



*Liberté - Égalité - Fraternité*  
**RÉPUBLIQUE FRANÇAISE**

**PRÉFECTURE DU NORD**

DIRECTION DE L'ADMINISTRATION GÉNÉRALE  
BUREAU DE L'ENVIRONNEMENT

Réf. D.A.G.E./3 - EC

**Arrêté préfectoral imposant à la SAS BASF AGRI-  
PRODUCTION des prescriptions complémentaires pour  
la poursuite d'exploitation de son établissement situé à  
GRAVELINES**

Le Préfet de la Région Nord - Pas-de-Calais  
Préfet du Nord,  
officier de la légion d'honneur  
commandeur de l'ordre national du mérite

VU les dispositions du code de l'environnement annexées à l'ordonnance n° 2000-914 du 18 septembre 2000 ;

VU le décret n° 77-1133 du 21 septembre 1977 modifié, notamment son article 18 ;

VU les décrets n° 93-742 et n° 93-743 du 29 mars 1993 ;

VU la nomenclature des installations classées résultant du décret du 20 mai 1953 modifié ;

VU l'arrêté préfectoral du 17 février 1999, complété le 19 février 2001, autorisant la SAS BASF AGRI-PRODUCTION - siège social : Site Industriel Leurette rue du vieux chemin de Loon 59820 GRAVELINES - à exploiter, à cette adresse, ses activités de formulation, conditionnement et stockage de produits agropharmaceutiques ;

VU le rapport, en date du 12 août 2003, de Monsieur le Directeur Régional de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement, chargé du service d'inspection des installations classées pour la protection de l'environnement, concluant à la nécessité d'imposer à cette société, par arrêté préfectoral de prescriptions complémentaires; la production de l'avis d'un tiers expert sur l'étude de dangers et de réaliser une analyse technico-économique de réduction des risques à la source à cette adresse ;

VU l'avis émis par le conseil départemental d'hygiène du Nord lors de sa séance du 16 septembre 2003 ;

SUR la proposition de Monsieur le secrétaire général de la préfecture du Nord,

**ARRETE**

**ARTICLE 1<sup>er</sup>**

La société BASF Agri-Production (SIREN n°343 979 092) dont le siège social se situe site Industriel Leurette à GRAVELINES (59820) et qui exploite un ensemble d'installations classées pour la protection de l'environnement à cette même adresse est tenue, pour la poursuite de ses activités, de se conformer aux dispositions du présent arrêté.

## **ARTICLE 2**

L'étude des dangers du site en date de septembre 2001, complétée a minima par les éléments figurant en annexe au courrier G7/MPR/MPR de l'Inspection des Installations Classées du 07/07/2003, joint en annexe au présent arrêté, est soumise dans son ensemble à l'analyse critique d'un organisme extérieur expert dit tiers-expert.

Le choix du tiers expert est soumis à l'accord de l'Inspection des installations classées.

Ce tiers expert a pour mission, eu égard à l'état de l'art, aux techniques disponibles et à l'environnement de l'établissement, de dégager un avis sur la pertinence des mesures de sécurité figurant dans l'étude des dangers, d'identifier les points faibles, les possibilités d'amélioration.

Le tiers expert peut être amené à considérer des scénarios complémentaires à ceux pris en compte par l'exploitant dont certains paramètres seraient jugés par le tiers expert insuffisamment pénalisants.

Le tiers expert se prononce sur :

- les hypothèses formulées par l'exploitant, notamment les valeurs retenues des paramètres,
- l'exhaustivité des scénarios accidentels pris en compte notamment au regard de l'accidentologie passée de l'établissement ou de ce type d'installations industrielles
- les méthodologies d'analyse des risques, les modèles utilisés par rapport au niveau de risque présumé, la grille de criticité retenue
- la prise en compte des effets dominos dans l'analyse des risques
- la nature et les ordres de grandeur des distances d'effet des conséquences des accidents analysés par l'exploitant
- les critères de sélection des paramètres et équipements importants pour la sécurité
- la pertinence des paramètres et équipements importants pour la sécurité retenus par l'exploitant
- la prise en compte par l'exploitant des technologies de type Meilleures Technologies Disponibles existant au plan mondial pour la réduction des risques
- les dispositions retenues par l'exploitant pour les interventions sur sinistre.
- les éléments utiles à l'information du public et nécessaires à l'établissement des plans de secours (POI, PPI)

Les documents génériques à l'établissement décrivant la politique de prévention des accidents majeurs (PPAM), et le système de gestion de la sécurité (SGS), intégrés à l'étude des dangers, sont également soumis à l'analyse critique mais ne doivent pas en constituer un objectif principal. Cet examen des documents génériques ne vise pas à constituer une validation du système de gestion de la sécurité (SGS) par le tiers expert.

Le rapport du tiers expert sera remis à M le Préfet du Nord en 2 exemplaires dans un délai de 4 (quatre) mois à compter de la notification du présent arrêté.

## **ARTICLE 3**

L'exploitant réalise une étude technico-économique qui étudie les possibilités de réduction du risque à la source pour son établissement.

Cette étude technico-économique doit envisager la suppression, la réduction, le remplacement des substances dangereuses, la mise en œuvre de technologies intrinsèquement plus sûres, ... et afficher les avantages et inconvénients de chaque situation envisagée.

Cette étude technico-économique est remise à M le Préfet du Nord en deux exemplaires dans un délai de 4 mois à compter de la notification du présent arrêté.

**ARTICLE 4**

La présente décision ne peut être déférée qu'au tribunal administratif de LILLE. Le délai de recours est de deux mois pour l'exploitant, de quatre ans pour les tiers. Ce délai commence à courir du jour de sa notification.

**ARTICLE 5**

Monsieur le secrétaire général de la préfecture du Nord et Monsieur le Sous-préfet de DUNKERQUE sont chargés de l'exécution du présent arrêté qui sera notifié à l'exploitant et dont ampliation sera adressée à :

- Monsieur le Maire de GRAVELINES,
- Monsieur le Directeur Régional de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement, chargé du service d'inspection des installations classées pour la protection de l'environnement,

En vue de l'information des tiers :

- un exemplaire du présent arrêté sera déposé à la mairie de GRAVELINES et pourra y être consulté ; un extrait de l'arrêté énumérant notamment les prescriptions auxquelles les installations sont soumises sera affiché à la mairie pendant une durée minimum d'un mois ; procès-verbal de l'accomplissement de ces formalités sera dressé par les soins du maire.
- le même extrait sera affiché en permanence de façon visible dans l'établissement par les soins du bénéficiaire de l'autorisation.

FAIT à LILLE, le 29 octobre 2003.

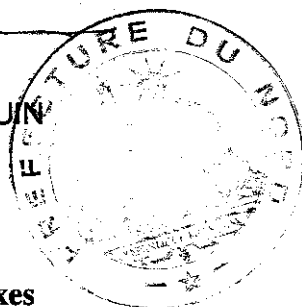
Pour ampliation,  
Le chef de bureau délégué,

Gilles GENNEQUIN

Le préfet,  
P/Le préfet  
Le secrétaire général adjoint

Christophe MARX

P.J. : 5 Annexes



VU pour être annexé à mon arrêté  
en date du 29 OCT. 2003

Pour le Préfet  
Le Secrétaire Général Adjoint



- Annexe au projet d'arrêté  
préfectoral complémentaire n°1

DRIRE

Christophe MARX

NORD  
PAS-DE-CALAIS  
DIRECTION RÉGIONALE DE  
L'INDUSTRIE, DE LA RECHERCHE  
ET DE L'ENVIRONNEMENT

941, rue Charles Bourseuil  
BP 750 - 59507 DOUAI Cédex  
Téléphone : 03 27 71 20 20  
Télécopie : 03 27 88 37 89  
e-mail : drire.npdcc@industrie.gouv.fr  
http://www.nord-pas-de-calais.drire.gouv.fr

Pierre-Franck CHEVET  
Directeur

DRIRE NORD - PAS-DE-CALAIS  
G.S. du Littoral

- 8 JUIL. 2003

ARRIVÉ LE 19c

DOUAI, le 07 JUIL. 2003

Le Directeur

à

Monsieur le Directeur  
de BASF AGRI PRODUCTION  
Site Industriel Leurette  
Route du Vieux Chemin de Loon  
59 820 GRAVELINES

G7 - MPR/MPR

**OBJET :** Analyse préliminaire de l'étude de dangers du site transmise à l'Inspection des Installations Classées et à M. le Préfet du Nord le 28/09/2001

**PJ :** 1) Compléments / précisions à apporter à l'étude de dangers  
2) 1 projet d'arrêté préfectoral complémentaire

Monsieur le Directeur,

L'étude de dangers de votre site, version de septembre 2001, a fait l'objet d'une analyse préliminaire par l'Inspection des Installations Classées.

Cette analyse m'amène aux demandes suivantes :

1) Cette étude de dangers nécessite d'être complétée / précisée sur les points mentionnés en annexe au présent courrier. Ces éléments sont attendus en deux exemplaires dans un délai de 3 mois. A défaut, nous pourrions être amenés à proposer à Monsieur le Préfet du Nord les suites administratives prévues par la réglementation. Nous restons à votre disposition pour exploiter si besoin ces demandes de compléments.

Cette première liste ne préjuge en rien de celle qui pourra résulter de l'examen sur le fond de l'étude.

2) D'autre part, vu l'importance particulière des dangers de vos installations (site AS), il s'avère nécessaire de soumettre cette étude de dangers à une analyse par un tiers expert compétent dont la prescription est prévue en l'article 2 du projet d'arrêté préfectoral complémentaire joint.

3) Enfin, il apparaît que l'examen de réduction des risques à la source (procédé intrinsèquement plus sûr, suppression ou diminution de quantité de substances, ...) doit être mieux développé. Le projet d'arrêté préfectoral ci-joint comporte l'article 3 en ce sens.

Affaire suivie par : M.P. ROUSSEAU - DRIRE GS du Littoral - Rue du Pont de Pierre BP 199 - 59820 GRAVELINES  
Tél : 03.28.23.81.69 - Fax : 03.28.65.59.45

MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE,  
DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE

MINISTÈRE DE L'AMÉNAGEMENT DU TERRITOIRE  
ET DE L'ENVIRONNEMENT

Vous voudrez bien faire connaître à votre inspecteur des installations classées sous un délai n'excédant pas 15 jours à compter de la réception de la présente vos éventuelles observations sur le projet d'arrêté préfectoral complémentaire.

Je vous prie de recevoir, Monsieur le Directeur, l'expression de mes salutations distinguées.

**Pour le Directeur et par délégation,  
L'Ingénieur des Mines,  
Chef du Service de l'environnement Industriel,**

  
**Guillaume PANIE**

VU pour être annexé à mon arrêté  
en date du 29 OCT. 2003

Pour le Préfet  
Le Secrétaire Général Adjoint

  
Christophe MARX

ETUDE DE DANGERS – septembre 2001  
BASF Agri-Production, Site industriel Leurette  
route du Vieux Chemin de Loon -Gravelines (59820)

Page 1 / 4

### Compléments/précisions à apporter par l'exploitant

- descriptif de l'exploitant, du site, des installations et de l'environnement
  - préciser les capacités techniques et financières de BASF Agri-production en sus de celles de sa maison mère
  - donner la liste des installations analogues fabricant les mêmes produits en France et à l'étranger
  - compléter le tableau p11 par la situation moyenne des stockages par rapport aux rubriques de classement de la nomenclature et par les quantités maximales instantanées pouvant être présentes sur le site
  - fournir la légende de la figure 5 (action R/H, \*, (1))
  - faire l'historique des mise à jour des analyses des risques depuis la création du site
  - établir un tableau synthétique des produits (matières premières et produits finis) présents sur le site avec leurs phrases de risques, leurs conseils de prudence, leur classement au titre de la nomenclature des installations classées ; faire notamment le lien entre les tableaux présentés en figure 5 et en figure 6, les mettre en cohérence sur le nombre de matières actives
  - établir une correspondance entre les produits finis visés (ex : Mondur, Assert) dans l'étude de dangers et les matières premières les composant ; au besoin, une partie de l'étude de dangers peut être donnée comme confidentielle (à l'usage unique de l'administration) par l'exploitant
  - préciser si la puissance des broyeurs donnée est unitaire ou globale (§4.1.1 et 4.1.2)
  - compléter le descriptif de l'environnement humain par la liste et la distance au site des intérêt humain à protéger (habitats, ERP, lieux de rassemblement, ...)
  - joindre à l'étude de dangers un plan de situation du site faisant ressortir les axes de circulations importants, les établissements industriels, les intérêts humain à protéger , les réseaux à proximité, milieux aquatiques sensibles...
  - procéder à une énumération exhaustive des matière premières présentes sur le site : le § 3.2 du chap 3 fait état de solvants non repris en partie 1 de l'ED. (§3.2.5), co-herbicides au § 4.1.1.1, ...
  - le plan de masse en annexe 3 est illisible
  - la partie des installations consacrée au remplissage des cubis doit être décrite (nécessité de cette installation, produits enfûtés,...)
  - faire apparaître dans le descriptif de l'environnement les puits et piézomètres situés sur le site ou à proximité du site (voie de transfert en cas de pollution)
  - joindre à l'étude de dangers la légende des équipements visés dans les PID de l'annexe 7.9
- analyse de risques et mesures de prévention et de protection
  - l'étude de dangers doit porter sur la totalité des activités autorisées sur le site (en particulier, stockage et utilisation de toxique) ; à défaut, il sera procédé à un déclassement des activités autorisées
  - si l'ensemble fait l'objet d'un document unique, les risques majeurs au titre de la législation des installations classées et les mesures compensatoires associées doivent apparaître distinctement des risques liés à l'hygiène et à la sécurité des travailleurs , par exemple dans l'analyse des risques, préciser la cible retenue pour clairement distinguer les risques liés à la protection du personnel des risques envers les tiers et l'environnement
  - l'analyse des risques liés aux produits présents sur le site doit porter sur la totalité des produits susceptibles d'être présents sur le site qu'ils soient matière première, produit finis, produits intermédiaires, produits fabriqués accidentellement, déchets ou utilités, dans la forme dans laquelle ils sont susceptibles d'être présent, et doit faire apparaître leurs phrases de risques, les conseils de prudence, leur classement au regard de la nomenclature des installations classées ; leurs fiches de données sécurité doit être jointe (soit par exemple y compris les produits de dégradation thermique des phytosanitaires)

- l'analyse de risques doit traiter de l'incompatibilité entre les différents produits présents sur le site et de l'incompatibilité de ces produits avec les matériaux ; est traitée en particulier la compatibilité des produits stockés dans une même rétention
- dans la procédure chapitre 32 "les risques et presque accidents/incidents/accidents" transmise par message électronique du 23/05/2003, préciser :
  - par rapport à quelle cible est attribué la classification de gravité (humain, matériel, environnement ?)
  - à partir de quelle note de risque résiduel la situation est considérée comme inacceptable par l'exploitant
  - la manière dont le critère de maîtrise est attribué
- l'étude de dangers doit afficher les niveaux de risques et de gravité des accidents majeurs résiduels après mise en œuvre des actions correctives
  - mettre à jour l'étude de dangers avec le nouvel essai de mise à feu d'une palette de matière active représentative de la production actuelle du site et la nouvelle étude de dispersion annoncée page 150
  - page 22, préciser explicitement le cas échéant que l'opération de maturation entraîne un changement d'état des produits nécessitant un broyage sans aucune réaction chimique (ni exothermique, ni endothermique)
  - préciser dans quelle partie de l'établissement peuvent se produire les réactions exothermiques visés en annexe B de la procédure chapitre 24 "gestion des modifications"
  - préciser si la défaillance du circuit de refroidissement a un impact sur la sécurité du site
  - préciser si l'ordre des produits introduits dans les cuves de formulation a un impact sur la sécurité
  - préciser si les agitateurs des cuves de formulation ont une fonction de sécurité
  - préciser si la température de formulation a un impact sur la sécurité de l'opération
  - préciser sur la base de quelle méthodologie ont été recensés les risques externes et internes visés au § 2 (recommandation de la profession, ...)
  - le risque externe chute d'avion doit être étudié dans l'étude de dangers
  - p165 : le recensement des zones de dangers des sites voisins susceptibles d'inclure le site BASF n'est pas exhaustif ; par exemple, le site BASF se situe dans la zone PPI des APF telle que fixée par AP du 18/10/1993
  - p165 : la majorité des sites industriels à proximité de BASF sont des installations soumises à la législation des installations classées (autorisation ou déclaration)
  - en sus de l'analyse de l'accidentologie menée, joindre la liste des accidents recensés dans la base de données ARIA analysée
  - le § 3 précise que les terrains occupés par le site sont à un niveau inférieur à celui des hautes mers, préciser les mesures de prévention d'inondation développées en conséquence
  - la procédure AP/QS/Proc.sécurité chap. 32 précise que des fiches d'évaluation des risques sont rédigées par unité de travail et atelier et que l'ensemble de l'établissement est couvert par 18 secteurs. Joindre la fiche d'analyse des risques de chaque secteur si les risques traités sont des risques d'accidents majeurs
  - la liste des éléments importants pour la sûreté établie en application de l'arrêté ministériel du 10/05/1993 fixant les règles parasismiques applicable aux installations classées ainsi que le comportement de ces équipements en cas de séisme doivent être joints à l'étude de dangers ou indiquer explicitement, le cas échéant, que cette liste se limite à la réserve d'eau sprinklage
  - les rapports visant à statuer sur la conformité des installations aux dispositions de l'arrêté ministériel du 10/05/1993 sont à joindre en langue française dans l'étude de dangers
  - l'exploitant doit statuer sur la mise en œuvre des mesures identifiées notamment dans l'étude foudre jointe en annexes 7.1 et 7.2 et statuer sur la conformité de ses installations à l'arrêté ministériel du 28/01/1993
  - explosion de poussières : préciser si toutes les matières actives en poudre sont susceptibles d'être à l'origine de ces scénarios et les ordres de grandeur associés des Energies Minimales d'Inflammation
  - En application de l'arrêté ministériel du 31/03/1980, l'exploitant doit définir les zones où des atmosphères explosives peuvent apparaître, le matériel électrique doit être choisi en conséquence.
  - § 3.2 : préciser si des détecteurs d'atmosphère explosive ont été implantés dans les lieux où des solvants sont présents, dans le cas contraire, justifier l'absence de valeur ajoutée en terme de sécurité de cette détection (tension de vapeur des produits ?)

préciser la nature des actions préventives et curatives à une contamination de l'environnement suite à un épandage de poussière annoncées au §3.2.1 a) de la partie 4

- page 104 : préciser à quel pourcentage de létalité correspondant la concentration létale affichée
  - pour l'effet toxique, les seuils reconnus par l'administration :
    - pour l'acide chlorhydrique et l'acide cyanidrique sont disponibles sur le site internet de l'INERIS <http://www.ineris.fr> dans la rubrique seuils de toxicité aigüe
    - pour les substances CO, NO2 et SO2, se référer aux fiches éditée par le Minsitère de l'Ecologie et du Développement durable jointes au présent document
- les distances d'effets des scénarios toxiques sont à calculer en fonction de ces seuils.
- la page 145 de l'annexe 7.5 n'est pas lisible dans sa totalité (partie gauche de la page)

□ Eléments Importants pour la sécurité

- L'étude de dangers doit comprendre la liste à jour des EIPS et le principe de leur gestion.

□ Conséquences des scénarios d'accident étudiés

- joindre pour chaque scénario d'accident étudié une annexe graphique faisant apparaître les effets létaux, les blessures irréversibles et les effets dominos potentiels
- la figure 5 du chapitre 1 fait apparaître des produits de décomposition thermique multiples. L'estimations des conséquence du scénario incendie doit porter sur l'ensemble des produits de décomposition identifiés et doit statuer sur les entraînements physiques potentiels de substances toxiques pour l'homme et pour l'environnement dans les gaz de combustion.
- le modèle SPILLS dont le descriptif figure en annexe 7.5 est donné comme modèle pour la simulation de la dispersion d'une nappe liquide ; il ne semble pas adapté à la simulation de la dispersion des gaz de combustion d'un incendie de phytosanitaire

□ Scénarios d'accidents complémentaires à étudier (criticité, mesures compensatoires, dimensionnement des conséquences,...) ou dont l'impossibilité physique d'occurrence est à démontrer

- incendie sur le local de stockage de produits finis solvantés
- incendie généralisé ne tenant compte que des mesures de protection passive sur le magasin matières premières (effets thermiques, entraînement de produits présentant un caractère dangereux pour l'homme ou pour l'environnement, produits de dégradations de la combustion des matières premières ou des produits finis)
  - incendie dans le bâtiment fondoir
  - incendie sur stockage de liquides inflammables en fûts
  - explosion de poussière dans le local transfert des poudres et au niveau 10M des ateliers de formulation
  - feu de cuvettes des liquides inflammables (pour chacune des cuvettes)
  - explosion des réservoirs à toit fixe/des cuves de liquides inflammables, des fûts de liquides inflammables
  - explosion au niveau de l'enfûtage
  - boil over sur réservoir de liquides inflammables susceptibles de générer ce scénario
  - dispersion de produits en poudre suite à rupture des filtres de ventilation ou suite à épandage sur le sol au déchargement
  - explosion lors de l'introduction de matière active en poudre dans les cuves de formulation (défaillance de l'inertage)
  - rupture guillotine de la canalisation d'arrivée du gaz naturel
  - explosion au niveau de la chaufferie
  - défaut d'extraction au niveau des ateliers de formulation
  - défaut d'extraction au niveau des ateliers de conditionnement



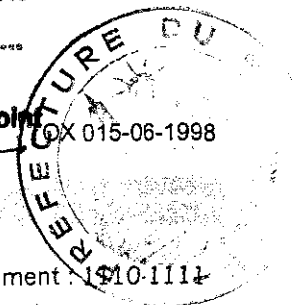
- analyse des effets dominos
  - les potentialités d'effets dominos sont à étudier pour tous les scénarios d'accident susceptibles d'intervenir sur le site
- moyens de secours
  - les besoins en eau et en émulseurs doivent être calculés pour chaque scénario développé dans l'étude de dangers
  - le volume d'eaux incendie à confiner sera à calculer en conséquence et non par rapport au débit des moyens de protection actuels
  - préciser par ailleurs le mode de dimensionnement des moyens de lutte extérieur affiché p 108
  - préciser la méthodologie ou les références ayant servi au dimensionnement du réseau de sprinklage en fonction des différentes parties du site
  - joindre à l'étude de dangers un plan de situation des moyens de secours (Poteaux incendie, RIA, ...)
- conclusion
  - compléter la conclusion en précisant explicitement, le cas échéant, que la mise à jour de l'étude de dangers n'a pas conduit à identifier d'axe d'amélioration de la sécurité du site

VU pour être annexé à mon arrêté  
en date du 29 OCT. 2003

Pour le Préfet  
Le Secrétaire Général Adjoint

Christophe MARX

Rubriques de classement : 1510-1114



# FICHE TECHNIQUE TOXICITE DU DIOXYDE D'AZOTE

n°CAS : 10102-44-0 (NO<sub>2</sub>) ou 10102-72-6 (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)  
n°INDEX : 007-002-00-0

## GENERALITES

Le dioxyde d'azote est principalement utilisé pour la réalisation de mélanges étalons au contrôle de la pollution atmosphérique et des gaz de combustion.

Le dioxyde d'azote est également utilisé comme agent de nitration, agent d'oxydation et agent comburant notamment dans les combustibles pour fusées.

0-0-0-0

## SYNONYMES

peroxyde d'azote, tetraoxyde de diazote

0-0-0-0

## PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

- état physique : liquide très volatil jaune brun ou un gaz rouge brun
- odeur : très irritante (0,2 ppm)
- masse molaire : 46 g/mol (NO<sub>2</sub>), 92,01 (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)
- masse volumique : 1448 mg/m<sup>3</sup>
- densité vapeur : 1,58 (NO<sub>2</sub>)
- pression vapeur : 96 kPa (à 20°C)
- solubilité dans l'eau : soluble
- point d'ébullition : 21,15°C à Patm

Le peroxyde d'azote ne se présente pas comme une espèce moléculaire pure. A des températures inférieures à -11°C, il est polymérisé en dimère N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ; au fur et à mesure que la température augmente, le dimère se dissocie en monomère NO<sub>2</sub>. A 158°C (le gaz est uniquement constitué de monomère).

## CRITERES DE TOXICITE PAR INHALATION EN AMBIANCE DE TRAVAIL

- VLE : 3 ppm soit 6 mg/m<sup>3</sup>

0-0-0-0

## CRITERES DE TOXICITE AIGUE PAR INHALATION DANS L'ENVIRONNEMENT

Compte tenu du nombre de données portées à notre connaissance, les études de dangers les plus récentes retiennent les courbes jointes ; les valeurs du tableau 1 pourront être retenues.

0-0-0-0

## REMARQUES

Les oxydes d'azote regroupent le monoxyde d'azote (NO) et le peroxyde d'azote (NO<sub>2</sub>). Ils peuvent donner naissance à de l'acide nitreux ou nitrique en présence d'eau dans les poumons et être ainsi responsables d'un oedème pulmonaire. Le dioxyde d'azote est le plus dangereux d'entre eux.

Tableau 1

temps (mn)	10	20	30	60	120
Effets létaux S.E.L.	courbes RhônePoulenc/SEI (1990)				
	120 ppm	100 ppm	95 ppm	80 ppm	70 ppm
Effets irréversibles S.E.I.	courbes RhônePoulenc/SEI (1990)				
	50 ppm	50 ppm	50 ppm	25 ppm	13 ppm
Odeur	valeur tirée des fiches INRS				
	0,2 ppm				

Tableau récapitulatif des effets du dioxyde d'azote sur l'homme

20-50 ppm	irritant
60 ppm	dangereux pour 2 - 3 heures
90 ppm	oedème pulmonaire après 30 minutes
250 ppm	mortel en quelques minutes

## EFFETS SUR LA SANTE

Les oxydes d'azote sont désignés sous le vocable de NOx. Dans l'atmosphère sont principalement concernés le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> et le monoxyde d'azote NO. Le dioxyde d'azote sert d'indicateur pour la qualité de l'air et joue un rôle critique dans la formation d'ozone.

De nombreux travaux expérimentaux sur différentes espèces animales ont été publiés sur la toxicité du dioxyde d'azote. Il a été ainsi montré que le dioxyde d'azote agit à la fois par la formation d'acide nitrique et nitreux, mais surtout par ses propriétés oxydantes, entraînant la peroxydation des lipides du surfactant et des membranes cellulaires et induisant la libération de radicaux libres très puissants. La fixation du monoxyde d'azote sur le fer de l'hème a été proposée comme biomarqueur de l'exposition au dioxyde d'azote.

Au cours des vingt dernières années, de nombreuses études ont été réalisées chez des sujets volontaires soit normaux, soit asthmatiques et plus rarement bronchitiques chroniques obstructifs :

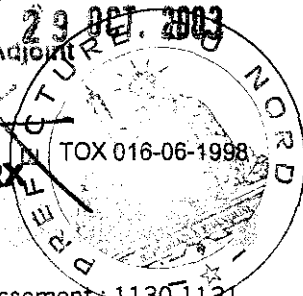
- *cas de sujets sains* : les réponses sont très variables d'une étude à l'autre. Ainsi, deux études ont rapporté une augmentation significative des résistances bronchiques après inhalation de concentration de dioxyde d'azote allant de 1880 µg/m<sup>3</sup> à 9400 µg/m<sup>3</sup>. Par contre, d'autres expérimentateurs n'ont pas constaté d'effets du dioxyde d'azote sur la fonction respiratoire même à des concentrations élevées (7520 µg/m<sup>3</sup> et pendant une longue durée (75 minutes) ;
- *cas des volontaires asthmatiques* : la plupart des études n'ont détecté une hyper-réactivité bronchique pour des concentrations de dioxyde d'azote supérieures à 380 µg/m<sup>3</sup> ;
- *cas des sujets bronchitiques chroniques obstructifs* : une étude a montré une baisse des paramètres fonctionnels respiratoires de ces sujets après un exercice d'une heure dans une chambre où il y avait une concentration de 564 µg/m<sup>3</sup> de dioxyde d'azote. Par contre, une autre étude a récemment trouvé que de tels patients étaient peu sensibles à l'inhalation du dioxyde d'azote à des concentrations de l'ordre de 550 à 600 µg/m<sup>3</sup>.

Les informations ainsi obtenues à partir des études humaines contrôlées indiquent une relative résistance de l'appareil respiratoire au dioxyde d'azote seul, pour des concentrations faibles. Néanmoins, les résultats sont actuellement encore trop limités pour pouvoir être utilisés pour l'établissement de valeurs guides.

Concernant les études épidémiologiques, les résultats sont ambigus. Dans les études sur une exposition individuelle à long terme au dioxyde d'azote, en milieu intérieur, les liens avec les symptômes et maladies respiratoires semblent bien établies chez les enfants âgés de 2 à 12 ans, même si certaines études considérées individuellement n'atteignent pas le degré de signification statistique. Il semblerait qu'il y ait une différence de susceptibilité entre les filles et les garçons par des altérations du système immunitaire respiratoire mises en évidence dans les études toxicologiques et expérimentales. Chez les adultes et les nourrissons sains, les liens observés entre exposition au dioxyde d'azote et les symptômes et maladies respiratoires sont inconsistants.

Les teneurs de dioxyde d'azote en milieu intérieur varient entre 30 et 90 µg/m<sup>3</sup> pour les niveaux moyens, les pics de courte durée à la cuisine pouvant dépasser 1000 µg/m<sup>3</sup>. Les études épidémiologiques montrent une augmentation du risque de maladies respiratoires chez l'enfant de l'ordre de 20% pour une augmentation de 30 µg/m<sup>3</sup> en moyenne sur 2 semaines des niveaux de dioxyde d'azote en milieu intérieur. Il n'est cependant pas possible de distinguer quel type d'exposition est responsable des effets observés, ni de discerner clairement les contributions respectives des teneurs intérieures et extérieures du dioxyde d'azote.

Pour ce qui est de l'exposition ambiante extérieure, les résultats concernant les symptômes chez les jeunes semblent concordants ; chez les adultes, ils sont inconsistants. Les niveaux du dioxyde d'azote enregistrés varient en moyenne journalière entre 10 et 70 µg/m<sup>3</sup>, avec des valeurs maximales horaires pouvant atteindre quelques centaines de µg/m<sup>3</sup>. Globalement, les études écologiques mettent en évidence des liens entre une augmentation des niveaux du dioxyde d'azote et les admissions hospitalières pour exacerbation de problèmes respiratoires chroniques dont l'asthme mais la quantification des effets propres au dioxyde d'azote est difficile du fait principalement de la présence dans l'air d'autres polluants avec lesquels le dioxyde d'azote est corrélé. Pour ce qui est de la mortalité, les études ne sont pas concordantes et une extrême prudence est nécessaire dans l'interprétation des résultats reliant positivement le dioxyde d'azote en ambiance extérieure et mortalité.



# FICHE TECHNIQUE

## TOXICITE DU MONOXYDE DE CARBONE

Christophe MARX

n°CAS : 630-08-0  
 n°INDEX : 006-001-00-2

Rubriques de classement : 1130-1131

### GENERALITES

Le monoxyde de carbone est utilisé :

- comme combustible
- en métallurgie comme agent réducteur
- dans l'industrie chimique pour la synthèse de nombreux composés

Le monoxyde de carbone peut se dégager dans de nombreuses opérations industrielles (fabrication du carbure de calcium et des métaux carbonylés, installation de combustion), au niveau de l'emploi d'explosifs, dans l'utilisation d'appareils de chauffage. Enfin, le monoxyde de carbone est également un polluant fréquent de l'atmosphère des grandes villes.

0-0-0-0

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

- état physique : gaz
- odeur : inodore
- masse molaire : 28,01 g/mol
- masse volumique : 814 kg/m<sup>3</sup> à 20°C
- densité vapeur : 0,968
- pression vapeur : 34 kPa (à -200°C)
- solubilité dans l'eau : peu soluble (2,3 ml dans 100 ml d'eau à 20°C)
- solubilité dans les solvants : assez soluble (acétate d'éthyle, éthanol, acide acétique)
- point d'ébullition : -191°C à Patm
- point de fusion : -207°C à Patm
- point critique : -140°C à 3498 kPa

- température d'auto-inflammation : 609 à 700°C
- limite : 12,5 - 74%

0-0-0-0

### CRITERES DE TOXICITE PAR INHALATION EN AMBIANCE DE TRAVAIL

- VME : 50 ppm soit 55 mg/m<sup>3</sup>

0-0-0-0

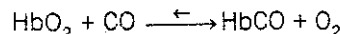
### CRITERES DE TOXICITE AIGUË PAR INHALATION DANS L'ENVIRONNEMENT

Compte tenu du nombre de données portées à notre connaissance, les études de dangers les plus récentes retiennent les courbes jointes ; les valeurs du tableau 1 pourront être retenues.

0-0-0-0

### REMARQUES

La toxicité du monoxyde de carbone est due à l'affinité très forte du monoxyde de carbone pour l'hémoglobine selon la réaction :



Cette réaction bien que réversible est cependant 200-250 fois plus importante dans le sens de la formation de carboxyhémoglobine (HbCO). Pour des taux relativement faibles de CO, il en résulte donc une impossibilité pour l'hémoglobine de remplir sa fonction de transport de l'oxygène dans les tissus organiques.

Tableau 1

temps (mn)	10	20	30	60	120
Effets létaux S.E.L.	courbes RhônePoulenc/SEI (1990)				
	7 000 ppm	5 000 ppm	4 200 ppm	3 200 ppm	2 300 ppm
Effets irréversibles S.E.I.	courbes RhônePoulenc/SEI (1990)				
	2 600 ppm	1 800 ppm	1 500 ppm	800 ppm	400 ppm
Odeur	valeur tirée des fiches INRS				
	100 000 ppm				

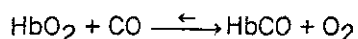
Tableau récapitulatif des effets du monoxyde de carbone sur l'homme

concentration en CO (ppm)	durée	%HbCO par rapport à à l'hémoglobine dans le sang	symptômes
50	8 heures	10	néant
200	2 heures	20	légers - diminution significative de la perception visuelle, de la dextérité, des facultés d'apprentissage, etc.
1 000	1 heure	40	graves (syncopes)
5 000	quelques minutes	50	très graves
10 000	1 minute	85-90	mort rapide

## EFFETS SUR LA SANTE

La voie pulmonaire constitue la seule voie de pénétration de ce polluant dans l'organisme. Le monoxyde de carbone se combine fortement avec l'hémoglobine pour former la carboxyhémoglobine qui est considérée comme un biomarqueur spécifique d'une exposition et d'effet du monoxyde de carbone.

La toxicité du monoxyde de carbone est due à l'affinité très forte du monoxyde de carbone pour l'hémoglobine selon la réaction :



Cette réaction bien que réversible est cependant 200-250 fois plus importante dans le sens de la formation de carboxyhémoglobine (HbCO). Pour des taux relativement faibles de CO, il en résulte donc une impossibilité pour l'hémoglobine de remplir sa fonction de transport de l'oxygène dans les tissus organiques.

Les effets aigus de l'intoxication par le monoxyde de carbone sont bien connus et les signes apparaissent pour un sujet sain à partir de 20 à 30% de carboxyhémoglobine. Le décès survient pour une teneur d'environ 66% de carboxyhémoglobine dans le sang.

La nocivité du monoxyde de carbone s'exprime aussi à des doses plus faibles et pour des durées d'exposition plus ou moins longues, notamment au travers de sources fixes ou mobiles de combustion. Les signes d'appel sont le plus souvent banals (céphalées, vertiges, etc.).

Il a été observé qu'un risque cardio-vasculaire peut apparaître à plus ou moins longue échéance. Les études conduites afin d'évaluer l'effet sur le myocarde de l'exposition répétée à de faibles doses de monoxyde de carbone montre que ce gaz favorise le développement d'une ischémie myocardique à l'effort chez les sujets ayant une coronaropathie préexistante sans favoriser l'apparition de troubles du rythme. Ces observations pourraient expliquer que des études épidémiologiques dont une récente (hospitalisation de sujets de plus de 64 ans pour insuffisance cardiaque par congestion avec diverses données météorologiques et de pollution atmosphérique) aient pu mettre en évidence que l'association {effets cardio-vasculaires, teneur en monoxyde de carbone} est indépendante de la saison, de la température et des autres indicateurs gazeux majeurs de la pollution atmosphérique. Toutefois, bien que cette étude attire l'attention de l'aggravation du risque cardiaque en présence de monoxyde de carbone, il reste à voir dans quelle mesure les faibles risques relatifs observés sont attribuables au seul monoxyde de carbone ou à la pollution atmosphérique urbaine dans son ensemble.

Dans l'objectif de protéger des effets cardio-vasculaires les personnes âgées et les adultes atteints de maladie coronarienne et non fumeurs ainsi que pour prévenir les effets hypoxiques sur le fœtus de femmes enceintes ne fumant pas, un niveau de carboxyhémoglobine de 2,5% ne devrait pas être dépassé. Ce niveau est en équilibre avec une teneur ambiante de 12 ppm environ ; il est atteint en deux heures par un homme marchant exposé à 30 ppm de monoxyde de carbone.

# FICHE TECHNIQUE

## TOXICITE DU DIOXYDE DE SOUFRE

n°CAS : 7446-09-5  
n°INDEX : 016-011-00-9

Rubriques de classement : 1130-1131

### GENERALITES

Le dioxyde de soufre a de nombreuses applications industrielles, notamment :

- fabrication de l'acide sulfurique
- agent de réduction (sucrieries, féculeries, tanneries, etc.)
- agent antiparasitaire et antiseptique dans l'industrie alimentaire
- raffinage de pétrole

Le dioxyde de soufre est un gaz en partie responsable de la pollution atmosphérique des grandes agglomérations industrielles.

0-0-0-0

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

- état physique : gaz
- odeur : piquante, très irritante (1,1 ppm)
- masse molaire : 64,06 g/mol
- densité vapeur : 2,26
- pression vapeur : 225 kPa (à 10°C)
- solubilité dans l'eau : très soluble (11,3 g pour 100 g d'eau à 20°C)
- solubilité dans les solvants : très soluble (alcools, acide acétique, acide sulfurique, éther éthylique, acétone, toluène, etc.)
- point d'ébullition : -10°C à Patm
- point de fusion : -72 à -75,5°C à Patm

### CRITERES DE TOXICITE PAR INHALATION EN AMBIANCE DE TRAVAIL

- VME : 2 ppm soit 5 mg/m<sup>3</sup>
- VLE : 5 ppm soit 10 mg/m<sup>3</sup>

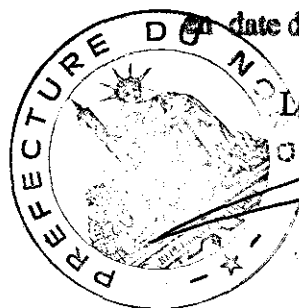
0-0-0-0

### CRITERES DE TOXICITE AIGUË PAR INHALATION DANS L'ENVIRONNEMENT

Compte tenu du nombre de données portées à notre connaissance, les études de dangers les plus récentes retiennent les courbes jointes ; les valeurs du tableau 1 pourront être retenues.

VU pour être annexé à mon arrêté

en date du **29 OCT. 2003**



Le secrétaire

Christophe

Tableau 1

temps (mn)	10	20	30	60	120
Effets létaux	courbes RhônePoulenc/SEI (1990)				
S.E.I.	1 300 ppm	750 ppm	650 ppm	500 ppm	380 ppm
Effets irréversibles	courbes RhônePoulenc/SEI (1990)				
S.E.I.	150 ppm	120 ppm	100 ppm	75 ppm	55 ppm
Odeur	valeur tirée des fiches INRS				
	1,1 ppm				

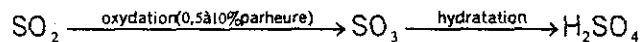
Tableau récapitulatif des effets du dioxyde de soufre sur l'homme

10 ppm	irritant
150 ppm	irritation oculaire et affecte les membranes nasales
500 ppm	dangereuses en cas d'exposition de 30 à 60 minutes
1000 - 2000 ppm	mortel en quelques minutes

## EFFETS SUR LA SANTE

Le dioxyde de soufre est un gaz qui interagit avec des substances superficielles des particules atmosphériques en suspension.

L'aérosol acide intègre des acides forts (acide sulfurique, acide nitrique, acide chlorhydrique) et les sels correspondants présents sous forme particulaire. L'acide sulfurique est un polluant primaire d'origine industrielle et surtout un polluant secondaire issu des combustions et plus particulièrement du dioxyde de soufre.



L'évaluation des effets toxiques du dioxyde de soufre est fondée sur l'approche expérimentale, clinique et épidémiologique. On peut considérer les conséquences d'expositions très courtes (inférieures à 24 heures) à des concentrations élevées (de l'ordre du  $\text{mg}/\text{m}^3$  ou plus) et d'expositions quotidiennes et répétées à des concentrations beaucoup plus faibles (quelques dizaines de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sur 24 heures) avec leurs conséquences à court ou long terme.

L'exposition à  $1 \text{ mg}/\text{m}^3$  ou plus de dioxyde de soufre pendant quelques minutes se manifeste chez l'homme par une diminution de la fonction respiratoire, un accroissement de la résistance des voies aériennes, la bronchio-constriction et l'apparition de symptômes tels que la toux et les sifflements. La sensibilité individuelle est variable mais l'asthmatique est particulièrement sensible.

Les données permettant de définir les effets à court ou long terme d'expositions continues à concentrations faibles résultent d'observations épidémiologiques qui mettent en cause des expositions complexes où le dioxyde de soufre n'est qu'un des composés et un des indicateurs de pollution parmi tant d'autres. Sa responsabilité directe quand des effets sont observés reste discutable.

L'inhalation des sulfates et de l'aérosol acide dépend de la taille des particules concernées et de l'hygrométrie. L'exposition humaine contrôlée aiguë à court terme affecte peu l'adulte normal. Des concentrations d'acide sulfurique de l'ordre de  $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$  peuvent induire une diminution de la fonction respiratoire, un accroissement de la fréquence respiratoire et de l'effet bronchio-constricteur du carbacol. Toutefois, il a été observé que l'asthmatique est plus sensible aux aérosols acides.

A plus long terme, on dispose d'observations ou d'enquêtes épidémiologiques qui se réfèrent plus ou moins spécifiquement à l'aérosol acide. De nombreux cas de bronchite chronique ont été rapportés dans les années 60 dans l'environnement d'une usine de fabrication de dioxyde de titane émettant du trioxyde de soufre qui conduisait à des teneurs en acide sulfurique 10 à 100 fois supérieures dans des conditions défavorables. Pour l'heure, il semblerait que l'aérosol acide pourrait être un des responsables de la bronchite chronique au delà de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; cependant des études sont encore nécessaires.