Édition 2011

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 184

Chlorure de vinyle

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

$CH_2 = CHCl$

Numéro CAS
75-01-4

Numéro CE
200-831-0

Numéro Index
602-023-00-7

Synonymes
Chloroéthylène
Chloroéthène
Chlorure de vinyle monomère (CVM)

CARACTÉRISTIQUES

Utilisations [1 à 4]

Le chlorure de vinyle est utilisé principalement comme monomère dans la fabrication de matières plastiques (polychlorure de vinyle et copolymères). Il sert également de matière première en synthèse organique.

Propriétés physiques [1 à 4, 7, 8]

Dans les conditions normales de température et de pression, le chlorure de vinyle est un gaz incolore, d'odeur légèrement éthérée mais inodore à faible concentration. Il est facilement liquéfié sous pression, forme sous laquelle il est habituellement utilisé.

Il est peu soluble dans l'eau (1,1 à 2,7 g/L à 20 °C), soluble dans de nombreux solvants organiques, notamment l'éthanol, l'oxyde de diéthyle, les hydrocarbures et les solvants chlorés.

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

Masse molaire	62,5
Point de fusion	– 153,7 °C
Point d'ébullition	– 14 à – 13 °C
Température critique	156 °C
Pression critique	5 590 kPa
Densité (D_4^{20})	0,9106
Densité du gaz (air = 1)	2,15
Pressions de vapeur	115 kPa à – 10 °C 340 kPa à 20 °C 760 kPa à 50 °C
Coefficient de partage octanol/eau ; log Pow	1,36 (calculé) 1,58 (expérimental)
Point d'éclair en coupelle fermée	– 78 °C
Température d'auto-inflammation	435 à 472 °C
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air) *limite inférieure* *limite supérieure*	 3,6 % 33 %

À 20 °C et 101 kPa, 1 ppm = 2,59 mg/m³.

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

CHLORURE DE VINYLE

DANGER

H 220 – Gaz extrêmement inflammable.
H 350 – Peut provoquer le cancer.

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement 1272/2008.
200-831-0

Selon le règlement CLP.

F+ - Extrêmement inflammable

T - Toxique

CHLORURE DE VINYLE

R 45 – Peut causer le cancer.
R 12 – Extrêmement inflammable.
S 53 – Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

200-831-0 – Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE.

Propriétés chimiques [1, 3, 8]

Le chlorure de vinyle polymérise facilement sous l'action des rayons solaires, de la chaleur ou au contact de divers catalyseurs (oxydants puissants ou métaux tels que cuivre, aluminium) avec un risque d'incendie ou d'explosion. Pour pallier cette tendance lors du stockage ou du transport, le produit est stabilisé par un inhibiteur de polymérisation, généralement un dérivé phénolique.

Au contact avec l'air, il peut former des peroxydes à l'origine d'une polymérisation explosive.

Le chlorure de vinyle commence à se décomposer vers 450 °C avec formation de petites quantités d'acétylène ; le processus s'accélère au-delà de 525 °C, libérant également chlorure d'hydrogène, vinylacétylène, chloroprène. Les produits de combustion sont principalement le chlorure d'hydrogène, les oxydes de carbone et des traces de phosgène.

Il réagit avec le cuivre, l'aluminium et ses alliages. En présence d'humidité, il peut corroder le fer ou l'acier.

Valeurs limites d'exposition professionnelle

Une valeur limite d'exposition professionnelle réglementaire contraignante dans l'air des locaux de travail a été établie en France pour le chlorure de vinyle monomère (article R. 4412-149 du Code du travail).

VLEP / PAYS	Moyenne pondérée sur 8 heures	
	ppm	mg/m³
France (VLEP réglementaire contraignante)	1	2,59
Union européenne	3	7,77
États-Unis (ACGIH TLV-TWA)	1	2,6

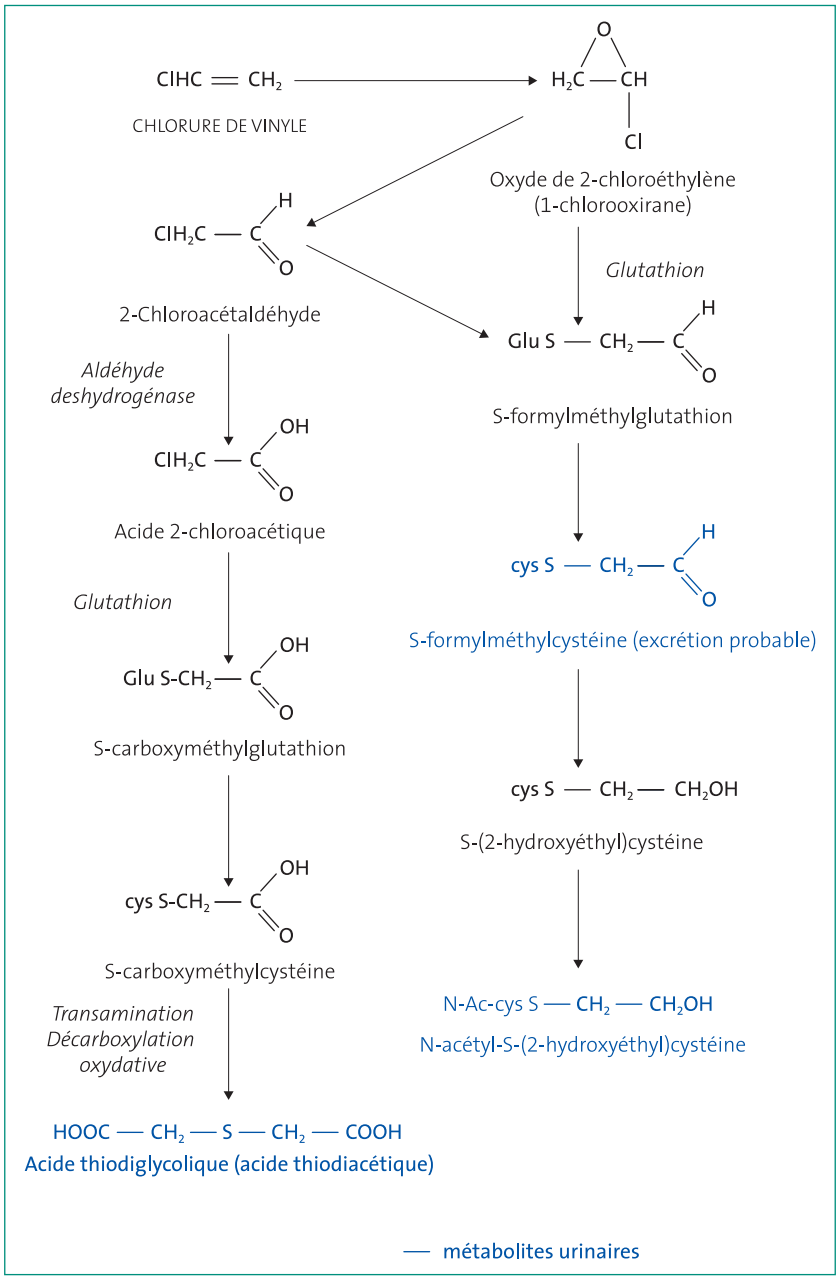

Fig. 1. Métabolisme du chlorure de vinyle [13]

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

■ Prélèvement au travers d'un ou de deux tube(s) rempli(s) de charbon actif. Désorption au sulfure de carbone. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [9, 10].

■ Prélèvement au travers d'un tube rempli de tamis moléculaire carboné. Désorption par un mélange de sulfure de carbone avec 1 % de diméthylformamide en présence de sulfate de magnésium. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [11].

■ L'utilisation d'appareils à réponse instantanée équipé d'un tube colorimétrique Gastec (Chlorure de vinyle n°131L, n°131LB), Draeger (Chlorure de vinyle 0,5/b) ou MSA (VC-1) est possible pour une première approche, mais n'assure ni la sélectivité ni la précision nécessaires à la comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle.

INCENDIE – EXPLOSION [3, 8]

Le chlorure de vinyle est un gaz extrêmement inflammable (point d'éclair en coupelle fermée : – 78 °C) qui peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 3,6 à 33 % en volume.

L'eau pulvérisée, les mousses, le dioxyde de carbone, les poudres sèches peuvent être utilisés comme agents d'extinction à condition de pouvoir stopper toute fuite de produit. Dans le cas contraire, il est préférable d'éloigner des flammes tout autre élément combustible et de laisser le gaz brûler.

Les récipients ayant été exposés au feu ou à la chaleur peuvent exploser ; les refroidir à l'aide d'eau pulvérisée.

Faire évacuer la zone et ne laisser intervenir que des agents qualifiés équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales étanches au chlorure de vinyle et à ses produits de combustion.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

Toxicocinétique – Métabolisme [12, 13]

Chez l'animal

Absorption

Chez le rat, le chlorure de vinyle est rapidement et complètement absorbé après exposition orale (le pic sanguin est observé 10 à 20 minutes après exposition) ou inhalatoire. L'absorption cutanée est faible ; chez le singe, elle est estimée à 0,031 % d'une dose de 800 ppm après 2 heures d'exposition.

Distribution

Les études animales indiquent que la distribution est vaste et rapide, cependant le stockage corporel est limité à cause d'une métabolisation et d'une excrétion rapides. Le chlorure de vinyle et/ou ses métabolites sont retrouvés dans le foie, les reins, la rate, la peau et le cerveau, sans que la concentration tissulaire n'augmente après des expositions répétées. Ils passent la barrière placentaire.

Métabolisme

Les voies impliquées dans le métabolisme du chlorure de vinyle sont identiques quelle que soit la voie d'exposition ou l'espèce (voir fig. 1). Il est oxydé, dans le foie, par les oxydases à cytP450 en un intermédiaire réactif, l'oxyde de 2-chloroéthylène, qui se réarrange spontanément en 2-chloroacétaldéhyde. Ces métabolites réactifs, responsables de la toxicité par fixation aux macromolécules, sont conjugués au glutathion et excrétés.

Le métabolisme est un processus saturable (fonction de la dose). Chez le rat, il suit une cinétique du 1er ordre avec saturation enzymatique à environ 100 ppm par inhalation ou entre 1 et 100 mg/kg/j par voie orale.

Élimination

Le chlorure de vinyle est excrété essentiellement dans l'urine après exposition orale ou inhalatoire à faible concentration. Quand la dose augmente, le métabolisme est saturé et le chlorure de vinyle non métabolisé est excrété dans l'air expiré (voir tableau 1). Après exposition cutanée, le singe excrète dans l'air expiré la faible quantité de chlorure de vinyle absorbée.

Chez l'homme

La rétention du chlorure de vinyle est de 42 % quelle que soit la concentration inhalée (2,9 à 23,5 ppm) ; sa distribu-

Voie d'excrétion	Dose orale		Concentration inhalée (pendant 6 h)	
	1 mg/kg	100 mg/kg	10 ppm	1 000 ppm
Air expiré – Chlorure de vinyle – CO_2	2,1 % 13,3 %	66,6 % 2,5 %	1,6 % 12,1 %	12,3 % 12,3 %
Demi-vie d'élimination pulmonaire	53 min	14,4 min et 40,8 min	20,4 min	22,4 min
Urine	59,3 %	10,8 %	68 %	56,3 %
Demi-vie d'élimination urinaire	Biphasique : 1- env. 4,6 h (97 % de la dose) 2- variable selon l'animal			
Fèces	2,2 %	0,5 %	4,4 %	4,2 %
Carcasse et tissus	11,1 %	1,8 %	13,8 %	14,5 %

Tableau 1. Excrétion du chlorure de vinyle et/ou de ses métabolites chez le rat [5]

tion dans le corps humain n'a pas été étudiée. Il est métabolisé de manière identique à l'animal (voir fig. 1). Une exposition par inhalation, à faible concentration, est suivie d'une faible élimination dans l'air expiré et une forte élimination urinaire ; il n'y a pas de données sur l'excrétion après exposition orale ou cutanée. Trois métabolites sont excrétés dans l'urine, dont deux identifiés (voir fig. 1). Le taux urinaire d'acide thioglycolique est corrélé avec la concentration de chlorure de vinyle dans l'air au-delà de 5 ppm. Cet indicateur fiable seulement pour des valeurs très supérieures à la valeur limite de 1 ppm (VME) ne peut donc être conseillé comme élément de la surveillance médicale de l'exposition [15].

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë [4, 12, 13]

La toxicité aiguë du chlorure de vinyle est faible ; cette substance a essentiellement un effet narcotique.

La DL50 par voie orale chez le rat est supérieure à 4 000 mg/kg. La CL50 est de 294 mg/L chez la souris, 390 mg/L chez le rat, 595 mg/L chez le cobaye et 295 mg/L chez le lapin pour une exposition de 2 heures.

Les signes observés chez le rat et la souris sont :
– une incoordination musculaire accompagnée de crampes et de convulsions ;
– une narcose qui fait suite à un état d'hyperexcitabilité ;
– des troubles respiratoires se terminant par une apnée.

Les études histologiques ont mis en évidence des atteintes hépatiques et rénales ; à forte concentration (200 000 ppm, 30 min), le chlorure de vinyle induit une inflammation du tractus respiratoire (hyperémie, œdème et hémorragies pulmonaires) chez le rat, la souris et le cobaye.

Irritation

Une salivation intense et un larmoiement sont notés chez les animaux exposés à de fortes concentrations de chlorure de vinyle gazeux (375-7 000 mg/L). Les effets cutanés, observés lors du contact avec du chlorure de vinyle liquide (érythème, œdème, brûlures), seraient dus à une évaporation rapide au contact avec la peau.

Toxicité subchronique et chronique [12, 13]

Le chlorure de vinyle, en exposition répétée ou prolongée, est toxique pour le foie et les reins des animaux.

Le foie et les reins sont les principaux organes cibles ; les atteintes hépatiques (nécrose, kystes, altérations cellulaires) et rénales (augmentation de poids, néphrose tubulaire) apparaissent chez plusieurs espèces.

Une exposition chronique à forte concentration (30 000 ppm, 4 h/j, 5 j/sem., 12 mois) agit sur le système nerveux central du rat (ataxie, baisse de la réponse aux stimuli externes, perturbation de l'équilibre), les examens histopathologiques révèlent une dégénérescence de la matière grise et blanche ainsi que du cervelet. La NOAEL est de 5 000 ppm, 7 h/j, 5 j/sem., pendant 12 mois.

Voie	Espèce	NOAEL
Inhalation (7 h/j, 6 mois)	Rat	< 50 ppm
	Lapin	100 ppm
	Chien, cobaye	200 ppm
Orale (gavage)	Rat	30 mg/kg/j, 6 j/sem., 13 sem. 0,13 mg/kg/j, 149 sem.

Tableau 2. Dose sans effet observé sur le foie et les reins

Effets génotoxiques [12, 13]

***Le chlorure de vinyle est mutagène dans les tests pratiqués* in vitro *et* in vivo.**

Le chlorure de vinyle a fait l'objet de nombreuses études et différents tests se sont révélés positifs ; l'adjonction d'activateurs métaboliques augmente la réponse mutagène.

In vitro

– réponse positive aux tests de mutation sur bactéries, champignons, insectes et cellules de mammifère ;
– induction d'aberrations chromosomiques et d'échanges entre chromatides sœurs dans les cellules de mammifère ;
– mise en évidence de lésions de l'ADN par un test de réparation.

In vivo

– pas d'augmentation de la létalité dominante chez la drosophile, le rat ou la souris ;
– induction d'aberrations chromosomiques dans les cellules de moelle osseuse du hamster ;
– micronoyaux dans les cellules de moelle osseuse de souris ;
– lésion de l'ADN, alkylation et formation d'adduits dans le foie du rat et de la souris.

Les métabolites, oxyde de 2-chloroéthylène et 2-chloroacétaldéhyde, seraient responsables de l'effet génotoxique par l'intermédiaire d'adduits (éthéno-guanine) formés avec l'ADN.

Effets cancérogènes [12 à 14]

Le chlorure de vinyle est cancérogène par inhalation et par ingestion pour plusieurs espèces animales ; il est classé cancérogène pour l'homme par le CIRC et l'Union européenne (respectivement groupe 1 et catégorie 1A).

Testé par différentes voies d'administration, le chlorure de vinyle a induit des lésions tumorales chez le rat, la souris et le hamster. Différents types de tumeurs ont été retrouvés : tumeurs et angiosarcomes hépatiques (3 espèces), néphroblastomes (rat), neuroblastomes (rat), tumeurs pulmonaires (souris), mélanomes (hamster), tumeurs de la glande de Zymbal (rat) et de la glande mammaire (rat et souris). Les angiosarcomes ont été constatés au niveau du

Espèce	NOAEL parentale	NOAEL fertilité	NOAEL développement
Souris	50 ppm	> 30 000 ppm, 6 h/j, 5 j	50 ppm 7 h/j, j6-15
Rat	500 ppm	≥ 1 100 ppm, 6 h/j, 13 sem.	500 ppm, 7 h/j, j6-15
Lapin	2 500 ppm		2 500 ppm, 7 h/j, j6-18

Tableau 3. Doses sans effet observé sur la reproduction

foie, mais aussi d'autres localisations (thymique, intra-abdominale). Ils apparaissent à partir de 5,6 mg/kg/j chez le rat mâle et 17 mg/kg/j chez la femelle ; les nodules néoplasiques hépatiques sont observés à partir de 5,6 mg/kg/j chez le mâle et 1,8 mg/kg/j chez la femelle.

Effets sur la reproduction [12, 13]

Le chlorure de vinyle ne modifie pas la fertilité et n'est pas tératogène ; cependant, il est fœtotoxique à des doses toxiques pour les mères. L'éthanol augmente ces effets fœtotoxiques.

Fertilité

Des lésions, associées à une baisse du taux de spermatocytes, ont été observées dans les tubes séminifères et l'épithélium spermatogène du rat exposé à des concentrations ≥ 100 ppm (6 h/j, 6 j/sem. pendant 12 mois). Cependant, aucun effet n'a été montré sur la fertilité dans une étude sur deux générations exposées à des concentrations allant jusqu'à 1 100 ppm.

Développement

L'inhalation de 50 à 2 500 ppm de chlorure de vinyle, 7 h/j durant la période d'organogenèse de rats, souris et lapins, n'a pas entraîné d'effet tératogène mais, à forte concentration, la mortalité maternelle et fœtale est importante. Des retards d'ossification sont notés chez le rat et la souris à partir de 500 ppm (voir tableau 3).

Toxicité sur l'homme

L'exposition à de fortes concentrations de chlorure de vinyle monomère provoque une dépression du système nerveux central et une irritation cutanée et muqueuse. Lors d'expositions répétées, on observe une atteinte osseuse et vasculaire caractéristique ainsi que des troubles hépato-digestifs. Le chlorure de vinyle entraîne la formation d'angiosarcomes hépatiques. Aucun effet sur la reproduction n'est rapporté.

Toxicité aiguë [7, 16, 17]

Lors d'inhalation de quantités très importantes, supérieures à 1 000 ppm, l'effet principal est une dépression du système nerveux central, parfois précédée d'un état d'euphorie. Sont rapportés : vertiges, désorientation, somnolence et céphalées. Si l'exposition persiste, une perte de connaissance parfois mortelle peut être constatée.

Une irritation modérée du tractus bronchique peut survenir en cas d'exposition à de très fortes concentrations. Quelques lésions de la peau (brûlures du second degré) ainsi que des atteintes cornéennes réversibles ont été constatées après projections de chlorure de vinyle liquéfié. Ces lésions sont vraisemblablement en grande partie liées à une hypothermie provoquée par le contact d'un gaz liquéfié.

Toxicité chronique [7, 16, 17]

Les troubles provoqués par le chlorure de vinyle monomère (CVM) ont été bien décrits chez les ouvriers occupés à nettoyer les cuves de polymérisation et soumis à de fortes expositions généralement supérieures à 100 ppm. Une série de symptômes caractéristiques a été nommée par certains « maladie du chlorure de vinyle » et associe :

– somnolence et asthénie ;
– atteinte trophique cutanée et osseuse caractérisée par une destruction des os des doigts ou acroostéolyse (mais l'atteinte d'autres os est possible), un syndrome de Raynaud et une sorte de sclérose cutanée (sclérodermie). Les examens angiographiques peuvent objectiver une atteinte vasculaire de type inflammatoire des artères, artérioles et capillaires ;
– signes digestifs évocateurs d'un ulcère avec des nausées et une anorexie. Il existe fréquemment une hépatite qui est caractérisée par une hépatomégalie puis une cytolyse suivie d'un stade de fibrose ou de cirrhose ; elle peut s'accompagner d'une splénomégalie [18 à 20].

Les anomalies biologiques traduisent une inflammation et des désordres immunologiques : thrombocythémie, augmentation des alpha-2 globulines et des lymphocytes B, cryoglobulinémie, modification des enzymes hépatiques.

Effets mutagènes

Dans plusieurs études, on note une augmentation des aberrations chromosomiques dans les lymphocytes de travailleurs exposés au chlorure de vinyle monomère. Ces effets peuvent être liés au niveau d'exposition à la substance [24].

Par ailleurs, on a recherché l'impact du chlorure de vinyle sur des gènes en relation avec le développement de cancers chez l'homme. Ainsi dans des populations exposées à des concentrations supérieures à la VME actuelle (1 ppm), on a observé une augmentation de l'expression de l'oncogène K-*ras*-2 [25] et de la teneur sanguine en protéine p53 mutée (p53 suppresseur de tumeurs) [26, 27].

Effets cancérogènes [14, 16, 17, 22]

Depuis le milieu des années 1970, le chlorure de vinyle monomère est connu pour provoquer des angiosarcomes hépatiques. De nombreuses études épidémiologiques ont recherché s'il existait d'autres organes cibles. En 2003, une méta-analyse des études de mortalité par cancer en relation avec l'exposition au CVM a été publiée [21]. Elle montre une augmentation significative des tumeurs hépatiques (angiosarcomes, mais aussi des sarcomes). Dans sa dernière évaluation le CIRC indique qu'il existe des preuves d'une élévation plus importante du risque de tumeurs hépatiques chez des sujets exposés au chlorure de vinyle et ayant des antécédents d'hépatite virale ou une consommation chronique d'alcool.

Il n'y a pas d'augmentation de tumeurs pulmonaires chez les salariés exposés au CVM. Une augmentation de l'incidence des tumeurs pulmonaires malignes a été observée dans une usine de fabrication de PVC (polychlorure de vinyle). Dans ce cas, il existait une coexposition aux poussières de PVC et au CVM [23].

Une étude multicentrique américaine a montré une augmentation significative du risque de tumeurs du tissu conjonctif et des tissus mous. Aucune preuve épidémiologique ne permet de relier l'exposition au CVM et les risques de cancers cérébraux, des tissus lymphatiques, des organes hématopoïétiques ou de mélanomes.

Effets sur la reproduction

Il n'y a pas d'effet néfaste sur la reproduction décrit, dans des études bien conduites, lié à l'exposition au chlorure de vinyle. Des études rétrospectives et prospective de la fin des années 1980 n'ont pas montré d'incidence sur la grossesse de l'exposition des mères au CVM [7, 16].

RÉGLEMENTATION

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 1er trimestre 2011.

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

Hygiène et sécurité du travail

1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction)

– Articles R. 4412-59 à R. 4412-93 du Code du travail.
– Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au *JO*).

2. Aération et assainissement des locaux

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

3. Prévention des incendies et des explosions

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

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

– Article R. 4412-149 du Code du travail
– Directive 1999/38/CE du Conseil du 29 avril 1999 (*JOCE* du 1er juin 1999).

5. Maladies à caractère professionnel

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

6. Maladies professionnelles

– Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 52.

7. Surveillance médicale renforcée

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

8. Surveillance médicale post-professionnelle

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

9. Classification et étiquetage

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

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

– selon le règlement (CE) n° 1272/2008
  Gaz inflammables, catégorie 1 ; H 220
  Cancérogénicité, catégorie 1A ; H 350.

– selon la directive 67/548/CEE
  Extrêmement inflammable ; R 12
  Cancérogène catégorie 1 ; R 45

Se reporter aux étiquettes au début de la fiche toxicologique.

b) ***mélanges*** (préparations) contenant du chlorure de vinyle :
- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (*JO* du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE
ou
- Règlement (CE) n° 1272/2008.

10. Travaux interdits

– Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : art. D. 4153-27 du Code du travail (chlorure de vinyle monomère).
– Salariés sous contrat de travail à durée déterminée et salariés temporaires : art. D 4154-1 à D. 4154-5 du Code du travail (chlorure de vinyle lors de la polymérisation).

11. Entreprises extérieures

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

Interdiction/limitation de mise sur le marché et d'emploi

– Arrêté du 17 février 1976 (*JO* du 4 mars 1976) : interdiction d'emploi comme agent propulseur d'aérosols et interdiction des aérosols en contenant.

Produits CMR

– Arrêté du 7 août 1997 (*JO* du 17 août 1997) relatif aux limitations de mise sur le marché et d'emploi à destination du grand public de certains produits contenant des substances CMR de catégorie 1 ou 2 (1A ou 1B selon le règlement CLP).
– Règlement (UE) n° 552/2009 de la Commission du 22 juin 2009 modifiant l'annexe XVII de règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) relative aux restrictions applicables à certaines substances dangereuses (point 28 : substances figurant à l'annexe VI du règlement CLP et classées cancérogènes 1A ou 1B).

Protection de la population

– Article L. 5132-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
  • étiquetage (cf. 9).
– **Limitation d'emploi :** voir § Interdiction/Limitation de mise sur le marché et d'emploi

Protection de l'environnement

– Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :
  • n° 1412 : gaz inflammables liquéfiés, stockage en réservoirs manufacturés ;
  • n° 1414 : gaz inflammables liquéfiés, installation de remplissage ou de distribution.
– Décret n° 2011-1052 du 5 novembre 2001 portant publication de la décision OSPAR 98/24 (*JO* du 13 novembre 2001).

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

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

– ADR, RID, ADNR : Chlorure de vinyle stabilisé
N° ONU : 1086
Classe : 2

2. Transport par air

– IATA

3. Transport par mer

– IMDG

RECOMMANDATIONS

En raison de la toxicité élevée du chlorure de vinyle monomère, cancérogène avéré pour l'homme, et du risque important d'incendie et d'explosion de ce gaz extrêmement inflammable, des mesures rigoureuses de prévention s'imposent et des exigences particulières sont à respecter lors de sa fabrication, son stockage et sa manipulation [30].

L'employeur prendra les mesures nécessaires pour empêcher ou, à défaut, réduire le plus possible l'exposition au chlorure de vinyle (cf. dispositions réglementaires du Code du travail relatives à la prévention du risque cancérogène).

I. Au point de vue technique

Stockage

■ Stocker le chlorure de vinyle monomère dans des locaux spéciaux, frais et bien ventilés, ou en plein air, à l'abri des rayonnements solaires et de toute source de chaleur ou d'ignition, à l'écart des produits oxydants.

■ Interdire de fumer.

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

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

■ Maintenir les récipients hermétiquement fermés et les étiqueter correctement.

■ Équiper les zones de stockage de détecteurs de fuite et de systèmes d'alarme.

■ Prévoir, à proximité immédiate du stockage, les équipements de protection individuelle et les appareils de protection respiratoire appropriés pour intervention d'urgence.

Manipulation

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

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

■ Toutes dispositions doivent être prises pour empêcher ou, à défaut, réduire au niveau le plus bas l'exposition au chlorure de vinyle monomère.

■ Les zones à risque seront balisées et leur accès surveillé et réservé au personnel qui y est affecté.

■ Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle appropriés : ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

■ Effectuer en circuit fermé toute opération industrielle qui s'y prête (fabrication, polymérisation...). Prévoir une aspiration des émissions à leur source ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certaines opérations exceptionnelles de courte durée ; leur choix dépend des conditions de travail. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre A2, A3 ou AX. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire isolant autonome est nécessaire.

■ Contrôler régulièrement la concentration dans l'atmosphère en chlorure de vinyle monomère.

■ Faire réaliser un contrôle technique, au moins une fois par an, par un organisme agréé afin de vérifier le respect de la valeur limite réglementaire de 1 ppm [28].

■ Dans le cas de certains travaux où l'exposition au chlorure de vinyle monomère ne peut être évitée (entretien, réparation des installations...), le personnel sera muni d'un équipement de protection adapté : appareils de protection respiratoire isolants, combinaisons étanches de type 1, gants (caoutchouc nitrile, Viton® [29]), bottes.

■ Prévoir des douches et des fontaines oculaires de sécurité.

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

■ Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche, lavage soigneux des mains après manipulation et changement de vêtements après le travail, rangement séparé des vêtements de ville et des vêtements de travail. L'employeur assurera l'entretien et le lavage fréquent des vêtements de travail qui devront rester dans l'entreprise.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du chlorure de vinyle monomère sans prendre les précautions d'usage [31].

■ Les rejets atmosphériques et aqueux ne seront renvoyés dans le milieu naturel qu'après épuration.

■ Conserver les déchets de résines ou autres matériaux contaminés par le chlorure de vinyle dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. Au point de vue médical

À l'embauchage

■ On évitera d'exposer les personnes ayant des affections hépatiques, hématologiques, respiratoires, des troubles vasculaires, des affections osseuse ou cutanée chroniques.

■ On pourra pratiquer un bilan précédant l'exposition, qui servira de référence. Il pourra comprendre : NFS, plaquettes et bilan hépatique ; recherche d'altération des fonctions rénales, radiographies des poumons et des mains.

Après l'admission au poste

■ Les examens cliniques systématiques seront renouvelés au moins tous les ans et auront pour but la recherche des signes de toxicité chronique du produit (examens cutané, ostéoarticulaire et abdominal).

■ Des examens complémentaires, effectués selon une périodicité à évaluer par le médecin du travail en fonction du niveau d'exposition, pourront comprendre : NFS, VS, plaquettes, bilan hépatique, épreuves fonctionnelles respiratoires, examen échographique abdominal centré sur l'étude du foie. En cas de symptomatologie des extrémités supérieures, on pourra réaliser des examens spécialisés (radiographie ou angiographie).

■ En cas de contact cutané ou oculaire avec du chlorure de vinyle liquéfié, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant dix minutes. Ôter les vêtements souillés. Consulter un médecin.

■ En cas d'inhalation, retirer la victime de la zone polluée et recourir s'il y a lieu aux méthodes de réanimation respiratoire. L'hospitalisation est nécessaire en vue d'une surveillance neurologique et hépatique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Kirk-othmer – Encyclopedia of chemical technology, 4th ed. New York : John Wiley and sons ; 1997 ; 24 : 851-882.

2. Budavari S (ed) – The Merck Index. 13th ed. NJ : Merck and Co. Inc ; 2001.

3. Vinyl chloride complete update 2005-06-24. In : base de données HSDB. Hamilton : Centre canadien d'Hygiène et de Sécurité. (www.toxnet.nlm.nih.gov)

4. IUCLID Dataset – Hydroquinone. European Commission. European Chemicals Bureau ; 2000. (ecb.jrc.it)

5. Vinyl chloride. Environmental Health Criteria 215. International Programme on Chemical Safety (IPCS) ; 1999, 350 p. (www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc48.htm)

6. Vinyl chloride. International Programme on Chemical Safety. Health and safety guide 109. World Health Organisation ; 1999, 28 p.

7. Vinyl chloride. In : ACGIH – Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Cincinnati : American Conference of Governmental Industrial Hygienists ; 2001.

8. Fire protection guide to hazardous materials. 13e éd. NFPA (National Fire Protection Agency) ; 2002.

9. Norme NF ISO 8762 (1990). AFNOR X43-270. Qualité de l'air - Air des lieux de travail - Détermination du chlorure de vinyle - Méthode par tube à charbon actif/chromatographie en phase gazeuse.

10. Vinyl Chloride. Method 1007. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 1994 (www.cdc.gov/niosh/nmam)

11. Vinyl Chloride. Method 75. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 1989 (www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html).

12. Vinyl chloride. SIDS Initial Assessment Report For SIAM 13. Bern, Switzerland ; 6-9 November 2001. (www. inchem.org/pages/sids.html)

13. Toxicological profile for vinyl chloride draft for public comment. September 2004. (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp20.html)

14. Vinyl chloride. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol 97. Lyon : IARC ; 2008 : 311-443 ; 510 p. (www.iarc.fr)

15. Cheng TJ, Huang YF, Ma YC – Urinary thiodiglycolic acid levels for vinyl chloride monomer-exposed polyvinyl chloride workers. *J Occup Environ Med.* 2001 ; 43 (11) : 934-938.

16. Vinyl chloride SIDS. Screening Information Data Set for High Production Volume Chemicals ; 2004, 244 p.

17. Bolt HM – Vinyl chloride – a classical industrial toxicant of new interest. *Crit Rev Toxicol.* 2005 ; 35 (4) : 307-323.

18. Maroni M, Fanetti AC – Liver function assessment in workers exposed to vinyl chloride. *Int Arch Occup Environ Health.* 2006 ; 79 (1) : 57-65.

19. Hsiao TJ et al. – Liver fibrosis in asymptomatic polyvinyl chloride workers. *J Occup Environ Med.* 2004 ; 46 (9) : 962-966.

20. Maroni M et al. – Periportal fibrosis and other liver ultrasonography findings in vinyl chloride workers. *Occup Environ Med.* 2003 ; 60 (1) : 60-65.

21. Boffetta P et al. – Meta-analysis of studies of occupational exposure to vinyl chloride in relation to cancer mortality. *Scand J Work Environ Health.* 2003 ; 29 (3) : 220-229.

22. Swaen G, Duijts S – Epidemiologic evidence for the carcinogenicity of vinyl chloride monomer. *Scand J Work Environ Health.* 2005 ; 31 (3) : 233-235.

23. Mastrangelo G et al. – Lung cancer risk in workers exposed to poly(vinyl chloride) dust : a nested case-referent study. *Occup Environ Med.* 2003 ; 60 (6) : 423-428.

24. Lei YC et al. – DNA single strand breaks in peripheral lymphocytes associated with urinary thiodiglycolic acid levels in polyvinyl chloride workers. *Mutat Res.* 2004 ; 561 (1-2) : 119-126.

25. Weihrauch M et al. – High prevalence of K-ras-2 mutations in hepatocellular carcinomas in workers exposed to vinyl chloride. *Int Arch Occup Environ Health.* 2001 ; 74 : 405-410.

26. Luo JJ et al. – Plasma p53 protein and anti-p53 antibody expression in vinyl chloride monomer workers in Taiwan. *J Occup Environ Med.* 1999 ; 41, 6 : 521-526.

27. Mocci F, Nettuno M – Plasma mutant-p53 protein and anti-p53 antibody as a marker : an experience in vinyl chloride workers in Italy. *J Occup Environ Med.* 2006 ; 48 (2) : 158-164.

28. Base de données Organismes agréés. (www. inrs.fr)

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

30. Risques présentés par le chlorure de vinyle monomère. Recommandation CNAMTS R 243. INRS ; 1984.

31. Cuves et réservoirs – Recommandations CNAMTS R 435 ; 2008.

Institut National de Recherche et de Sécurité

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