

# **GAZ FUMIGANTS :** **Bromure de méthyle, Phosphine**

# GAZ FUMIGANTS

- Bromure de méthyle
- Phosphure d'hydrogène
- Chloropicrine
- Dichloropropène

# BROMURE DE MÉTHYLE

- Gaz incolore
- Inodore à faible concentration
- Odeur de chloroforme à forte concentration
- Corrosif pour Al, Mg et leurs alliages  
pour Sn, Zn et nombreux autres métaux  
en présence d'humidité
- Plus dense que l'air
- 1 ppm = 3,89 mg/m<sup>3</sup>

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Utilisations

- Fumigation sols, grains, locaux, aliments
- Agent méthylant (synthèse chimique)
- Solvant d'extraction d'huiles végétales
- Dégraissant de la laine
- Autrefois agent d'extinction

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Toxicocinétique

- Bien absorbé par voie respiratoire
- Absorption percutanée (?)
  - . à travers peau lésée ++
- Largement distribué dans l'organisme
  - . concentration les plus élevées dans foie, reins, poumons, surrénales et thymus

# BROMURE DE MÉTHYLE

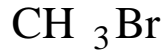
## - Métabolisme

- . extensif

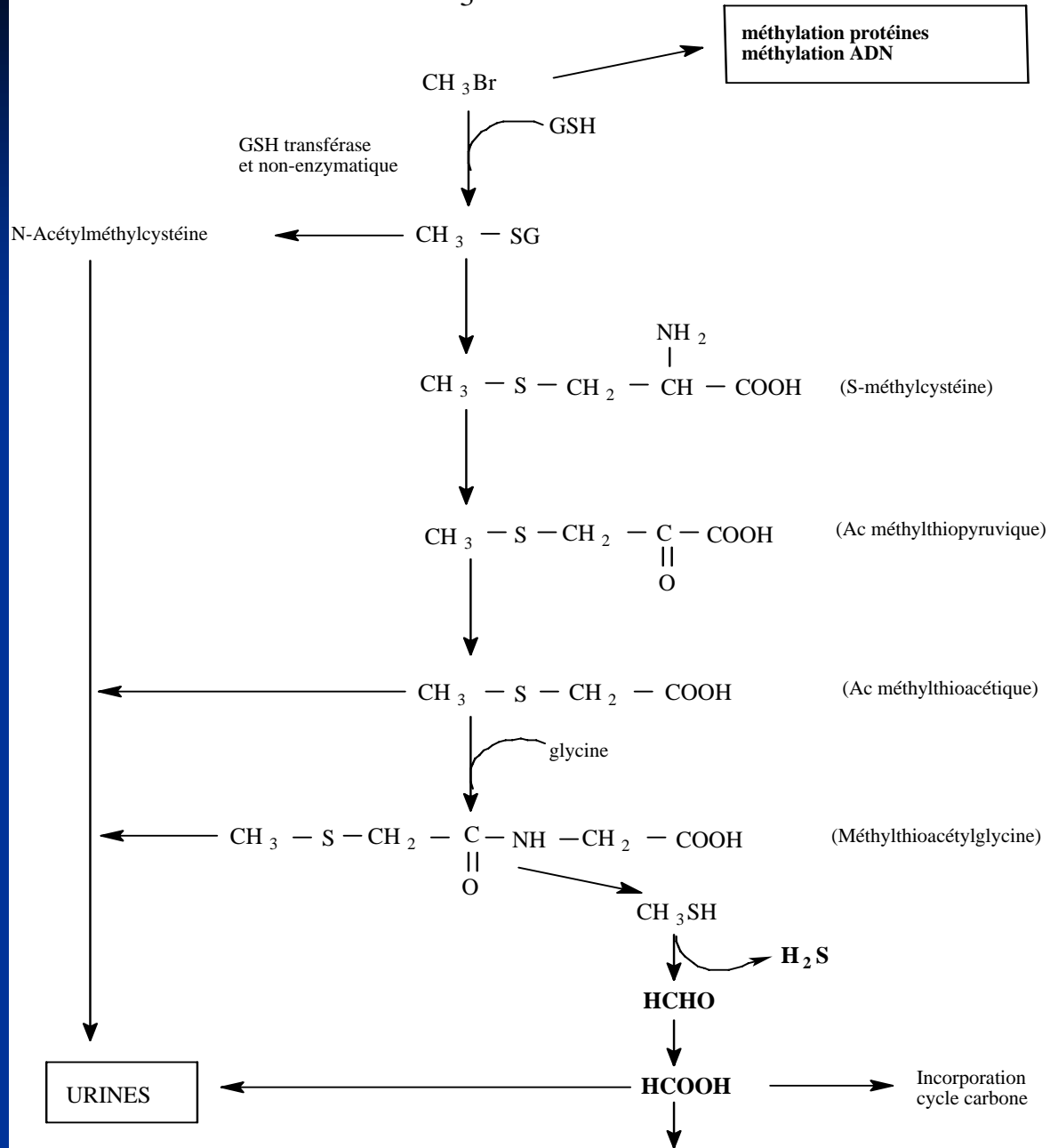
## - Excrétion

- . biliaire (50 %) mais réabsorption quasi totale
- . pulmonaire (50 %) : CO<sub>2</sub> et inchangé (4 %)
- . rénale (20 - 40 %)

# BROMURE DE METHYLE



méthylation protéines  
méthylation ADN



URINES

Incorporation  
cycle carbone

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Mécanismes d'action

- Méthylation
  - déplétion en GSH
  - liaisons aux macromolécules
- Production de HCHO et H<sub>2</sub>S
  - HCHO : alkylant
  - H<sub>2</sub>S : inhibiteur cytochrome oxydase

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Irritation

- Brûlures cutanées en cas de contact direct
- Irritation oculaire et des voies respiratoires
  - en cas d'exposition à de fortes concentrations
  - risque d'OAP
- ± Irritation digestive

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Irritation

### - Mécanisme

- dissociation et production d'HBr

- alkylation

⇒ lésions retardées

cutanées : prédominant zones de stase et de frottement

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Toxicité aiguë

- Latence classique de 1 à plusieurs heures
- D'autant plus brève que l'exposition est plus forte

# BROMURE DE MÉTHYLE

## - Premiers signes :

- asthénie, somnolence
- nausées, vomissements
- céphalées
- sensations vertigineuses
- amblyopie, diplopie, vision floue
- bourdonnements d'oreille, hyperacousie  
douloureuse
- ± délire, hallucinations

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Toxicité aiguë

- Aggravation rapide de l'atteinte neurologique
  - . syndrome cérébelleux
  - . signes extrapyramidaux (hypertonie, mouvements choréo-athétosiques)
  - . signes d'irritation pyramidale

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Toxicité aiguë

A la phase d'état :

- . coma

- . myoclonies, convulsions

  - typiquement myoclonies des extrémités + surcharges paroxystiques diffusant au tronc, au visage et au diaphragme

    - crise convulsive généralisée

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Toxicité aiguë

- . myoclonies, convulsions
- . → rhabdomyolyse
  - atteinte tubulaire rénale
- . → acidose métabolique
- . → hyperthermie
- . ± cytolysse hépatique
- . ± atteinte tubulaire rénale directe

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Toxicité aiguë

### Évolution :

- . décès

- . complications

- neuropathie centrale et périphérique sensitivo-motrice, axonopathie distale

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Toxicité aiguë

## Evolution

### . séquelles

- épilepsie, mouvements anormaux
- syndrome cérébelleux
- syndrome extra-pyramidal
- détérioration intellectuelle
- cécité, surdité
- troubles psychiques

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Toxicité chronique

- Irritation
- Troubles mentaux organiques
- Neuropathies périphériques
- Neuropathies optiques

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Génotoxicité

- . **Procaryotes** : mutagène

- . **Cellules de mammifères en culture** :

  - induction de mutations,

  - échanges de chromatides soeurs

- . **Mammifères in vivo** :

  - induction de micronoyaux, moelle osseuse de rats et de souris

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Cancérogénicité

- Rats Wistar, per os : induction de papillomes et de cancers de la partie antérieure de l'estomac mais régression à l'arrêt (?)
- Rats inh : RAS

## Tératogénicité

- **Rats, lapins** : pas d'effet décelé

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Prévention médicale

- Pas d'affectation sans avis médical
- Surveillance médicale spéciale
- Eviter d'exposer femmes enceintes, alcooliques, sujets porteurs de maladies neurologiques ou psychiatriques chroniques
- Examen médical systématique au moins semestriel (et au moins une fois/an en période d'exposition)

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Prévention médicale

- Si un travailleur a symptômes décrits dans 26e TRG ou 23e TRA :
  - examen de tout le personnel exposé
  - contrôle des conditions de travail

# BROMURE DE MÉTHYLE

- Examen médical
  - à la demande
  - et en cas d'indisposition
- Durée de chaque période d'exposition et résultats des examens médicaux consignés dans le dossier médical

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Prévention

- **Registre spécial**
- tenu à la disposition des agents de contrôle CRAM
- noms des applicateurs
  - formations (dates et formateurs)
- dates des fonctions

# BROMURE DE MÉTHYLE

-

## Biométrie

- bromures

- adduits à l'albumine et à la globine

# BROMURE DE MÉTHYLE

- **Projection oculaire**

  - décontamination

- **Projection cutanée**

  - décontamination

- **Inhalation**

Dans les 3 cas → surveillance hospitalière  
d'au moins 24 heures

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Prévention technique

- . Remplacement
- . Vérification et entretien des matériels
- . Stockage à l'air libre (ou dans local bien ventilé) à l'écart de la chaleur et de toute source
  - d'ignition
  - à l'abri des rayons solaires
  - à l'abri de l'humidité

# BROMURE DE MÉTHYLE

- . Récipients hermétiquement fermés et étiquetés (Toxique)
- . Pas de séjour dans les locaux de stockage
- . Prévoir système de refroidissement des récipients
- . Appareils respiratoires isolants dans les locaux de stockage

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Prévention technique

- . Entreprise agréée
- . Applicateur formé
  - au moins 1 par équipe
  - au moins 2 travailleurs pour chaque opération

# BROMURE DE MÉTHYLE

- . Matériel vérifié
- . Locaux balisés (pendant l'opération et jusqu'après le dégazage)

# BROMURE DE MÉTHYLE

## Prévention technique

- . Protections respiratoires (appareil isolant)
- . Contrôles atmosphériques [(VME : 5 ppm (20 mg/m<sup>3</sup>)]
- . Protections cutanées
- . Réserve d'eau sur le chantier
- . Hygiène corporelle
- . Ne pas boire, manger, fumer sur le lieu de travail

# **BROMURE DE MÉTHYLE**

## **Prévention technique**

Formation, information des travailleurs

**Intoxication professionnelle par le bromure de méthyle**

Date de création : 19 mars 1948

Dernière mise à jour : 15 septembre 1955  
(*décret du 13 septembre 1955*)

Désignation des maladies

Délai  
de prise  
en chargeListe indicative des principaux travaux  
susceptibles de provoquer ces maladies

Troubles encéphalo-médullaires :

Tremblements intentionnels ;  
Myoclonies ;  
Crises épileptiformes  
Ataxies ;  
Aphasie et dysarthrie ;  
Accès confusionnels ;  
Anxiété pantophobique ;  
Dépression mélancolique.

7 jours

Préparation, manipulation, emploi du bromure de  
méthyle ou des produits en renfermant,  
notamment :  
Préparation du bromure de méthyle ;  
Préparation de produits chimiques  
pharmaceutiques au moyen du bromure de  
méthyle ;  
Remplissage et utilisation des extincteurs au  
bromure de méthyle ;  
Emploi du bromure de méthyle comme agent de  
désinsectisation et de dératisation.

Troubles oculaires :

Amaurose ou amblyopie ;  
Diplopie.

7 jours

Troubles auriculaires :

Hyperacousie ;  
Vertiges et troubles labyrinthiques.

7 jours

Accidents aigus (en dehors des cas considérés

Comme accidents du travail) :  
Crises épileptiques ;  
Coma.

7 jours

# PHOSPHINE



- Gaz incolore
- Inodore, mais impurétés de diphosphine
  - odeur de poisson pourri
- Inflammable et explosible

# PHOSPHINE

- Gaz incolore
- Inodore, mais impurifiés de diphosphine
  - odeur de poisson pourri
- Inflammable et explosible

# PHOSPHINE

## $\text{H}_3\text{P}$

### Utilisations

- Fumigation (1 à 3 g/m<sup>3</sup> ; toujours < 15 g/m<sup>3</sup>)
- Dopant de semi-conducteurs

# PHOSPHINE



## Autres sources

- action de l'eau sur un phosphore
- production d'acétylène
- traitement des métaux à l'acide phosphorique
- trempage ou usinage de métaux contenant des phosphures
- manipulation de phosphures

# PHOSPHINE



## Toxicocinétique

- Absorption rapide
- Oxydation rapide en phosphites, hypophosphites et phosphates

# PHOSPHINE

## Toxicité aiguë

Irritation des voies aériennes

→ Toux, dyspnée

Blocage de la cytochrome oxydase

→ Céphalées, sensations vertigineuses

→ Agitation, confusion

→ Nausées, vomissements

→ Acidose métabolique

# PHOSPHINE



## Blocage de la cytochrome oxydase

- Perte de connaissance
- Coma convulsif
- OAP
- ± Troubles du rythme cardiaque
- Ischémie, nécrose
- ± Cytolyse hépatique
- ± Atteinte tubulaire rénale

# PHOSPHINE

## Toxicité aiguë

### - Traitement

- . oxygénothérapie
- . mesures symptomatiques

### - Evolution

- . guérison complète, si réanimation précoce et adaptée
- . décès ou séquelles anoxiques dans les autres cas

# PHOSPHINE



## Toxicité chronique

- Irritation
- Asthénie, anorexie, nausées

# PHOSPHINE

## Prévention technique

- cf  $\text{CH}_3\text{Br}$
- VME = 0,1 ppm (0,13 mg/m<sup>3</sup>)
- VLE = 0,3 ppm (0,4 mg/m<sup>3</sup>)
- Tenir compte de l'inflammabilité et de l'explosivité de l' $\text{H}_3\text{P}$

## Prévention médicale

- cf  $\text{CH}_3\text{Br}$