l'ambiguïté quant à son point d'éclair nous suggère de recommander l'application des consignes de manipulation et de stockage pour les liquides inflammables et combustibles énoncées dans la norme NFPA 30 (Code des liquides inflammables et combustibles) (92). Les fabricants recommandent le stockage du 1-BP dans un endroit bien ventilé, frais et sec, dans des contenants fermés et à l'abri des substances incompatibles (4; 54).

Le 1-BP se décompose au contact de bases fortes comme l'hydroxyde de sodium avec production de substances potentiellement dangereuses et explosives (4). Il ne faut donc pas stocker le 1-BP avec de telles substances. Urben mentionne que le contact prolongé des haloalcanes avec des azotures métalliques ou autres azotures peut mener à la formation d'azotures explosifs (122). De façon générale il faut éviter de mettre en contact le 1-BP avec les oxydants, bases et acides forts, les métaux réactifs, une flamme nue, un arc électrique ou une autre source d'ignition à haute énergie qui pourrait entraîner sa décomposition thermique (47).

La société GLCC vend son 1-BP dans des fûts d'acier revêtus à l'intérieur d'une pellicule de résine phénolique (53). Le fabricant Atofina utilise des fûts d'acier revêtus à l'intérieur d'une pellicule de polyéthylène (14).

9.5 Équipement de protection personnelle

Le fabricant GLCC suggère le port de gants en Viton^{®71} ou en Norfoil^{®72} et mentionne que les gants en caoutchouc nitrile⁷³ ou butyle⁷⁴ ne sont adéquats que pour les éclaboussures (55). Le fabricant Albemarle rapporte les temps de claquage d'une douzaine de gants commerciaux testés selon les méthodes ASTM F739 (contact continu) et ASTM F1383 (contact intermittent). Des temps de claquage supérieurs à 8 heures ont été observés pour les gants « Silver Shield » et les gants 4H⁷⁵ de North Safety Products (Toronto, ON) (2). La société ETI rapportent également des temps de claquage pour une douzaine de gants commerciaux. En plus des deux gants les plus performants identifiés plus haut par son concurrent Albemarle, ETI indique que des gants en Viton[®] ont résisté à 8 heures de contact avec le 1-BP selon la méthode ASTM F739 (46).

Concernant la protection respiratoire, le fabricant Albemarle recommande l'utilisation d'un respirateur à cartouches chimiques avec masque complet approuvé par NIOSH (4). Le « Guide des respirateurs utilisés au Québec » présente la liste des masques approuvés par NIOSH (81). Enfin, le lecteur est référé au site Web intitulé « Les appareils de protection respiratoire utilisés au Québec », élaboré et conçu respectivement par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) et la CSST⁷⁶.

9.6 Élimination des déchets

La société ETI recommande d'éliminer les déchets de 1-BP par combustion dans un incinérateur muni de dispositifs post-combustion et de lavage des gaz (47).

9.7 Recyclage

Le fabricant Albemarle recommande le recyclage par distillation de ses nettoyeurs à base de 1-BP (3).

9.8 Échantillonnage et analyse

OSHA a développé une méthode d'échantillonnage et d'analyse pour le 1-BP dans l'air des lieux de travail. Le 1-BP est échantillonné sur charbon actif, désorbé à l'aide d'un mélange 99/1 v/v de disulfure de carbone / diméthylformamide puis analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme. La limite de quantification est de 0,037 mg/m³ pour un volume d'échantillonnage de 12 L à 0,1 L/min. (103).

L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS, Vandœuvre-lès-Nancy, France) propose également une méthode de prélèvement et d'analyse pour le 1-BP qui fait appel à un

⁷¹ Copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène fabriqué par DuPont, Wilmington, DE

⁷² Un stratifié flexible utilisé pour la fabrication des gants « Silver Shield » (North Safety Products, Toronto, ON)

⁷³ Copolymère du butadiène et de l'acrylonitrile

⁷⁴ Copolymère de l'isobutylène et de l'isoprène

⁷⁵ Stratifié à cinq couches de polyéthylène (PE) et de copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique (EVOH)

⁷⁶ <http://www.prot.resp.csst.qc.ca/>

échantillonnage sur charbon actif avec analyse par chromatographie en phase gazeuse et détection par ionisation de flamme (67). L'IRSST a développé une méthode d'analyse du 1-BP dans le cadre d'une recherche sur la substitution des solvants dans l'industrie du textile. Cette méthode utilise les mêmes techniques de prélèvement et d'analyse que celle de l'INRS (89).

La société 3M⁷⁷ (St. Paul, MN) propose l'utilisation de ses dosimètres passifs pour le mesurage du 1-BP dans l'air des lieux de travail. La limite de détection serait de 0,84 ppm pour une période d'échantillonnage de 15 min. et de 0,03 ppm pour une durée de 8 h.

Les niveaux de 1-BP peuvent être évalués grossièrement à l'aide de tubes colorimétriques. La société ETI⁷⁸ propose à cet effet l'utilisation du tube détecteur n° 136 (bromure de méthyle) de la compagnie Sensidyne⁷⁹ (Clearwater, FL) qui donnerait une lecture directe du niveau de 1-BP ou du tube détecteur 2/a (perchloroéthylène) de Draeger (Lübeck, Allemagne) pour lequel elle fournit un tableau de correspondance perchloroéthylène/1-BP.

L'American Society for Testing and Materials (West Conshohocken, PA) propose une méthode de dosage du 1-BP dans les nettoyeurs commerciaux contenant des stabilisants et des impuretés (11).

9.9 Surveillance biologique de l'exposition

Ichihara et coll. ont mesuré les niveaux de N-acétyl-S-propylcystéine et de N-acétyl-S-(2-hydroxypropyl)cystéine dans l'urine de 29 travailleurs professionnellement exposés au 1-BP (concentrations moyennes pondérées de 1-BP sur 12 h; fourchette : 0 – 170,5 ppm; médiane : 42,6 ppm). Le métabolite principal (N-acétyl-S-propylcystéine) a pu être mesuré pour des niveaux d'exposition au 1-BP en deçà de 10 ppm (64). Kawai et coll. ont étudié une avenue de surveillance biologique basée sur le mesurage urinaire concomitant de l'ion bromure et de l'acétone pour évaluer l'exposition professionnelle au 2-BP. Les auteurs ont mené leur étude chez le rat avec des résultats démontrant une excrétion de ces métabolites en fonction de la dose. Une validation chez cinq travailleurs faiblement exposés au 2-BP (3 mg/m³) n'a cependant pas été concluante, les niveaux d'acétone et d'ion bromure se situant à l'intérieur des niveaux normaux pour quatre des cinq sujets comparativement à ceux de vingt travailleurs non exposés (77).

9.10 Surveillance médicale

La littérature ne fournit aucune indication spécifique pour la surveillance médicale des travailleurs exposés au 1-BP. Le médecin du travail devrait toutefois se référer au protocole général de surveillance médicale pour les solvants industriels élaboré pour les équipes du réseau public de santé au travail québécois (32). Axelson et Hogstedt suggèrent l'emploi de questionnaires autoadministrés validés pour déceler les effets neurotoxiques des solvants organiques en milieu de travail notamment pour faire ressortir les symptômes

⁷⁷ <http://www.mmm.com/OCCSAFETY/html/tdb134.html>

⁷⁸ http://www.ensolv.com/PDF/2040_Measuring_EnSolv_Concentration_in_Air.pdf

⁷⁹ <http://www.sensidyne.com/>

neuropsychiatriques et procéder, le cas échéant, à des essais cliniques chez les sujets potentiellement atteints (16).

10.0 Discussion

10.1 Aspects généraux et techniques

Le 1-BP peut remplacer les solvants halogénés tels que le TCA, le TCE et le dichlorométhane dans le nettoyage de pièces métalliques. En effet le 1-BP est actuellement populaire en industrie parce que les fabricants et les fournisseurs le présentent notamment comme un remplaçant idéal du TCA, banni pour protéger la couche d'ozone. Très peu de modifications techniques sont nécessaires pour le substituer aux solvants chlorés dans des appareils de dégraissage à la vapeur de pièces métalliques. Il est également facile de formuler des adhésifs dont les polymères sont dissous dans le 1-BP, leur mise en œuvre chez les utilisateurs ultimes étant de plus identique à l'emploi des adhésifs à base de dichlorométhane. L'absence de réglementation environnementale aux États-Unis favorise aussi sa mise en marché : il n'est pas classé comme un « Hazardous Air Pollutant⁸⁰ » en vertu du Clean Air Act et n'est pas couvert dans le NESHAP⁸¹ sur les solvants chlorés (124). Plusieurs intervenants industriels indiquent que l'utilisation du dégraissage à la vapeur, après une période creuse à la fin des années 80 et au début des années 90 due aux pressions environnementales, effectue un retour certain avec des machines plus performantes et à émissions réduites. Dans ce contexte le 1-BP augmenterait sa part de marché (108).

Du strict point de vue technique, il n'en demeure pas moins que l'emploi du 1-BP exige un contrôle serré du niveau de stabilisant et du pH afin de s'assurer des conditions optimales d'utilisation. Mais cela était aussi vrai pour les solvants chlorés comme le TCE. Le contrôle des émissions, important pour des raisons sanitaires et environnementales, est aussi essentiel pour éliminer les pertes d'un solvant tout de même assez dispendieux.

Dans la majorité des cas de nettoyage de surfaces métalliques il est possible d'utiliser des nettoyants aqueux (40). Ces derniers sont constitués notamment d'agents tensio-actifs (5). L'utilisation de tels produits semble bénéfique pour l'environnement et la SST dans la mesure où l'on tient compte de la gestion des effluents aqueux. Il peut donc sembler évident de favoriser le remplacement des solvants chlorés par ces nettoyants. Kanegsburg affirme également qu'il faut d'abord penser à l'utilisation de tels produits; elle mentionne toutefois que lorsque cela s'avère impossible, le 1-BP peut alors être utilisé (76). La présence de trous borgnes, la sensibilité du substrat à l'eau et le séchage rapide sont des exemples de situations où l'emploi des solvants organiques comme le 1-BP est difficilement évitable (108).

10.2 Aspects environnementaux

Le 1-BP a une durée de vie atmosphérique d'à peine deux semaines et un PDO d'un ordre de grandeur plus faible que celui du TCA. Les études récentes sur le PDO du 1-BP introduisent toutefois un nouveau paradigme. Il se pourrait qu'il y ait plus d'une valeur de PDO en fonction de l'endroit où cette substance est émise. Or les études et le débat sur cette question sont loin

⁸⁰ Liste des polluants contrôlés par le Clean Air Act : <http://www.epa.gov/ttnuatw1/orig189.html>

⁸¹ National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants

d'être terminés. Les fabricants étasuniens de 1-BP tentent néanmoins de convaincre le U.S. EPA d'approuver cette substance comme un remplaçant acceptable des SACO en vertu de son programme SNAP⁸². Depuis son appel au public en février 1999 (125), dans lequel le U.S. EPA demandait de lui fournir toute information lui permettant de prendre une décision éclairée, l'agence n'a cependant pas pris de décision sur cette question. Dans l'intérim le 1-BP peut légalement être utilisé aux États-Unis. Pour sa part Environnement Canada⁸³ attend les recommandations des parties au Protocole de Montréal relatif aux SACO concernant d'éventuelles restrictions qui s'appliqueraient au 1-BP. Étant donné que le 1-BP fait partie de la LIS, il peut actuellement être utilisé en toute légalité au pays.

Même si le PDO du 1-BP est faible, il n'est pas inutile de s'interroger sur le dommage à la couche d'ozone que pourrait causer le remplacement de l'ensemble des SACO utilisées comme solvant (p. ex. TCA, HCFC-141b) par cette substance, ce qui représenterait un tonnage énorme à l'échelle de la planète. Le 1-BP utilisé dans les pays situés près de l'équateur aurait un impact plus important que celui utilisé dans les pays nordiques sauf si les émissions étaient bien maîtrisées dans le premier cas. Wuebbles et Calm considèrent toutefois que l'on doit permettre l'utilisation de certains hydrobromocarbures comme le 1-BP parce que leur PDO est négligeable, que l'on suppose à tort que leur utilisation équivaut nécessairement à leur émission dans l'atmosphère et que l'effet de leur bannissement, sur la base de leur potentiel de réchauffement global, sans contrôle des autres gaz à effet de serre (CO₂), est inefficace (131).

Le 1-BP est un composé organique volatil (COV) au sens qu'il contribue à la production d'ozone troposphérique. À ce titre il est justifié de maîtriser ses émissions atmosphériques.

10.3 Santé et sécurité au travail

10.3.1 Exposition

Il existe peu de données publiées sur l'exposition professionnelle au 1-BP. Les sources disponibles indiquent que les expositions les plus fortes ont été mesurées à l'occasion de l'application par pulvérisation d'adhésifs contenant du 1-BP pour le collage de mousse de polyuréthane (105; 115). Les auteurs du présent rapport ont démontré récemment qu'il existe des adhésifs en phase aqueuse pour cette tâche, qui éliminent complètement l'utilisation des solvants organiques sans augmentation des coûts par unité de surface collée (23). Les adhésifs à base de 1-BP dans le collage de la mousse de polyuréthane n'ont donc pas leur raison d'être.

Les données rapportées dans la littérature concernant les niveaux d'exposition des travailleurs affectés au dégraissage à la vapeur de pièces métalliques indiquent des niveaux relativement faibles (117; 134). Il faut cependant remarquer que peu de détails sont rapportés par les auteurs. Zintel et Monaghan en particulier rapportent une concentration pondérée sur 8 h de 22 ppm de 1-BP en mentionnant que le mesurage a été effectué lorsque le travailleur versait le 1-BP dans la machine de dégraissage (134). On peut donc supposer que son exposition lors du remplissage de la machine était beaucoup plus élevée que celle rapportée sur l'ensemble de la journée de travail.

⁸² Significant New Alternatives Policy : <http://www.epa.gov/spdpublic/title6/snap/>

⁸³ Courriel de Josée Portugais, Environnement Canada, Hull, QC, à D. Bégin le 98/05/25

10.3.2 Point d'éclair

Les différentes valeurs de point d'éclair du 1-BP dans la littérature posent problème pour les consignes de sécurité. Si l'on se fie au laboratoire indépendant Factory Mutual, ce solvant n'a pas de point d'éclair selon la méthode ASTM D56 jusqu'à +69 °C (voir § 9.2), ce qui est très proche du point d'ébullition du solvant pur (71 °C). Les points d'ébullition des produits commerciaux sont en réalité souvent légèrement en deçà de celui du produit pur en raison de la présence d'additifs (47; 97). Étant donné que l'on ne peut mesurer le point d'éclair d'un solvant à son point d'ébullition ou au delà, il est raisonnable de conclure que le 1-BP n'a pas de point d'éclair selon la méthode ASTM D56. Rappelons que cette méthode est celle spécifiée dans le Règlement sur les produits contrôlés au Canada (59) pour la détermination de la classification du SIMDUT quant à son inflammabilité ou sa combustibilité. Ce constat a une conséquence importante : le 1-BP ne serait pas couvert par l'article 82 du RSST (61). Ainsi, en vertu de l'article 1-1.2(c), le Code des liquides inflammables et combustibles (NFPA 30) ne s'appliquerait pas à cette substance (92). Par ailleurs, deux organismes européens réputés (BIA et INERIS) rapportent des points d'éclair bas qui font du 1-BP un solvant inflammable (voir le § 9.2). Rappelons que le point d'éclair n'est pas une constante physique au même titre que le point d'ébullition et qu'il dépend de la géométrie de l'appareil de mesure. Or du point de vue de la prévention en milieu de travail, il serait périlleux de rejeter les données européennes sur la seule base qu'elles ont été obtenues à l'aide d'une méthode qui n'est pas conforme au SIMDUT. Les auteurs du présent rapport sont par ailleurs perplexes face à la classification de l'inflammabilité du 1-BP (= 3 = « peut s'enflammer dans presque toutes les conditions de température normale ») par le NFPA en l'absence de donnée sur le point d'éclair dans leur documentation (93). Rappelons également qu'en industrie le 1-BP est tout de même chauffé à son point d'ébullition dans des appareils de dégraissage de pièces métalliques à la vapeur et qu'aucun incident, à notre connaissance, n'a été rapporté dans la littérature concernant des problèmes de sécurité incendie. Le problème de la classification du 1-BP comme inflammable, combustible ou autre reste donc entier pour le préventeur même si le principe de précaution exige dans ce cas de le considérer au moins comme combustible sinon inflammable.

10.3.3 Toxicologie et hygiène industrielle

Le 1-BP est légèrement toxique en administration aiguë par voie orale chez le rat (100). C'est un irritant cutané certain (72). Marhold affirme que le 1-BP est absorbé par la peau sans donner d'explication (86). Le coefficient de partage octanol/eau apporte cependant une certaine caution à cette affirmation.

Une seule étude animale permet d'affirmer qu'un peu plus de la moitié du 1-BP injecté par voie intrapéritonéale est exhalé inchangé durant les premières heures suivant l'administration (75).

Les études sur le métabolisme du 1-BP permettent d'affirmer qu'il y a conjugaison avec le glutathion avec excrétion d'acides mercapturiques urinaires. La formation de 1,2-époxypropane (oxyde de propylène) serait une des voies métaboliques importantes (75; 113). Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC, Lyon, France) classe l'oxyde de propylène dans

sa catégorie 2B⁸⁴, c'est-à-dire possiblement cancérigène pour l'humain, sur la base de sa cancérigénicité chez l'animal. C'est en partie en raison de ces données que OSHA a recommandé au U.S. National Toxicology Program (NTP) d'initier des études de toxicité chronique sur le 1-BP (100).

Jones et Walsh rapportent peu de données sur la toxicocinétique des bromures excrétés dans l'urine chez le rat (75). À l'instar de Kawai et coll. (77) qui ont proposé l'utilisation des bromures urinaires pour la surveillance biologique de l'exposition professionnelle au 2-BP, il serait intéressant d'étudier cette avenue pour le 1-BP. L'approche d'Ichihara et coll. par le dosage des acides mercapturiques urinaires a cependant l'avantage d'être plus spécifique (64).

Le 1-BP, d'après l'étude subchronique par inhalation chez le rat commanditée par le fabricant Albemarle (1), produit des altérations au niveau hépatique qui suggèrent, non pas une atteinte toxique, mais plutôt un phénomène d'adaptation à l'exposition à un xénobiotique. Ce type d'atteinte hépatique serait confirmé par l'étude de Kim et coll. sans toutefois démontrer de relation exposition-effet (79).

Yu et coll. ont démontré le potentiel de neurotoxicité périphérique du 1-BP chez le rat par inhalation (132). Zhao et coll. ont confirmé ces données par une voie d'administration différente (injection sous-cutanée) (133). Ichihara et coll. ont démontré le potentiel neurotoxique du 1-BP chez le rat et reprotoxique chez le rat mâle dans des études de toxicité subchronique par inhalation (65; 66). Ces études expérimentales signifient à notre avis que le 1-BP doit être considéré, jusqu'à preuve du contraire, neurotoxique chez l'humain et reprotoxique chez l'homme.

Les données de l'étude sur la reproduction et le développement commanditée par les fabricants de 1-BP n'ont pas été rendues publiques mais plusieurs fabricants ont abaissé récemment leur recommandation de valeur limite d'exposition professionnelle de 100 ppm à 50 ppm (7), 25 ppm (8h) (4; 41), 10 ppm (8h) (58) ou même 3 ppm (8h) (15). L'ancienne recommandation de 100 ppm était basée sur l'étude d'Adamo-Trigiani (1). On ne connaît pas les bases des nouvelles recommandations. Au vu de sa concentration de vapeur saturante très élevée, le 1-BP aurait facilement tendance à dépasser les nouvelles valeurs limites les plus basses en milieu de travail.

Le 1-BP commercial peut contenir du 2-BP comme impureté réactionnelle (63). Une étude chez des sujets coréens exposés professionnellement à l'isomère 2-BP a mis en évidence une toxicité sur les systèmes hématopoïétique et reproducteur (100) d'où les valeurs limites très basses (1 ppm) en Corée du Sud et au Japon (voir le § 8.1). Une surveillance de l'exposition au 1-BP pourrait devoir être doublée d'une surveillance au 2-BP. La norme ASTM D 6368 exige d'ailleurs un maximum de 0,1 % en poids de 2-BP dans le 1-BP (12). Les sociétés qui veulent utiliser industriellement le 1-BP devraient exiger que le solvant qu'ils achètent soit conforme à cette norme.

⁸⁴ <http://193.51.164.11/monoeval/crthgr02b.html>

11.0 Conclusion

Considérant la toxicité potentielle du 1-BP sur le système nerveux et sur la reproduction chez l'humain, sa tension de vapeur élevée qui favorise sa migration dans l'air des locaux de travail, l'ambiguïté sur son point d'éclair et secondairement l'incertitude sur son PDO, les auteurs ne recommandent pas cette substance comme remplaçant des solvants chlorés traditionnels. Il n'est pas impossible d'utiliser le 1-BP de façon adéquate, mais ses conditions de mise en œuvre sanitaire sont difficiles à réaliser. D'autres solvants ou procédés doivent d'abord être envisagés avant d'utiliser cette substance.

12.0 Axes potentiels de recherche

Le point d'éclair du 1-BP doit être déterminé par les diverses méthodes disponibles incluant les méthodes européennes et ISO afin de statuer sur son inflammabilité, non pas seulement du point de vue réglementaire mais du point de vue de la prévention en milieu de travail.

Nous appuyons les demandes d'OSHA à l'effet que le 1-BP soit mis à l'essai par le NTP pour évaluer sa toxicité chronique incluant son potentiel cancérigène, reprotoxique, neurotoxique et génotoxique et d'étudier la toxicocinétique et le métabolisme de cette substance (100).

Le potentiel de passage percutané du 1-BP devrait être évalué.

L'excrétion urinaire des bromures devrait être étudiée en vue du développement d'une méthode de surveillance biologique de l'exposition au 1-BP. Il en va de même pour le dosage de la N-acétyl-S-propylcystéine urinaire.

Les recherches sur le PDO du 1-BP doivent être poursuivies afin que les organismes internationaux puissent prendre une décision éclairée quant à l'acceptabilité environnementale de son utilisation à grande échelle.

Les utilisations québécoises du 1-BP au Québec devraient être inventoriées et les niveaux d'exposition professionnelle évalués afin d'informer les utilisateurs des dangers auxquels ils s'exposent.

13.0 Remerciement

Les auteurs remercient le D^r Jules Brodeur, professeur émérite au Département de santé environnementale et santé au travail de l'Université de Montréal pour sa relecture critique de la partie toxicologique de cette monographie.

14.0 Bibliographie

- [1] Adamo-Trigiani, M. (1997) **A 13-Week Inhalation Toxicity Study of a Vapor Formulation of ALBTA1 In The Albino Rat (Sponsor: Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA)**. Bio-Research Laboratories Ltd. (Project No. 91190), Senneville (Québec)
- [2] Albemarle (1998) **ABZOL™ Cleaner n-Propyl Bromide Permeation Resistance Data**. Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA
- [3] Albemarle (1998) **Abzol™ Cleaners User's Manual**. Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA
- [4] Albemarle (2000) **Material Safety Data Sheet: Abzol® EG Cleaner**. Albemarle Corporation (Issue Date : October 17, 2000), Baton Rouge, LA
- [5] Allard, D. (1996) Les détergents industriels. **Chimiste** 10(5):8-10
- [6] Allinger, N.L.; Cava, M.P.; De Jongh, D.C.; Lebel, N.A.; Stevens, C.L. (1975) **Chimie organique**. Ediscience/McGraw-Hill, Paris
- [7] Amity (2001) **Manufacturers Safety Data Sheet: Leksol**. Amity International Inc, Cleveland, OH
- [8] Anonymous (2000) Glen Williamson Forum Discusses Successful, and Unusual, OSHA Cases. **The Synergist** 11(6/7):31
- [9] ASTM (1996) **Standard Test Methods for Evaporation Rates of Volatile Liquids by Shell Thin-Film Evaporometer (D3539-87)**. American Society For Testing and Materials, West Conshohocken, PA
- [10] ASTM (1998) **Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Tester (D56-98a)**. American Society For Testing and Materials, West Conshohocken, PA
- [11] ASTM (2000) **D6505-00 Standard Test Method for Assay of normal-Propyl Bromide Content**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
- [12] ASTM (2000) **Standard Specification for Vapor-Degreasing Grade and General Grade normal-Propyl Bromide (D 6368-00)**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
- [13] Atofina (9 November 2000) **Material Safety Data Sheet: n-Propyl Bromide**. Atofina Chemicals Inc., Basic Chemicals, Philadelphia, PA
- [14] Atofina (1997) **n-Propyl Bromide/1-Bromopropane**. Atofina Chemicals Inc., Intermediate Chemicals Group, Philadelphia, PA
- [15] Atofina (December 2000) **Ecotoxicity & Toxicity Data Sheet: n-Propyl Bromide**. Atofina, Security & Environment Directorate, Paris
- [16] Axelson, O.; Hogstedt, C. (1994) *The Health Effects of Solvents*. In: **Occupational Medicine**, pp. 764-778. C. Zenz; O.B. Dickerson; E.P. Horvath, Eds. Mosby-Year Book, St-Louis
- [17] Barber, E.D.; Donish, W.H. (1982) An Exposure System for Quantitative Measurements of the Microbial Mutagenicity of Volatile Liquids. **Environmental Science & Technology** 25:3-18
- [18] Barber, E.D.; Donish, W.H.; Mueller, K.R. (1981) A Procedure for the Quantitative Measurement of the Mutagenicity of Volatile Liquids in the Ames Salmonella/Microsome Assay. **Mutation Research** 90:31-48
- [19] Bégin, D. (1995) Utilisation des solvants et exposition professionnelle au Québec. **Travail et santé** 11(2):13-15

- [20] Bégin, D.; Gérin, M. (1999) **La substitution des solvants par la N-méthyl-2-pyrrolidone**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (Rapport B-058), Montréal
- [21] Bégin, D.; Gérin, M. (1999) **La substitution des solvants par le d-limonène**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (Rapport B-057), Montréal
- [22] Bégin, D.; Gérin, M. (1999) **La substitution des solvants par les esters d'acides dicarboxyliques (DBE) : Adipate diméthylque, glutarate diméthylque, succinate diméthylque**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (Rapport B-056), Montréal
- [23] Bégin, D.; Gérin, M. (octobre 2000) **Substitution des solvants : Études de cas d'implantation. Rapport final soumis à l'IRSST (subvention n^o 97-001)**. Université de Montréal, Faculté de médecine, Département de santé environnementale et santé au travail, Montréal, QC
- [24] BIA (1998) **Zentrale Stoff- und Produktdatenbank : 1-Bromopropan**. Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit, Sankt Augustin, Bundesrepublik Deutschland
- [25] Bivins, E.A.; Hayes, S.B. (1997) Wax and Pitch Compound Removal: Refining the New, Revisiting the Old. **Precision Cleaning** 5(12):11-15
- [26] Bonner, J.K.; Walton, S. (1997) Cleaning Solutions Lost and Found for Manual Electronics Assembly. **Precision Cleaning** 5(11):13-16, 18
- [27] Carter, W.P.L.; Luo, D.; Malkina, I.L. (1997) **Investigation of the Atmospheric Ozone Formation Potential of Selected Alkyl Bromides - Final Report to Albemarle Corporation**. College of Engineering, Center for Environmental Research and Technology, University of California, Riverside, CA
- [28] CCME (1995) **Code de recommandations techniques pour la protection de l'environnement applicable à la réduction des émissions de solvant provenant des installations de dégraissage commerciales et industrielles**. Conseil canadien des ministres de l'environnement (PN1183), Winnipeg, MB
- [29] CCOHS (2000) **CHEMINFO: 1-Bromopropane**. Canadian Centre for Occupational Health and Safety (Issue : 2000-3 (August, 2000)), Hamilton, ON
- [30] Conover, S.A.M.; présidente (1995) **Rapport de la Commission consultative sur la deuxième liste des substances d'intérêt prioritaire dans le cadre de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (LCPE)**. Environnement Canada, Hull
- [31] CSST (2000) **Service du répertoire toxicologique - Banque de données en ligne**. Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec (<http://www.reptox.csst.qc.ca/>), Montréal, QC
- [32] CSST/CPST (1985) **Guide intérimaire de surveillance médico-environnementale des travailleurs exposés à des solvants industriels**. Commission de la santé et de la sécurité du travail et Comité provincial en santé au travail de l'Association des directeurs de département de santé communautaire, Montréal, QC
- [33] CUM (1987) **Règlement relatif à l'assainissement de l'air et remplaçant les règlements 44 et 44-1 de la Communauté (Règlement 90)**. Communauté urbaine de Montréal, Montréal
- [34] CUM (1988) **Règlement relatif aux rejets des eaux usées dans les réseaux d'égout et des cours d'eau (Règlement 87)**. Communauté urbaine de Montréal, Montréal
- [35] Dean, J.A. (1999) **Lange's Handbook of Chemistry**. McGraw-Hill, New York, NY
- [36] DeGroot, R.J. (2000) **Stabilized alkyl bromide solvents containing dialkyl carbonates (U.S. Patent No. 6,063,749; May 16, 2000)**. United States Patent and Trademark Office, Washington, DC

- [37] Department of Health and Human Services / Public Health Service (20 March 2000) Solicitation of Comments and Nominations. **Federal Register** 65(54):14997-14998
- [38] Derelanko, M.J. (1995) *Risk Assessment*. In: **CRC Handbook of Toxicology**, pp. 591-676. M.J. Derelanko; M.A. Hollinger, Eds. CRC Press, Boca Raton, FL
- [39] Dow (1999) **Degreasing - Economical and Efficient Degreasing with Chlorinated Solvents from Dow**. The Dow Chemical Company, Midland, MI
- [40] D'Ruiz, C.D. (1991) **Aqueous Cleaning as an Alternative to CFC and Chlorinated Solvent-Based Cleaning**. Noyes Publications, Park Ridge, NJ
- [41] DSBG (5 December 2000) **Material Safety Data Sheet N^o 8613, Version 8: n-Propyl Bromide**. Bromine Compounds Ltd., Beer Sheva, Israël
- [42] Durkee, J., II (1997) *New Solvent Systems Based on Bromine*. In: **Eighth Annual International Workshop On Solvent Substitution**, Scottsdale, AZ, 2-5 December 1997, Exchange/Monitor Publications & Forums, Lake Bluff, IL
- [43] ECSA (2000) **Storage and Handling of Chlorinated Solvents**. European Chlorinated Solvent Association, Brussels
- [44] Ellenhorn, M.J.; Schonwald, S.; Ordog, G.; Wasserberger, J.; Syma Ellenhorn, S. (1997) **Ellenhorn's Medical Toxicology: Diagnosis and Treatment of Human Poisoning**. Williams & Wilkins, Baltimore, MD
- [45] Enviro Tech International (1998) **The NFPA 704 Hazard Identification System**. Enviro Tech International, Inc., Melrose Park, IL
- [46] Enviro Tech International (1999) **Glove Test Results for EnSolv[®] using ASTM F-739**. Enviro Tech International, Inc., Melrose Park, IL
- [47] ETI (June 20, 2000) **Material Safety Data Sheet: EnSolv**. Enviro Tech International, Inc., Melrose Park, IL
- [48] Fauvarque, J. (1998) Solvants chlorés : changer les pratiques. **Info Chimie Magazine** (401):65-80
- [49] Flick, E.W., Ed. (1991) **Industrial Solvents Handbook**. Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ
- [50] Flow, R.; Godfrey, T.; Monaghan, M. (2000) *A New Azeotrope for Cleaning Aircraft Guidance Components*. In: **CleanTech 2000**, Las Vegas, NV, 6-8 June 2000, Witter Publishing Corporation, Flemington, NJ
- [51] Fueta, Y.; Ishidao, T.; Kasai, T.; Hori, H.; Arashidani, K. (2000) Decreased Paired-pulse Inhibition in the Dentate Gyrus of the Brain in Rats Exposed to 1-Bromopropane Vapor. **Journal of Occupational Health** 42(3):149-151
- [52] Gérin, M.; Bégin, D.; Goupil, J.; Garneau, R.; Sacks, S. (1995) **Substitution des solvants en milieu de travail : élaboration d'un outil pour l'intervention**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (rapport no. R-098), Montréal
- [53] GLCC (1997) **Bromine & Intermediates Price Information: Hypersolve-NPB Stabilized**. Great Lakes Chemical Corporation, West Lafayette, IN
- [54] GLCC (1997) **Material Safety Data Sheet: Hypersolve NPB**. Great Lakes Chemical Corporation (MSDS Number 00028 of 26 June 1997), West Lafayette, IN
- [55] GLCC (1998) **Material Safety Data Sheet Number 00028: Hypersolve NPB**. Great Lakes Chemical Corporation, West Lafayette, IN
- [56] GLCC (1998) **Material Safety Data Sheet Number 00164: n-Propyl Bromide**. Great Lakes Chemical Corporation, West Lafayette, IN
- [57] GLCC (2000) **HyperSolveTM NPB: Solubility Parameters**. Great Lakes Chemical Corporation (http://www.hypersolve.com/Prodinfo/prod_03.html), West Lafayette, IN

- [58] GLCC (2001) **Material Safety Data Sheet Number 00028: Hypersolve NPB (Effective Date: 03/19/2001)**. Great Lakes Chemical Corporation, West Lafayette, IN
- [59] Gouvernement du Canada (1988) Règlement sur les produits contrôlés (DORS/88-66). **Gazette du Canada Partie II 122(2):551-589**
- [60] Gouvernement du Québec (14 novembre 1979) Règlement relatif à la qualité de l'atmosphère. **Gazette officielle du Québec Partie 2, 111(53):6939-6970**
- [61] Gouvernement du Québec (18 juillet 2001) Règlement sur la santé et la sécurité du travail. **Gazette officielle du Québec, Partie 2, Lois et règlements 133(29):5020-5133**
- [62] Gouvernement du Québec (1997) Règlement sur les matières dangereuses et modifiant diverses dispositions réglementaires. **Gazette officielle du Québec 129(45):6681-6714**
- [63] Harrod, W.B.; Dadgar, A.M.; Beaver, P.R. (1998) **Production of 1-bromopropane (U.S. Patent No. 5,773,672; June 30, 1998)**. United States Patent and Trademark Office, Washington, DC
- [64] Ichihara, G.; Amarnath, K.; Amarnath, V.; Valentine, H.; Li, W.; Ding, X.; Peng, S.; Yamada, T.; Wang, H.; Yu, X.; Shibata, E.; Takeuchi, Y.; Valentine, W. (2001) Detection of N-Acetyl-S-Propylcysteine in the Urine of Workers Exposed to 1-Bromopropane. **The Toxicologist 60(1):82**
- [65] Ichihara, G.; Kitoh, J.; Yu, X.; Asaeda, N.; Iwai, H.; Kumazawa, T.; Shibata, E.; Yamada, T.; Wang, H.; Xie, Z.; Takeuchi, Y. (2000) 1-Bromopropane, an Alternative to Ozone Layer Depleting Solvents, Is Dose-Dependently Neurotoxic to Rats in Long-Term Inhalation Exposure. **Toxicological Sciences 55(1):116-123**
- [66] Ichihara, G.; Yu, X.; Kitoh, J.; Asaeda, N.; Kumazawa, T.; Iwai, H.; Shibata, E.; Yamada, T.; Wang, H.; Xie, Z.; Maeda, K.; Tsukamura, H.; Takeuchi, Y. (2000) Reproductive Toxicity of 1-Bromopropane, a Newly Introduced Alternative to Ozone Layer Depleting Solvents, in Male Rats. **Toxicological Sciences 54(2):416-423**
- [67] INRS (1999) Fiche d'application - Méthode de prélèvement et d'analyse : 1-Bromopropane. **Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail 174(1^{er} trimestre):109-110**
- [68] IPCS (1998) **International Chemical Safety Card N^o 1332: 1-Bromopropane**. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, International Labour Organization, International Occupational Safety and Health Information Centre, Geneva
- [69] ITT (1997) **Textile Spot Cleaning - Alternatives to 1,1,1-trichloroethane**. Institute of Textile Technology, Charlottesville, VA
- [70] Izmerov, N.F.; Sanotsky, I.V.; Sidorov, K.K. (1982) **Toxicometric parameters of industrial toxic chemicals under single exposure**. Centre of international projects, GKNT, Moscow
- [71] Jackisch, P.F. (1999) *Bromine Compounds*. In: **Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology**, pp. 289-291. J.I. Kroschwitz, Ed. John Wiley & Sons Inc., New York, NY
- [72] Jacobs, G.; Martens, M. (1987) Evaluation of the test method for skin irritation as prescribed by OECD and EEC. **Journal of Toxicology; Cutaneous & Ocular Toxicology 6(3):215-225**
- [73] Japan Society for Occupational Health (2000) Recommendation of Occupational Exposure Limits (2000-2001). **Journal of Occupational Health 42(4):213-228**
- [74] Jolles, Z.E., Ed. (1966) **Bromine and its compounds**. Academic Press, New York, NY
- [75] Jones, A.R.; Walsh, D.A. (1979) The oxidative metabolism of 1-bromopropane in the rat. **Xenobiotica 9(12):763-772**

- [76] Kanegsberg, B. (1997) *Where You Should Use N-Propyl Bromide & Where You Should Use Something Else*. In: **Eighth Annual International Workshop On Solvent Substitution**, Scottsdale, AZ, 2-5 December 1997, Exchange/Monitor Publications & Forums, Lake Bluff, IL
- [77] Kawai, T.; Okada, Y.; Odachi, T.; Horiguchi, S.; Zhang, Z.W.; Moon, C.S.; Ikeda, M. (1997) Diffusive Sampling and Biological Monitoring of 2-Bromopropane. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** **33**(1):23-28
- [78] Khan, S.; O'Brien, P.J. (1991) 1-Bromoalkanes as New Potent Nontoxic Glutathione Depletors in Isolated Rat Hepatocytes. **Biochemical and Biophysical Research Communications** **179**(1):436-441
- [79] Kim, H.Y.; Chung, Y.H.; Jeong, J.H.; Lee, Y.M.; Sur, G.S.; Kang, J.K. (1999) Acute and Repeated Inhalation Toxicity of 1-Bromopropane in SD Rats. **Journal of Occupational Health** **41**(2):121-128
- [80] Kulik, B.W.; Beeker, S.A. (1999) *Implications of Replacing 1,1,1-Trichloroethane with n-Propyl Bromide for Vapor Solvent Removal of RMA Flux from Printed Wiring Boards*. In: **CleanTech'99 - International Cleaning Technology Exposition**, Rosemont, IL, 18-20 May 1999, Witter Publishing Corporation, Flemington, NJ
- [81] Lara, J.; Vennes, M. (1998) **Guide des respirateurs utilisés au Québec**. Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec (Document no. DC 200 1364), Québec
- [82] Lauwerys, R.R. (1999) **Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles**. Masson, Paris
- [83] Lewis, R.J. (1996) **Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials**. Van Nostrand Reinhold, New York, NY
- [84] Lide, D.R., Ed. (1996) **Properties of Organic Solvents Version 2.0**. CRC Press, Inc. (Banque de données sur disque optique compact), Boca Raton, FL
- [85] Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. (1993) **Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals**. Lewis Publishers, Boca Raton, FL
- [86] Marhold, J.V. (1983) *Hydrocarbons, halogenated aliphatic*. In: **Encyclopaedia of Occupational Health and Safety**, pp. 1076-1084. L. Parmeggiani, Ed. International Labour Office, Geneva
- [87] Mellan, I. (1957) **Source Book of Industrial Solvents - Volume II : Halogenated Hydrocarbons**. Reinhold Publishing Corporation, New York
- [88] Ministère de l'Environnement (12 août 2000) Avis concernant le bromure de n-propyle et le bromochlorométhane. **Gazette du Canada Partie I** **134**(33):2506-2519
- [89] Mirza, T.; Gérin, M.; Bégin, D.; Drolet, D. (2000) A Study on the Substitution of Trichloroethylene as a Spot Remover in the Textile Industry. **American Industrial Hygiene Association Journal** **61**(3):431-438
- [90] National Toxicology Program (March 2000) Public Input Solicited on Chemicals and Substances for NTP Study. **NTP Update**:1-2
- [91] Nelson Jr., D.D.; Wormhoudt, J.C.; Zahniser, M.S.; Kolb, C.E. (1997) OH Reaction Kinetics and Atmospheric Impact of 1-Bromopropane. **Journal of Physical Chemistry A** **101**(27):4987-4990
- [92] NFPA (1996) **Flammable and Combustible Liquids Code - NFPA 30**. National Fire Protection Association, Quincy, MA
- [93] NFPA (1997) **Fire Protection Guide to Hazardous Materials**. National Fire Protection Association, Quincy, MA

- [94] NIOSH (2000) **Registry of Toxic Effects of Chemical Substances: Propane, 1-bromo-**. Canadian Centre for Occupational Health and Safety (<http://ccinfoweb.ccohs.ca/>) (Issue : 2000-3 (August, 2000)), Hamilton, ON
- [95] NIST (2000) **NIST Chemistry WebBook**. United States Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>), Gaithersburg, MD
- [96] OCDE (1993) *Effet irritant/corrosif aigu sur la peau (No. 404 adoptée le 92/07/17)*. In: **Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques**, pp. 1-6. Organisation de coopération et de développement économiques, Paris
- [97] OCG (1st July 2000) **Material Safety Data Sheet N^o Br 1188 (European Version): OceanSolve**. Ocean Chemicals Group, Old Glossop, Derbyshire, UK
- [98] OECD (2001) **Harmonized Integrated Classification System for Human Health and Environmental Hazards of Chemical Substances and Mixtures**. Organisation for Economic Co-operation and Development (ENV/JM/HCL(2001)1), Paris
- [99] Ohkubo, M. (1999) An Airtight Argument: Vacuum Solvent Cleaning Systems Work. **Precision Cleaning** 7(1):24-29
- [100] OSHA (1999) **Nomination of 1-Bromopropane (1-BP) and 2-Bromopropane (2-BP) for Testing by the National Toxicology Program**. Directorate of Health Standards Programs, United States Occupational Safety and Health Administration, Washington, DC
- [101] Petruccio, R.; Kanegsberg, B.; Chang, S.C. (1998) A Practical Search Solves Aerospace Cleaning Quandary. **Precision Cleaning** 6(8):22-24, 26-28, 30-31
- [102] Pichard, A.; Bisson, M.; Diderich, R.; Hulot, C.; Lacroix, G.; Lefèvre, J.P.; Lévêque, S.; Magaud, H.; Pepin, G.; Thybaud, E. (2000) **Méthodologie de renseignement de la fiche**. Institut national de l'environnement industriel et des risques, Verneuil-en-Halatte, France
- [103] Potter, W. (1999) **OSHA Sampling and Analytical Method Number PV2061: 1-Bromopropane**. United States Department of Labor, Occupational Safety & Health Administration, Salt Lake City, UT
- [104] Rasmussen, J. (2000) Mission Critical: Cleaning Standards for the Space Program. **Precision Cleaning** 8(3):12-17
- [105] Reh, C.M. (2000) *Alternatives to Chlorinated Solvents: Bromopropanes in Spray Adhesives*. In: **American Industrial Hygiene Conference & Exposition**, Orlando, FL, 20-25 May, 2000, pp. 1-7 (handout). American Industrial Hygiene Association, Fairfax, VA
- [106] Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. (1986) **Organic Solvents - Physical Properties and Methods of Purification**. A. Weissberger, Ed. John Wiley & Sons, New York, NY
- [107] Saito-Suzuki, R.; Teramoto, S.; Shirasu, Y. (1982) Dominant lethal studies in rats with 1,2-dibromo-3-chloropropane and its structurally related compounds. **Mutation Research** 101:321-327
- [108] Salerno, C.; Reynolds, R. (1999) Rising from the Mist: The Rumored Death and Apparent Rebirth of the Vapor Degreaser. **Parts Cleaning** 3(3):29-32, 34-35
- [109] Sclar, G. (1999) Encephalomyeloradiculoneuropathy following exposure to an industrial solvent. **Clinical Neurology and Neurosurgery** 101(3):199-202
- [110] Seelig, S.S. (2000) *Formulating Modern n-Propyl Bromide Solvents*. In: **CleanTech 2000**, Las Vegas, NV, 6-8 June 2000, Witter Publishing Corporation, Flemington, NJ
- [111] Shubkin, R.L.; Liimatta, E.W. (1997) *An Environmentally Acceptable Solvent Based On normal-Propyl Bromide*. In: **Eighth Annual International Workshop On Solvent Substitution**, Scottsdale, AZ, 2-5 December 1997, Exchange/Monitor Publications & Forums, Lake Bluff, IL

- [112] SRC (2000) **Interactive LogK_{ow} (K_{ow} Win) Demo**. Syracuse Research Corporation (<http://esc.syrres.com/interkow/logkow.htm>), Syracuse, NY
- [113] Tachizawa, H.; MacDonald, T.L.; Neal, R.A. (1982) Rat Liver Microsomal Metabolism of Propyl Halides. **Molecular Pharmacology** **22**(3):745-751
- [114] Technology and Economic Assessment Panel / nPB Task Force (April 2001) **Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer: Report on the Geographical Market Potential and Estimated Emissions of n-Propyl Bromide**. United Nations Environment Programme, Nairobi
- [115] Tétrault, J. (juin 1998) **Évaluation environnementale portant sur les concentrations de 1-bromopropane présentes dans l'entreprise xxx (non identifiée à la demande de l'employeur)**. Centre local de services communautaires de Montréal-Nord, Santé au travail, Montréal-Nord, QC
- [116] Torkelson, T.R. (1994) *Halogenated Aliphatic Hydrocarbons Containing Chlorine, Bromine, and Iodine*. In: **Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Volume II, Part E**, pp. 4007-4251. G.D. Clayton; F.E. Clayton, Eds. John Wiley & Sons, Inc., New York
- [117] Treacher, S. (1999) Precision cleaning solvent: the importance of the eureka factor in the development of a realistic alternative to chlorinated solvents. **Surface World** **6**(5):22-25
- [118] U.S. NLM (2000) **Hazardous Substances Data Bank: 1-Bromopropane**. United States National Library of Medicine, Bethesda, MD
- [119] U.S. NLM (2000) **Internet Grateful Med V2.6.3 - ChemID: 1-Bromopropane**. United States Department of Health & Human Services, National Institutes of Health, National Library of Medicine (<http://igm.nlm.nih.gov/>), Bethesda, MD
- [120] UNEP (April 2000) **Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer - Report of the Technology and Economic Assessment Panel**. United Nations Environment Programme, Ozone Secretariat, Nairobi, Kenya
- [121] UNEP (May 2000) **Assessing the Impacts of Short-Lived Compounds on Stratospheric Ozone - Report to the United Nations Environment Programme from the Cochairs of the Montreal Protocol - Scientific Assessment Panel**. United Nations Environment Programme, Ozone Secretariat, Nairobi, Kenya
- [122] Urban, P.G., Ed. (1995) **Bretherick's Handbook of reactive chemical hazards: an indexed guide to published data**. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK
- [123] US National Library of Medicine (1997) **Hazardous Substances Data Bank (HSDB)**. Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (Disque optique compact D2, 97-2), Hamilton, ON
- [124] USEPA (1995) **Guidance Document for the Halogenated Solvent Cleaner NESHAP**. United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Emission Standards Division (EPA-453/R-94-081; NTIS No. PB95-216412), Research Triangle Park, NC
- [125] USEPA (1999) Protection of Stratospheric Ozone; Listing of Substitutes for Ozone-Depleting Substances. **Federal Register** **64**(32):8043-8048
- [126] VCI / VCH (2000) **ChemCompass**. VCI (German Chemical Industry Association) and VCH (German Association of Chemical Trade and Distribution); ZOOM Digital Communication & Print GmbH (<http://www.chemcompass.com/>), Heusenstamm, F.R.G.
- [127] Verschueren, K. (1996) **Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals**. Van Nostrand Reinhold, New York, NY

- [128] von Oettingen, W.F. (1955) **The Halogenated Hydrocarbons; Toxicity and Potential Dangers**. United States Department of Health, Education, and Welfare; Public Health Service Publication No. 414, Washington, DC
- [129] Weast, R.C., Ed. (1988) **CRC Handbook of Chemistry and Physics. 69TH Edition**. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL
- [130] Weast, R.C.; Astle, M.J., Eds. (1982) **CRC Handbook of Chemistry and Physics. 63rd Edition**. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL
- [131] Wuebbles, D.J.; Calm, J.M. (1997) An Environmental Rationale for Retention of Endangered Chemicals. **Science** **278**(5340):1090-1091
- [132] Yu, X.; Ichihara, G.; Kitoh, J.; Xie, Z.; Shibata, E.; Kamijima, M.; Asaeda, N.; Takeuchi, Y. (1998) Preliminary Report on the Neurotoxicity of 1-Bromopropane, an Alternative Solvent for Chlorofluorocarbons. **Journal of Occupational Health** **40**(3):234-235
- [133] Zhao, W.; Aoki, K.; Xie, T.; Misumi, J. (1999) Electrophysiological Changes Induced by Different Doses of 1-Bromopropane and 2-Bromopropane. **Journal of Occupational Health** **41**(1):1-7
- [134] Zintel, R.; Monaghan, M. (1998) A Replacement for HCFC-141b in High Reliability Relay Cleaning. **Surface Mount Technology** **12**(6):78, 80, 82

Annexe I

Propriétés physico-chimiques du 1-bromopropane

Propriété	Valeur	Référence
Synonymes ⁸⁵	Bromure de propyle normal Bromure de n-propyle Bromure de propyle 1-Bromo propane Propane, 1-bromo- nPB Halon 3001	(119) (131)
Numéro CAS	106-94-5	(119)
Numéro RTECS	TX4110000	(94)
Numéro EINECS	203-445-0	(126)
Formule moléculaire	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	(29)
Masse moléculaire	123,00	(130)
État physique	Liquide	(29)
Apparence	Transparent	(31)
Couleur	Incolore	(29)
Odeur	Pénétrante	(49)
Limite de détection olfactive	30 à 50 ppm	Albemarle ⁸⁶
Densité	1,3537 g/ml à 20 °C 1,3597 g/ml à 15 °C	(130) (35)
Point de fusion	-110 °C -110,1 °C	(130) (35)
Point d'ébullition	71 °C	(130)
Tension de vapeur	110 mm Hg à 20 °C 18,6 kPa à 25 °C	(129) (84)
Densité de vapeur	4,34 (air = 1)	(93)
Concentration de vapeur saturante	706 g/m ³ à 20 °C 1105 g/m ³ à 30 °C	(24)
Point d'éclair	Aucun < 22 °C < 79 °C - 1 °C	(49) (83) (106) (24)
Limite inf. d'inflammabilité	4,6 % Vol. 3,8 % Vol. ⁸⁷	(24) (54)
Limite sup. d'inflammabilité	7,5 % Vol. ⁸⁸	(54)

⁸⁵ Exemples d'appellations commerciales : Abzol, Ensolv, Hypersolve, Leksol, Lenium, Solvon

⁸⁶ Fourchette obtenue à partir d'un panel de vingt volontaires (Suae-chen Chang, chimiste, Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA, communication téléphonique, 00/10/18)

⁸⁷ Limite d'inflammabilité valable pour un grade de 1-BP contenant 2 à 5 % d'oxyde de butylène

Propriété	Valeur	Référence
Température d'auto-ignition	490 °C	(35)
Coefficient de partage octanol/eau (Log P)	2,16 (estimé) 2,10 (expérimental)	(112)
Taux d'évaporation (acétate de butyle normal = 1)	6,2 6 4,5	Albemarle ⁸⁹ (56) (117)
Solubilité dans l'eau	2,3 à 2,5 g/L à 25 °C	(85)
Solubilité dans les autres liquides	Soluble dans : alcools, éther éthylique, acétone, benzène, Naphta VM&P	(35) (130) (49)
Paramètre de solubilité de Hildebrand (δ)	8,9 (cal/cm ³) ^{1/2} ou 18,2 (J/cm ³) ^{1/2}	(106)
Paramètres de solubilité de Hansen	$\delta_d = 16,0$ (J/cm ³) ^{1/2} $\delta_p = 6,5$ (J/cm ³) ^{1/2} $\delta_h = 4,7$ (J/cm ³) ^{1/2}	(57)
Stabilité	Stable à TPN ⁹⁰	(31)
Incompatibilité	Azotures (p. ex. NaN ₃)	(122)
Réactivité	NFPA : 0	(93)
Constante diélectrique	8,09 à 25 °C 8,09 à 20 °C	(106) (35)
Indice Kauri-butanol (K _b)	125	(57)
Coefficient de Henry	964,4 Pa·m ³ /mol (calculé) 1131 Pa·m ³ /mol (calculé) 1564 Pa·m ³ /mol (calculé) 766,0 Pa·m ³ /mol (calculé)	(85)
Température critique	544,5 K (271,3 °C)	(95)
Chaleur latente de vaporisation	31,88 kJ/mol à 25 °C	(106)
Chaleur spécifique	107,5 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹ à 128 °C	(35)
Conductibilité thermique	1,075 mJ·cm ⁻¹ ·s ⁻¹ ·K ⁻¹ à 12 °C	(35)
Tension superficielle	0,02585 N/m à 20 °C 0,02459 N/m à 30 °C	(106)
Viscosité	5,39 · 10 ⁻⁴ kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹ à 15 °C 4,59 · 10 ⁻⁴ kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹ à 30 °C 0,330 cP à 70 °C	(106) (35)
Indice de réfraction	1,4343 à 20 °C	(106)
Facteur de conversion	1 ppm = 5,03 mg/m ³ à 25 °C	calculé

⁸⁸ idem⁸⁹ méthode ASTM D3539 (9) (Suae-chen Chang, chimiste, Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA, communication téléphonique, 00/10/18)⁹⁰ Les grades de 1-BP utilisés à haute température contiennent un stabilisant

Annexe II

Fabricants de 1-bromopropane*

Albemarle Corporation

451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801
États-Unis

Téléphone : 225-388-7402
Télécopie : 225-388-7848
<http://www.albemarle.com/>

Amity UK Ltd

Friendship House, Dodworth Business Park
Barnsley, South Yorkshire, S75 3SP
Royaume-Uni

Téléphone : +44 (0) 1226 770787
Télécopie : +44 (0) 1226 770757
<http://www.amityinternational.com/>

Atofina

Rue Paul Lombard 13110
Port-de-Bouc (Bouches-du-Rhône)
France

Téléphone : 011 33 4 42 06 75 75
<http://www.atofina.com/>

Dead Sea Bromine Group

Makleff House
12 Kroitzer Street
P.O. Box 180
Beer Sheva 84101
Israël

Téléphone : 972-7-6297350
Télécopie : 972-7-6297204
<http://www.deadseabromine.com/>

Great Lakes Chemical Corporation

One Great Lakes Boulevard
P.O. Box 2200
West Lafayette, IN
États-Unis

Téléphone : 765-497-6100
Télécopie : 765-497-6123
<http://www.hypersolve.com/>

Jiangsu Yuanzhou Group Corporation

Dongpo Rd., Dingshu
Yixing, Jiangsu
Chine 214221

Téléphone : 86 510 7405010
Télécopie : 86 510 7407595
Courriel : yzjt@public1.wx.js.cn

Ocean Chemicals Group

Wesley Street
Old Glossop
Derbyshire, SK13 7RY
Royaume-Uni

Téléphone : +44 (0)1457 867708
Télécopie : +44 (0)1457 860927
enquiries@oceanchemicals.co.uk
<http://www.oceanchemicals.co.uk/>

Tosoh Corporation

7-7, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-8451
Japon

Téléphone : 81-3-3585-9837
Télécopie : 81-3-3585-5556
Courriel : organics@tosoh.co.jp
<http://www.tosoh.com>

Xingfeng Chemical Factory

Fufeng, Yixing, Jiangsu
Chine 214265

Téléphone : +86-510-7543266
Télécopie : +86-510-7541375
Courriel : xfchem@pub.wx.jsinfo.net
<http://www.xfchem.com>

Yancheng Longshen Solvent Factory

Longgang, Yancheng, Jiangsu
Chine 224011

Téléphone : +86-515-8703281
Télécopie : +86-515-8704271
Courriel : sales@hi2000.com
<http://www.longshenchem.com/>

Yancheng No. 4 Chemical Factory

21 Renmin Road, Longgang
Yandu, Yancheng, Jiangsu
Chine 224011

Téléphone : +86-515-8700252
Télécopie : +86-515-8700427
Courriel : zgz@hi2000.com
<http://www.chinabromide.com>

* Liste non exhaustive