

anses

agence nationale de sécurité sanitaire  
alimentation, environnement, travail



*Connaître, évaluer, protéger*

# Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

## L'acide acétique

Avis de l'Anses  
Rapport d'expertise collective

Janvier 2019 - Édition scientifique



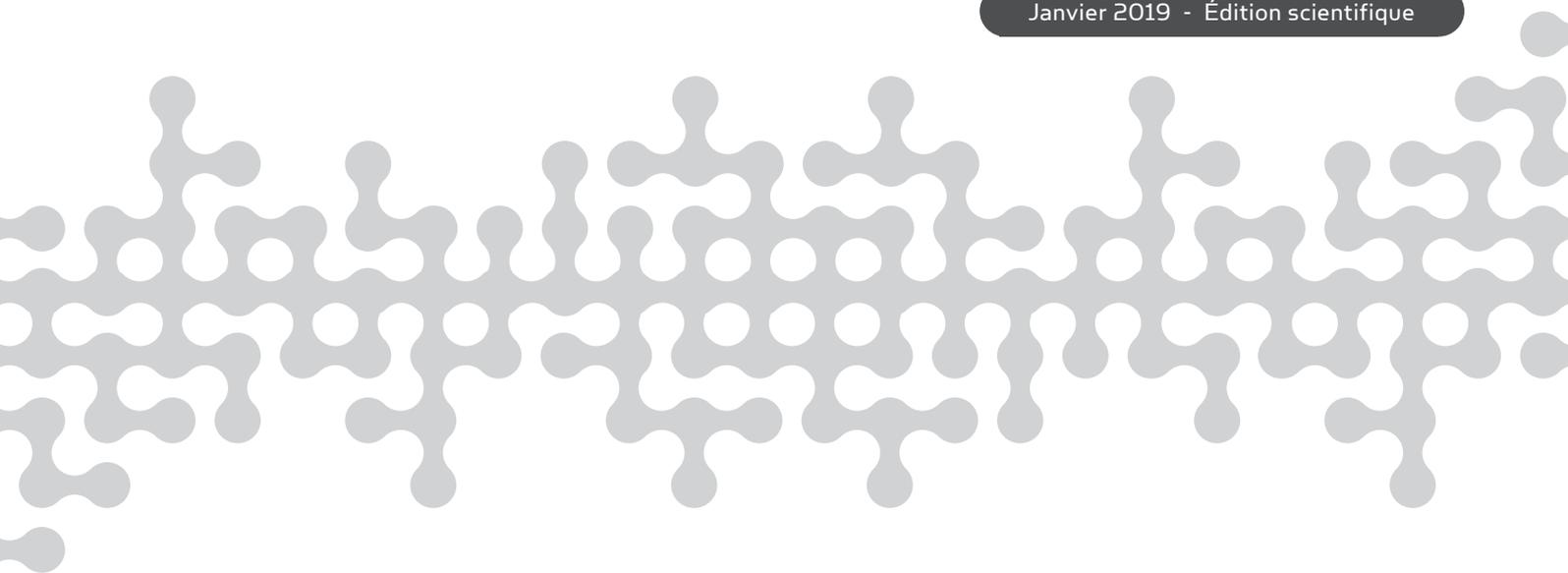


# Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

## L'acide acétique

Avis de l'Anses  
Rapport d'expertise collective

Janvier 2019 - Édition scientifique





Le Directeur général

Maisons-Alfort, le 7 janvier 2019

## **AVIS** **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,** **de l'environnement et du travail**

**relatif à la proposition de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel**

**Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour**

la n-butylamine (CAS n°109-73-9)  
la méthylamine (CAS n°74-89-5)  
la triméthylamine (CAS n°75-50-3)  
l'acide acétique (CAS n°64-19-7)  
l'anhydride acétique (CAS n°108-24-7)  
l'hydroxyde de potassium (CAS n°1310-58-3)  
le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP) (CAS n°1338-23-4)  
le chlorure de cyanogène (CAS n°506-77-4)  
le trifluorure de bore (CAS n°7637-07-2)  
le trifluorure de chlore (CAS n°7790-91-2)  
le chlore (CAS n° 7782-50-5)

---

*L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.*

*L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.*

*Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.*

*Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).*

*Ses avis sont publiés sur son site internet.*

---

Dans un rapport de l'Anses, publié en 2010 il était recommandé d'étudier plusieurs substances disposant, en France, d'une valeur limite court terme sans valeur moyenne d'exposition (VME) pour proposer des valeurs sanitaires issues de la littérature scientifique la plus récente<sup>1</sup>. Suite à ces recommandations, et en cohérence avec sa mission pérenne d'élaboration de valeurs de référence sanitaire en santé-travail, l'Anses s'est autosaisie et a mené les évaluations relatives à la n-butylamine, la méthylamine, la triméthylamine, l'acide acétique, l'anhydride acétique, l'hydroxyde de potassium, le peroxyde de méthyléthylcétone, le chlorure de cyanogène, le trifluorure de bore, le trifluorure de chlore et le chlore.

---

<sup>1</sup> Anses. (2010). Recommandation en vue de limiter l'importance et du nombre de pics d'exposition dans une journée (partie 2). (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, France), Fr. 36 p.

## 1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

- La n-butylamine

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de  $15 \text{ mg.m}^{-3}$  (soit 5 ppm) (circulaire<sup>2</sup> de 1982).

- La méthylamine

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de  $12 \text{ mg.m}^{-3}$  (soit 10 ppm) (circulaire<sup>2</sup> de 1982).

- La triméthylamine

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de  $25 \text{ mg.m}^{-3}$  (soit 10 ppm) (circulaire<sup>2</sup> de 1982).

Le comité scientifique européen chargé de mener l'expertise en matière de limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques (SCOEL) a recommandé en février 2017 une VLEP sur 8 heures de 2 ppm ( $4,9 \text{ mg.m}^{-3}$ ), une valeur sur 15 minutes de 5 ppm ( $12,5 \text{ mg.m}^{-3}$ ) sans attribution de mention « peau » ni « bruit »<sup>3</sup>.

- L'acide acétique

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de  $25 \text{ mg.m}^{-3}$  (soit 10 ppm) (circulaire<sup>2</sup> de 1982). Il est à noter qu'au niveau européen, une valeur limite d'exposition professionnelle indicative de  $25 \text{ mg.m}^{-3}$  (soit 10 ppm) sur 8 heures a été fixée par la directive 2017/164/UE.

Dans un rapport de 2012<sup>4</sup>, le SCOEL retient l'irritation de la peau et des muqueuses comme effet critique. Il indique qu'il existe une bonne relation dose-réponse pour l'irritation sensorielle chez l'Homme (études sur volontaires) pouvant être utilisée pour recommander des VLEP.

Il estime que des effets irritants subjectifs mineurs ont été rapportés dans deux études sur volontaires exposés à 10 ppm (Ernstgard et al. 2006 et HVBG 2007, citées dans SCOEL, 2012), lesquels n'ont pas été retrouvés dans une autre étude par Van Thriel et al. (2008). L'étude de Van Thriel et al. de 2008 (citée dans SCOEL, 2012) est publiée dans une revue allemande non référencée par les bases de données scientifiques (Pubmed et Scopus par exemple).

Le SCOEL conclut qu'aucune des deux études n'a montré de modifications physiologiques liées à l'irritation à 10 ppm et propose, de ce fait, une VLEP-8h de 10 ppm ( $25 \text{ mg.m}^{-3}$ ) et une VLCT de 20 ppm ( $50 \text{ mg.m}^{-3}$ ) sur la base d'un seuil identifié pour la latéralisation à 40 ppm à partir de l'étude de Van Thriel.

- L'anhydride acétique

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de  $20 \text{ mg.m}^{-3}$  (soit 5 ppm) (circulaire<sup>5</sup> de 1985).

---

<sup>2</sup> circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail.

<sup>3</sup> SCOEL/REC/179 Trimethylamine (February 2017), Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits. European Commission. 30p

<sup>4</sup> SCOEL/SUM/98 Acetic acid (June 2012), Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits. for acetic acid. European Commission. 12p

<sup>5</sup> circulaire du 5 mars 1985 complétant et modifiant l'annexe de la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail

- L'hydroxyde de potassium

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 2 mg.m<sup>-3</sup> (circulaire<sup>6</sup> de 1987).

- Le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 1,5 mg.m<sup>-3</sup> (soit 0,2 ppm) (circulaire<sup>6</sup> de 1987).

- Le chlorure de cyanogène

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 0,6 mg.m<sup>-3</sup> (soit 0,3 ppm) (circulaire<sup>6</sup> de 1987).

- Le trifluorure de bore

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 3 mg.m<sup>-3</sup> (soit 1 ppm) (circulaire<sup>6</sup> de 1987).

- Le trifluorure de chlore

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 0,4 mg.m<sup>-3</sup> (circulaire<sup>7</sup> de 1983).

- Le chlore

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme contraignante sur 15 minutes de 1,5 mg.m<sup>-3</sup> (0,5 ppm) (décret<sup>8</sup> de 2007).

Le comité scientifique européen chargé de mener l'expertise en matière de limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques (SCOEL) a recommandé en décembre 1998 une valeur limite court terme sur 15 min de 0,5 ppm (1,5 mg.m<sup>-3</sup>) sans attribuer de mention « peau »<sup>9</sup>.

## 2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

Les expertises collectives relèvent du domaine de compétences du comité d'experts spécialisés (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (CES VLEP) et, depuis septembre 2017, du comité d'experts spécialisés « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR). L'Anses a confié les travaux d'expertise aux groupes de travail « effets sanitaires », « métrologie », à des rapporteurs et à des agents de l'Anses. Les travaux ont été présentés aux CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques.

<sup>6</sup> circulaire du 13 mai 1987 complétant l'annexe de la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail

<sup>7</sup> circulaire du 1<sup>er</sup> décembre 1983 complétant l'annexe de la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail

<sup>8</sup> Décret n° 2007-1539 du 26 octobre 2007 fixant des valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes pour certains agents chimiques et modifiant le code du travail

<sup>9</sup> SCOEL/SUM/76 (December 1998), Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for chlorine. European Commission. 6p

Le présent avis se fonde pour les aspects scientifiques sur les rapports intitulés :

- Concernant la **n-butylamine** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour la n-butylamine (CAS n°109-73-9) (mars 2016) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 03/06/2015 au 03/08/2015. La liste des personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VLEP (mandat 2014-2017) qui a adopté cette version finalisée le 7 mars 2016.
- Concernant la **méthylamine** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour la méthylamine (CAS n°74-89-5) (mars 2016) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 12/06/2015 au 12/08/2015. La liste des personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VLEP (mandat 2014-2017) qui a adopté cette version finalisée le 7 mars 2016.
- Concernant la **triméthylamine** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour la triméthylamine (CAS n°75-50-3) (décembre 2015) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 21/05/2015 au 21/07/2015. La liste des personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VLEP (mandat 2014-2017) qui a adopté cette version finalisée le 15 décembre 2015.
- Concernant l'**acide acétique** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour l'acide acétique (CAS n°64-19-7) (octobre 2014) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 30/06/2014 au 02/09/2014. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VLEP (mandat 2014-2017) a adopté cette version finalisée le 14 octobre 2014.
- Concernant l'**anhydride acétique** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour l'anhydride acétique (CAS n° 108-24-7) (octobre 2017) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 30/06/2017 au 30/08/2017. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VSR a adopté cette version finalisée le 17 octobre 2017.
- Concernant l'**hydroxyde de potassium** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour l'hydroxyde de potassium (CAS n°1310-58-3) (mars 2015) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 01/10/2014 au 01/12/2014. La liste des personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VLEP (mandat 2014-2017) qui a adopté cette version finalisée le 9 mars 2015.
- Concernant le **peroxyde de méthyléthylcétone** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des

effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le peroxyde de méthyléthylcétone (CAS n°1338-23-4) (mai 2016) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 21/05/2015 au 21/07/2015. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VLEP (mandat 2014 - 2017) a adopté cette version finalisée le 09 mai 2016.

- Concernant le **chlorure de cyanogène** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le chlorure de cyanogène (CAS n°506-77-4) (mai 2017) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 19/01/2017 au 19/03/2017. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VLEP (mandat 2014 - 2017) a adopté cette version finalisée le 15 mai 2017.
- Concernant le **trifluorure de bore** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le trifluorure de bore (CAS n°7637-07-2) (mars 2018) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 22/09/2017 au 22 /11/2017. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 8 mars 2018.
- Concernant le **trifluorure de chlore** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le trifluorure de chlore (CAS n°7790-91-2) (mars 2018) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 10/11/2017 au 10 /01/2018. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 8 mars 2018.
- Concernant le **chlore** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le chlore (CAS n°7782-50-5) (juin 2018) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 30/01/2018 au 30/03/2018. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VSR a adopté cette version finalisée le 21 juin 2018.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'Anses ([www.anses.fr](http://www.anses.fr)).

### **3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES**

#### **■ Éléments de proposition pour fixer des VLEP**

Pour chaque substance objet du présent avis, les tableaux n°1, 2 et 3 reprennent de façon synthétique les recommandations des CES en matière de VLEP, élaborées conformément au guide méthodologique<sup>10</sup>, à savoir :

- les VLEP recommandées sur une durée de 8 heures (VLEP-8h) ; il s'agit de la limite de la moyenne, pondérée en fonction du temps, de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur au cours d'un poste de travail 8 heures. Dans l'état actuel des connaissances scientifiques (en toxicologie, médecine, épidémiologie), la VLEP-8h est censée protéger d'effets sur la santé, à moyen et long termes, les travailleurs exposés à l'agent chimique considéré régulièrement et ce, pendant la durée d'une vie de travail ;
- les VLEP recommandées sur une durée de 15 minutes (VLCT-15 min) ; il s'agit de la limite de la moyenne, pondérée en fonction du temps, de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur sur une période de référence de 15 minutes pendant le pic d'exposition quelle que soit sa durée. Elle vise à protéger les travailleurs des effets néfastes sur la santé (effets toxiques immédiats ou à court terme, tels que des phénomènes d'irritation), dus à des pics d'exposition ;
- les valeurs plafond ; il s'agit de la limite de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur qui ne doit être dépassée à aucun moment de la période de travail. Cette valeur est appliquée aux substances reconnues comme irritant fort ou corrosif ou pouvant causer un effet grave potentiellement irréversible, à très court terme. La valeur plafond s'applique aux substances pour lesquelles le profil toxicologique montre qu'une exposition peut entraîner, de façon instantanée, un effet grave et potentiellement irréversible et qui ne peut pas être contrôlé par l'application d'une VLEP-8h ou d'une VLCT-15 min.
- l'attribution éventuelle d'une mention « peau » lorsqu'une pénétration cutanée significative a été identifiée. Cette mention indique la nécessité de prendre en compte la voie d'exposition cutanée dans l'évaluation de l'exposition et, le cas échéant, de mettre en œuvre des mesures de prévention appropriées (telles que le port de gants de protection). En effet, la pénétration cutanée des substances n'est pas prise en compte pour la détermination des niveaux de valeurs limites atmosphériques et peut donc potentiellement entraîner des effets sanitaires indépendamment du respect de ces dernières ;
- l'attribution éventuelle d'une mention « ototoxique » ou d'une mention « bruit »<sup>11</sup> signalant un risque d'atteinte auditive en cas de co-exposition au bruit et à la substance en dessous des limites d'exposition recommandées afin que les préventeurs mettent en place des mesures appropriées (collective, individuelle et médicale).

Les rapports d'expertise collective propres à chaque substance (référéncés en section 2) détaillent le profil toxicologique de la substance, les méthodes de construction des valeurs de référence proposée ainsi que l'évaluation de la pertinence des mentions « peau » et « bruit ».

<sup>10</sup> Pour plus de détails se reporter au [document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel](#). Maisons-Alfort: Anses; 2017. 142 p.

<sup>11</sup> La mention « ototoxique » a été remplacée en 2016 par la mention « bruit » dans la mesure où c'est la dénomination mention « bruit » qui a été retenue au niveau du Scoel et qu'elle a été reprise dans la réglementation française pour le styrène.

- **Tableau n°1 : Tableau de synthèse relatif aux recommandations de VLEP-8h**

Substance	VLEP-8h recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement
<b>Trifluorure de bore</b>	0,2 mg.m <sup>-3</sup> (0.1ppm)	Rusch et al (1986) <sup>12</sup> , nécrose de l'épithélium tubulaire rénal (étude chez le rat)	NOAEL de 6 mg.m <sup>-3</sup>	FA = FA <sub>s</sub> * FA <sub>A</sub> * FA <sub>H</sub> = 3 * 3 * 3 (transposition subchronique à chronique, variabilités interespèces et interindividuelle)

- **Tableau n°2 : Tableau de synthèse relatif aux recommandations de VLCT-15 min et des mentions à attribuer**

Substance	VLCT-15 min recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement	Mention « peau »	Mention « bruit »
<b>n-Butylamine</b>	6 mg.m <sup>-3</sup>	Gamer et al. (2002) <sup>13</sup> , effets irritants sur la muqueuse nasale (hyperplasies de l'épithélium, métaplasies squameuses, inflammations et nécroses) (étude chez des rates gestantes)	LOAEL de 17 ppm (soit 51,8 mg.m <sup>-3</sup> )	FA = FA <sub>L</sub> * FA <sub>H</sub> = 3 * 3 (passage LOAEL à NOAEL et variabilité interindividuelle)	Non	Non

<sup>12</sup> Rusch GM, Hoffman GM, McConnell RF, Rinehart WE. (1986). Inhalation toxicity studies with boron trifluoride. *Toxicol Appl Pharmacol.* 30;83(1):69-78.

<sup>13</sup> Gamer AO, Hellwig J, van Ravenzwaay B. (2002). Developmental toxicity of oral n-butylamine hydrochloride and inhaled n-butylamine in rats. *Food Chem Toxicol*; 40(12): 1833-1842.

**Avis de l'Anses**  
**Saisine n° 2010-SA-0322**

Substance	VLCT-15 min recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement	Mention « peau »	Mention « bruit »
<b>Méthylamine</b>	11 mg.m <sup>-3</sup>	Kinney et al. (1990) <sup>14</sup> , nécrose de la muqueuse respiratoire (étude chez le rat)	NOAEL de 75 ppm (soit 97,1 mg.m <sup>-3</sup> )	FA = FA <sub>D</sub> * FA <sub>H</sub> = 3 * 3 (faiblesse de la base de données et variabilité interindividuelle)	Non	Non
<b>Triméthylamine</b>	7 mg.m <sup>-3</sup>	Kinney et al. (1990) <sup>15</sup> , irritation de la muqueuse nasale (étude chez le rat)	LOAEL de 75 ppm (soit 184,7 mg.m <sup>-3</sup> )	FA = FA <sub>L</sub> * FA <sub>D</sub> * FA <sub>H</sub> = 3 * 3 * 3 (passage LOAEL à NOAEL, faiblesse de la base de données et variabilité interindividuelle)	Non	-*
<b>Acide acétique</b>	20 mg.m <sup>-3</sup>	Erntsgård et al (2006) <sup>16</sup> , irritation des muqueuses et des voies respiratoires supérieures (étude contrôlée chez l'Homme)	NOAEL de 10 ppm	NOAEL <sub>ajusté</sub> de 28 ppm (soit 67,2 mg.m <sup>-3</sup> ) (ajusté sur 15 min selon la loi de Haber <sup>17</sup> )  FA <sub>H</sub> = 3 (variabilité interindividuelle)	Non	-*
<b>Anhydride acétique</b>	20 mg.m <sup>-3</sup>	Irritation des yeux et des voies respiratoires (à partir des données sur l'acide acétique faute de données pour l'anhydride)	VLCT-15 min de 20 mg.m <sup>-3</sup> recommandée pour l'acide acétique	VLCT-15min anhydride acétique = VLCT-15min acide acétique × Manhydride acétique / 2 × Macide acétique	Non	Non

<sup>14</sup> Kinney LA, Valentine R, Chen HC, Everett RM, Kennedy GL. (1990). Inhalation toxicology of methylamine. Inhal Toxicol; 2: 29-39.

<sup>15</sup> Kinney LA, Burgess BA, Chen HC, Kennedy GL Jr. (1990). Inhalation toxicology of trimethylamine. Inhalation toxicology; 2: 41-51.

- \* la triméthylamine, l'acide acétique, l'hydroxyde de sodium n'ont pas fait l'objet d'une évaluation spécifique par le CES quant à la nécessité d'attribuer une mention "bruit"; cependant dans la mesure où les données de la littérature ne mettent pas en évidence d'effet ototoxique pour ces substances, l'attribution de la mention "bruit" ne s'avère *a priori* pas pertinente.

<sup>16</sup> Ernstgård L, Iregren A, Sjögren B, Johanson G. Acute effects of exposure to vapours of acetic acid in humans. Toxicol Lett. 2006 165: 22-30.

<sup>17</sup> adaptée par ten Berge (1986)

**Avis de l'Anses**  
**Saisine n° 2010-SA-0322**

Substance	VLCT-15 min recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement	Mention « peau »	Mention « bruit »
<b>Hydroxyde de potassium</b>	- <sup>18</sup>	substance irritante pour les muqueuses de la voie respiratoire	-	-	Non	-*
<b>Peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)</b>	- <sup>19</sup>	Substance irritante et corrosive pour la peau et les muqueuses	-	-	Non	-
<b>Trifluorure de bore</b>	7 mg.m <sup>-3</sup>	Rusch et al. (2008) <sup>20</sup> , irritation du tractus respiratoire supérieur (étude chez le rat)	NOAEL de 24,6 mg.m <sup>-3</sup> sur 240 min	NOAEL <sub>ajusté</sub> de 62mg.m <sup>-3</sup> (ajusté sur 15 min selon la loi de Ten Berge) FA= FA <sub>A</sub> *FA <sub>H</sub> = 3 * 3 (variabilité interespèces et interindividuelle)	Non faute de données quantitatives	Non
<b>Chlore</b>	1,5 mg.m <sup>-3</sup>	Shusterman et al., (1998) <sup>21</sup> , Irritation des voies aériennes supérieures, (augmentation de la résistance des voies nasales, congestion nasale) (étude contrôlée chez l'Homme)	NOAEC de 0.5 ppm (soit 1.5mg.m <sup>-3</sup> )	- <sup>22</sup>	Non	Non

<sup>18</sup> Pas de données pertinentes disponibles dans la littérature pour construire une VLCT-15min ; les experts indiquent que les données disponibles ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la valeur indicative de 2 mg.m<sup>-3</sup> actuellement en vigueur.

<sup>19</sup> Pas de données pertinentes disponibles dans la littérature pour construire une VLCT-15min ; les experts indiquent que les données disponibles ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la valeur indicative de 1.5 mg.m<sup>-3</sup> actuellement en vigueur.

<sup>20</sup> Rusch GM, Bowden AM, Muijser H, Arts J. (2008). Respiratory irritation associated with inhalation of boron trifluoride and fluorosulfonic acid. *Inhal Toxicol.* 20(7):665-670.

<sup>21</sup> Shusterman D, Murphy MA, Balmes J. Subjects with seasonal allergic rhinitis and nonrhinitic subjects react differentially to nasal provocation with chlorine gas. *Journal of Allergy and Clinical Immunology.* 1998; 101(6 Pt 1):732-740.

<sup>22</sup> Dans la mesure où cette NOAEC provient d'une étude chez l'Homme et qu'elle est confortée par 3 autres études chez l'Homme menées sur des durées d'exposition supérieures, il n'a pas été jugé nécessaire d'appliquer de facteur d'ajustement. La valeur recommandée protège également de l'irritation oculaire.

• **Tableau n°3 : Tableau de synthèse relatif aux recommandations de valeurs plafond**

Substance	Valeur plafond recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement	Mention « peau »	Mention « bruit »
<b>Chlorure de cyanogène</b>	_ <sup>23</sup>				Non	Non
<b>Trifluorure de chlore</b>	0,4 mg.m <sup>-3</sup>	Horn et Weir (1956) <sup>24</sup> , rhinite <sup>25</sup> (étude chez le chien)	LOAEL de 1,17 ppm (soit 4,49 mg.m <sup>-3</sup> )	FA = FA <sub>L</sub> * FA <sub>H</sub> = 3 * 3 (passage LOAEL à NOAEL et variabilité interindividuelle)	Non	Non
<b>Chlore</b>	Valeur plafond pragmatique de 12 mg.m <sup>-3</sup> (soit 4 ppm)	-	VLCT-15 min recommandée	Facteur multiplicatif de 8 appliqué à la VLCT-15min recommandée	Non	Non

<sup>23</sup> En raison de la toxicité aiguë importante du chlorure de cyanogène, seule une valeur plafond, concentration atmosphérique ne devant jamais être dépassée, permettrait de protéger le travailleur d'éventuels effets graves voire irréversibles suite à de fortes expositions à court terme. Cependant, compte tenu des limites des données bibliographiques actuelles, il ne peut être proposé de valeur numérique scientifiquement fondée pour le chlorure de cyanogène.

<sup>24</sup> Horn, H.J. and R.J. Weir. 1956. Inhalation toxicology of chlorine trifluoride. II. Chronic toxicity. A.M.A. Archives Indust. Health 13:340-345.

<sup>25</sup> Les lésions induites par le ClF<sub>3</sub> peuvent être extrêmement graves et sont en partie attribuées aux produits générés lors de son hydrolyse (ClF, HF et Cl<sub>2</sub>O) (NIOSH, 1978). Par conséquent, le CES a proposé de construire une valeur plafond (VP) à partir de cette étude en dépit de la grande incertitude entourant cette valeur.

### ■ Éléments de proposition pour fixer une méthode de mesure

Le CES évalue les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail. La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure des expositions aux fins de comparaison à une VLEP ont été évaluées notamment sur leur conformité aux exigences de performance de la NF EN 482 <sup>26</sup> et de leur niveau de validation. Suite à cette évaluation, les méthodes peuvent être classées en différentes catégories :

- catégorie 1A : méthodes validées (l'ensemble des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : méthodes partiellement validées (une grande majorité des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;
- catégorie 3 : méthodes non recommandées. Cette catégorie englobe les méthodes inadaptées pour lesquelles des critères essentiels de validation ne sont pas remplis et les méthodes non évaluables pour lesquels des critères essentiels de validation ne sont pas documentés.

Le tableau n°4 présente de façon synthétique les méthodes recommandées pour la mesure des expositions dans l'air des lieux de travail au regard des VLCT-15min recommandées.

Concernant les substances pour lesquelles une valeur plafond est recommandée, la mesure en continu de l'exposition avec résultat en temps réel est le seul type de méthode qui puisse permettre un contrôle fiable.

Des exemples de telles méthodes de mesure sont mentionnés dans le tableau n°5. Toutefois, en raison de l'absence de données de validation ou de données incomplètes ne permettant pas de statuer sur la conformité aux exigences de la norme NF EN 45544, aucune de ces méthodes ne peut être recommandée à des fins de comparaison avec les valeurs plafond.

Les méthodes basées sur un prélèvement ponctuel avec résultat instantané ou différé ne sont pas recommandées par le CES VLEP pour contrôler une valeur plafond mais peuvent permettre d'estimer rapidement la concentration ou de suivre l'exposition.

Ces deux tableaux s'appuient sur les rapports d'expertise collective spécifiques à chaque substance (répertoriés en section 2 de l'avis) qui détaillent l'évaluation des méthodes de mesure recommandées.

---

<sup>26</sup> NF EN 482 : Exposition sur les lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques.

- **Tableau n°4 : Tableau de synthèse des méthodes de mesure recommandées pour les VLEP-8h, VLCT-15min et le suivi des expositions court terme dans l'air des lieux de travail**

Substance concernée	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie			Commentaires
			pour contrôle technique réglementaire		pour le suivi des expositions court terme	
			VLEP-8h	VLCT-15min <sup>27</sup>		
Trifluorure de bore	-		Aucune méthode recommandée			Deux méthodes ont été recensées, évaluées et classées en catégorie 3 compte tenu l'absence de données essentielles de validation et en raison du non-respect des exigences de la norme EN 482 pour les étendues de mesure accessibles
n-Butylamine	Prélèvement sur tube contenant du gel de silice imprégné d'acide sulfurique. Désorption méthanol/eau (50/50). Neutralisation avec du KOH. Analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (GC/FID)	NIOSH 2012 (1994)	-	3 (non recommandée)	2	LQ insuffisante pour mesurer le dixième de la VLCT-15min.

<sup>27</sup> Les critères de validation et de performance pour les méthodes destinées au suivi des VLCT sont définis par la norme NF EN 482 sur un intervalle de 0,5 à 2 fois la VLCT. La réglementation française impose, dans le cas de contrôle technique de la valeur limite, que la méthode de mesure permette de mesurer le dixième de la VLCT-15min (Arrêté du 15 décembre 2009 relatif aux contrôles techniques des valeurs limites d'exposition professionnelle sur les lieux de travail et aux conditions d'accréditation des organismes chargés des contrôles, publié au JO du 17 décembre 2009). De ce fait, lorsque la méthode ne permet pas de mesurer le dixième de la VLCT-15min, celle-ci ne peut pas être classée en catégorie 1A ni 1B à des fins de contrôle réglementaire de la VLCT-15min. Par contre, elle pourrait être classée en catégorie 1A ou 1B uniquement à des fins d'évaluation de l'exposition professionnelle.

**Avis de l'Anses**  
**Saisine n° 2010-SA-0322**

Substance concernée	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie			Commentaires
			pour contrôle technique réglementaire		pour le suivi des expositions court terme	
			VLEP-8h	VLCT-15min <sup>27</sup>		
Méthylamine	Prélèvement sur tube de charbon actif traité d'acide sulfurique (précédé par un filtre en téflon) – désorption eau - Analyse par chromatographie ionique (CI) avec détecteur de conductivité.	BGIA 7853 (2005)	-	2	1B	LQ insuffisante pour atteindre le dixième de la VLCT-15min, néanmoins avec un volume de désorption de 5 mL au lieu de 10 mL, la limite de quantification peut être adaptée.
	Prélèvement sur tube de XAD-7 imprégné de chlorure de NBD - désorption dans du tétrahydrofurane - Analyse par chromatographie liquide haute performance avec détection (HPLC) avec détection fluorescence ou lumière visible.	OSHA 40 (1982)	-		1B	-
Triméthylamine	Prélèvement sur tube XAD-7 imprégné de 10 % d'acide phosphorique - Désorption mélange méthanol / eau. Ajout d'un mélange NaOH / méthanol. Analyse par GC/FID	OSHA PV2060 (1993)	-		1B	-
	Prélèvement sur tube de charbon actif imprégné d'acide sulfurique – Désorption eau – Analyse par CI	BGIA 7853 (2005)	-	2	1B	LQ insuffisante pour atteindre le dixième de la VLCT-15min, néanmoins avec un volume de désorption de 4 mL au lieu de 10 mL, la limite de quantification peut être adaptée

**Avis de l'Anses**  
**Saisine n° 2010-SA-0322**

Substance concernée	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie			Commentaires
			pour contrôle technique réglementaire		pour le suivi des expositions court terme	
			VLEP-8h	VLCT-15min <sup>27</sup>		
Acide acétique	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil® - Analyse par CI/ détection conductimétrique	INRS MétroPol 045 (2003) <sup>33</sup>	-	1B		
	Prélèvement actif par pompage au travers d'un filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Analyse par CI/ détection conductimétrique	INRS MétroPol 078 (2003) <sup>33</sup>				
	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif, désorption NaOH – Analyse par CI/ détection conductimétrique	OSHA PV-2119 (2003)				
	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil® - Analyse par chromatographie par exclusion ionique avec détection conductimétrique	INRS MétroPol 045 (2003) <sup>33</sup>	-	2	1B	LQ insuffisante pour atteindre le dixième de la VLCT-15min, néanmoins avec une réduction du volume de désorption la limite de quantification peut être adaptée
	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif. Analyse par GC/FID	NIOSH 1603 (1994)	-	2		protocole validé dans une gamme de mesure éloignée de la gamme d'intérêt
Anhydride acétique	Prélèvement par pompage au travers d'un filtre en fibres de verre imprégné de 1-(2-pyridyl)pipérazine – extraction avec un mélange 2-propanol/toluène – analyse par GC/NPD	OSHA 82 (1990)	-	1B	-	

<sup>33</sup> la base de données MétroPol de l'INRS a été mise à jour en mai 2016 occasionnant une modification dans le référencement des protocoles MétroPol (une liste de correspondance entre les anciennes et nouvelles références des fiches MétroPol est disponible sur le site <http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).

**Avis de l'Anses**  
**Saisine n° 2010-SA-0322**

Substance concernée	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie			Commentaires
			pour contrôle technique réglementaire		pour le suivi des expositions court terme	
			VLEP-8h	VLCT-15min <sup>27</sup>		
	Prélèvement par pompage au travers d'un filtre en fibres de verre imprégné de veratrylamine et di-n-octyle phtalate – extraction avec un mélange 2-propanol/toluène – analyse par GC avec détecteur thermoionique azote-phosphore (NPD)	OSHA 102 (1993)	-		1B	-
<b>Hydroxyde de potassium</b>	Prélèvement de la fraction inhalable à l'aide d'une cassette 37mm et d'un filtre en fibre de quartz - Dissolution dans une solution d'eau ou d'acide sulfurique - Dosage des cations par Cl	Method DFG (E) (2001) PR NF ISO 17091 (2012) BGIA 7638 (2009)	-		2	-
<b>Peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)</b>	Prélèvement actif sur tube XAD-4, désorption solvant 2-propanol - Analyse par HPLC avec détection UV	OSHA 77 (1989)	-	2	1B	LO insuffisante pour atteindre le dixième de la VLCT-15min, néanmoins l'évolution technologique depuis 1989 laisse supposer que la limite de quantification peut être abaissée.
<b>Chlore</b>	Prélèvement actif par pompage sur cassette triple étage et membrane en argent – Désorption dans le thiosulfate de sodium et analyse par Cl	NIOSH 6011 (1994)	-		1B	-

- **Tableau n°5 : Tableau de synthèse des méthodes de mesure recensées à des fins de comparaison avec les valeurs plafond recommandées dans l'air des lieux de travail**

Substance concernée	Méthode	Appareils (listes non exhaustives)	Catégorie
Chlorure de cyanogène <sup>28</sup>	Détecteurs portables à cellule électrochimique	Quelques exemples (notamment pour la détection d'HCN) : détecteurs GSE 667 Ex® (KIMESSA), ALTAIR PRO® (MSA), X-am ® 5000 et Pac® 7000 (DRAGER), ToxiPro® (HONEYWELL), Ibrid™ MX6 (OLDHAM), ToxiRae II (RAE SYSTEMS), GAXT-Z-DL (BW TECHNOLOGIES)	3 (méthodes non recommandées)
	Détecteurs fixes à cellule électrochimique	Quelques exemples (notamment pour la détection d'HCN) : iTRANS.2 (OLDHAM)	
	Détecteurs portatifs à photométrie de flamme	Exemple (notamment pour la détection des azotés) : AP4C ( <i>analyseur portatif de contrôle de contamination chimique</i> ) (PROENGINE) <sup>29 (1)</sup>	
	Détecteurs portables à spectrométrie de mobilité d'ions	Quelques exemples (notamment pour la détection des agents cyanés) : LCD 3.2E et LCD3.3 (SMITHS DETECTION)	
	Analyseurs fixes à spectrométrie de mobilité d'ions	Exemple (notamment pour la détection des agents cyanés) : SABRE CENTURION II (SMITHS DETECTION)	
Trifluorure de chlore	Détecteur portable ou fixe - détection par cellule électrochimique	C2300-Range (RKI Japon), GD-K7D2 (RKI Japon), GD-70D (RKI Japon), MST Gas sensor 9602-7410 (Honeywell), XPS-7CF (Prism Gas Detection Pvt. Ltd.)	
Chlore <sup>30</sup>	Détecteur portable à cellule électrochimique	X-am 5000 et Pac® 7000 (Dräger), Gasman (Crowcon), ToxiPro® (Honeywell), Ibrid™ MX6 (Oldham), ToxiRae II (Rae Systems)	
	Détecteur fixe à cellule électrochimique	Gas Point II et Signal Point (Honeywell), Plytron 7000 (Dräger®)	
	Détecteur transportable à bande	SPM Chemcassette® (Honeywell)	

<sup>28</sup> La concentration à ne pas dépasser faute de données scientifiques suffisantes n'ayant pu être établie, l'évaluation des méthodes de mesure n'a pas pu être réalisée au regard d'une concentration précise mais les performances des méthodes ont été analysées selon la plage de concentration de leur domaine de validation et les données disponibles.

<sup>29</sup> (1) J-U. MULLOT, A. BOUSQUET, P. BURNAT, L'AP4C : caractéristiques d'un nouvel appareil de détection des toxiques chimiques de guerre et de certains toxiques industriels, médecine et armées, 2010, 38, 5, p459-464

<sup>30</sup> Pour le chlore, il s'agit de la recommandation d'une valeur plafond pragmatique

#### **4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE**

S'appuyant sur les conclusions de ses Comités d'Experts Spécialisés (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » et « Valeurs sanitaires de référence », l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) recommande pour :

- **la n-butylamine**

- la fixation d'une VLCT-15min de  $6 \text{ mg.m}^{-3}$  ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée à des fins de comparaison avec la VLCT-15min faute de pouvoir recommander une méthode de mesure validée. L'Anses souligne l'existence d'une méthode de mesure indicative (catégorie 2) pour le suivi des expositions court-terme (Cf. tableau 4) ;

- **la méthylamine**

- la fixation d'une VLCT-15min de  $11 \text{ mg.m}^{-3}$  ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la méthode de mesure (classée en catégorie 1B) décrite par le protocole OSHA n°40 consistant à effectuer un prélèvement actif sur tube de XAD-7 imprégné, puis une désorption avec du tétrahydrofurane puis une analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance avec un détecteur de fluorescence ou lumière visible. L'Anses souligne l'existence d'une seconde méthode, partiellement validée pour le suivi des expositions court terme mais indicative pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min (Cf. tableau 4) ;

- **la triméthylamine**

- la fixation d'une VLCT-15min de  $7 \text{ mg.m}^{-3}$  ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la méthode de mesure (classée en catégorie 1B) décrite par le protocole OSHA PV2060 consistant à effectuer un prélèvement actif sur tube XAD-7 imprégné, une désorption avec un mélange méthanol/eau suivi d'un ajout d'un mélange hydroxyde de sodium/méthanol puis une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme. L'Anses souligne l'existence d'une seconde méthode, partiellement validée pour le suivi des expositions court terme mais indicative pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min (Cf. tableau 4) ;

- **l'acide acétique**

- la fixation d'une VLCT-15min de  $20 \text{ mg.m}^{-3}$  ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;

- trois méthodes de mesure (classées en catégorie 1B) décrites par deux protocoles Métropol de l'INRS (045 et 078<sup>31</sup>) et le protocole de l'OSHA PV-2119 consistant à effectuer un prélèvement actif par pompage (soit sur tube Florisil<sup>®</sup>, filtre de quartz imprégné ou tube de charbon actif) puis une analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min ;

- **l'anhydride acétique**

- la fixation d'une VLCT-15min de 20 mg.m<sup>-3</sup> ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- deux méthodes de mesure (classées en catégorie 1B) décrites par deux protocoles OSHA (82 et 102) consistant à effectuer un prélèvement actif par pompage au travers d'un filtre en fibres de verre imprégné, une désorption avec un mélange de 2-propanol/toluène puis une analyse par chromatographie gazeuse avec un détecteur thermoionique azote-phosphore (GC/NPD) pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min ;

- **l'hydroxyde de potassium**

- la fixation d'une VLCT-15min sans qu'aucune valeur scientifiquement fondée ne puisse être proposée et sans pouvoir confirmer ou infirmer la valeur indicative non réglementaire de 2 mg.m<sup>-3</sup> actuellement en vigueur ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- en l'absence d'autres sources de potassium, la méthode indicative (catégorie 2) consistant à effectuer un prélèvement de la fraction inhalable à l'aide d'une cassette 37mm et d'un filtre en fibre de quartz, une dissolution dans une solution d'eau ou d'acide sulfurique puis le dosage des cations par chromatographie ionique aux fins de comparaison avec la valeur de 2 mg.m<sup>-3</sup> sur 15 min non réglementaire en vigueur depuis 1987 ;

- **le peroxyde de méthyléthylcétone (ou MEKP)**

- la fixation d'une VLCT-15min sans qu'aucune valeur scientifiquement fondée ne puisse être proposée sur la base des données actuellement disponibles et sans pouvoir confirmer ou infirmer la valeur indicative non réglementaire de 1,5 mg.m<sup>-3</sup> actuellement en vigueur ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la méthode décrite par le protocole OSHA-77 consistant à effectuer un prélèvement actif sur tube XAD-4, une désorption avec du 2-propanol puis une analyse par chromatographie liquide haute performance avec détection ultra-violet (HPLC/UV). Aux fins de comparaison avec la valeur de 1,5 mg.m<sup>-3</sup> non réglementaire en vigueur depuis 1987, cette méthode est indicative (classement en catégorie 2) pour le contrôle réglementaire et partiellement validée (classement en catégorie 1B) pour le suivi des expositions court terme ;

---

<sup>31</sup> la base de données Métropol de l'INRS a été mise à jour en mai 2016 occasionnant une modification dans le référencement des protocoles Métropol (une liste de correspondance entre les anciennes et nouvelles références des fiches Métropol est disponible sur le site <http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).

- **le chlorure de cyanogène**

- la fixation d'une valeur plafond au regard de la toxicité aiguë importante de cette substance sans qu'aucune valeur scientifiquement fondée ne puisse être proposée sur la base des données actuellement disponibles ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée pour le contrôle en continu et en temps réel de la valeur plafond recommandée. L'Anses souligne toutefois l'existence de méthodes basées sur un prélèvement ponctuel avec résultat instantané ou différé pouvant permettre d'estimer rapidement la concentration ou de suivre l'exposition au chlorure de cyanogène;

- **le trifluorure de bore**

- la fixation d'une VLEP-8h de 0.2 mg.m<sup>-3</sup> ;
- la fixation d'une VLCT-15min de 7 mg.m<sup>-3</sup> ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée pour le suivi et le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min recommandées ;

- **le trifluorure de chlore**

- la fixation d'une valeur plafond de 0,4 mg.m<sup>-3</sup> ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée pour le contrôle en continu et en temps réel de la valeur plafond recommandée ;

- **le chlore**

- la fixation d'une VLCT-15min de 1,5 mg.m<sup>-3</sup> ;
- la fixation d'une valeur plafond pragmatique de 12 mg.m<sup>-3</sup> ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise en œuvre de la méthode de mesure décrite dans le protocole NIOSH 6011 consistant à effectuer un prélèvement actif par pompage sur cassette triple étage et membrane en argent, suivie d'une désorption dans le thiosulfate de sodium puis une analyse par chromatographie ionique pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme. Toutefois, l'absence d'interférents tels que les acides minéraux doit être vérifiée avant la mise en œuvre de cette méthode ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée pour le contrôle en continu et en temps réel de la valeur plafond recommandée ;

**Dr Roger GENET**

## **MOTS-CLÉS**

VLEP, valeurs limites, niveaux d'exposition, milieu professionnel, agents chimiques, effets sur la santé, métrologie, méthodes de mesure, lieu de travail, n-butylamine, méthylamine, triméthylamine, acide acétique, anhydride acétique, hydroxyde de potassium, peroxyde de méthyléthylcétone, chlorure de cyanogène, trifluorure de bore, trifluorure de chlore, chlore

OEL, limit values, exposure levels, occupational, chemicals, health effects, metrology, measurement methods, workplace, n-butylamine, methylamine, trimethylamine, acetic acid, acetic anhydride, potassium hydroxide, methyl ethyl ketone peroxide, 2-butanone peroxide, cyanogen chloride, boron trifluoride, chlorine trifluoride, chlorine

ANNEXE

**Éléments d'information complémentaires  
pouvant être utiles aux gestionnaires des risques**

- **la n-butylamine**

La n-butylamine est produite ou importée en Europe à plus de 100 tonnes par an et est utilisée comme intermédiaire pour la production de plastifiants, de produits agrochimiques, de produits pharmaceutiques, d'agents émulsifiants, de colorants, d'agents de bronzage, également utilisé comme accélérateur de vulcanisation du caoutchouc et comme agent de durcissement pour les polymères.

- **la méthylamine**

La méthylamine est une substance très réactive, produite ou importée en Europe entre 100 à 1 000 tonnes par an. Elle est utilisée comme molécule de départ dans la synthèse de très nombreuses substances organiques contenant de l'azote. Celles-ci peuvent avoir des applications aussi diverses que l'utilisation en agrochimie, comme biocide, produits phytopharmaceutiques, additifs pour l'alimentation, traitement de surface pour les métaux, peintures, pétrochimie, caoutchouc, traitement des eaux...

- **la triméthylamine**

La triméthylamine est produite ou importée en Europe entre 100 et 1000 tonnes par an et est utilisée pour la production de la choline et des sels quaternaires d'ammonium, ainsi que comme catalyseur dans la pétrochimie.

- **l'acide acétique**

L'acide acétique est produit ou importé en Europe entre 1 million et 10 millions de tonnes par an.

L'acide acétique est un réactif très utilisé dans l'industrie, notamment comme additif alimentaire, agent de déchaulage dans le tannage du cuir, solvant et acidifiant pour l'extraction du pétrole, catalyseur et additif dans la fabrication de colorants textiles, fabrication de solvants organiques (acétates minéraux ou organiques). Il est aussi employé comme produit de base dans la fabrication de plastiques, de peintures et d'adhésifs tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), l'acétate de cellulose et l'acétate de vinyle. L'acide acétique est aussi à la base de la production de l'anhydride acétique lui-même utilisé dans la teinture, les pigments, la pharmacie, la conserve et l'alimentation, les arômes du tabac.

- **l'anhydride acétique**

L'anhydride acétique est produit ou importé en Europe entre 100 000 et 1 million de tonnes par an.

L'anhydride acétique est principalement utilisé comme agent d'acétylation pour la fabrication d'esters acétiques (en particulier les acétates de cellulose), de produits pharmaceutiques (aspirine, etc....) et de produits agrochimiques, agent de déshydratation.

- **l'hydroxyde de potassium**

L'hydroxyde de potassium est une substance produite ou importée en Europe entre 100 000 et 1 million de tonnes par an.

L'hydroxyde de potassium a de nombreuses applications : pour la fabrication de composés du potassium (carbonate de potassium...), de savons, de détergents liquides, d'engrais, en chimie analytique et synthèse organique, en galvanoplastie, photogravure, lithographie, comme absorbant de monoxyde de carbone, mordant pour le bois, électrolyte pour batteries alcalines, dans la formulation d'agents de nettoyage et de décapants peintures et vernis, dans l'industrie alimentaire (additif), l'industrie pharmaceutique, la médecine vétérinaire...

- **le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)**

Le peroxyde de méthyléthylcétone est une substance utilisée comme intermédiaire pour des usages industriels.

La substance fait l'objet d'une évaluation dans le cadre de la réglementation biocides en tant que substance active pour des usages TP1 et TP2 (produits d'hygiène chez l'Homme, désinfectants et algicides). Les usages pour les produits TP3 (hygiène vétérinaire) et TP6 (conservateur de stockage) n'ont pas été soutenus (Décision 2014/227/EU). Il est également utilisé comme durcisseur pour les résines et comme agent de polymérisation et de réticulation pour des colles.

- **le chlorure de cyanogène**

Le chlorure de cyanogène est une substance utilisée comme intermédiaire pour des usages industriels.

Le chlorure de cyanogène est utilisé en synthèse chimique (intermédiaire de synthèse en chimie organique). Il est également employé pour le nettoyage des métaux, la production d'herbicides (triazine), dans la fabrication de caoutchouc et de teintures synthétiques, pour le raffinage des minerais et comme nettoyant pour optique.

Le chlorure de cyanogène peut également être rencontré, dans certaines situations accidentelles :

- les agents cyanés sont des toxiques intracellulaires généraux, utilisés comme armes chimiques dans des situations de conflits au 20<sup>e</sup> siècle ou des contextes terroristes plus récemment,
- les fumées d'incendie notamment de matières plastiques.

- **le trifluorure de bore**

Le trifluorure de bore est une substance produite ou importée en Europe entre 1 000 à 10 000 tonnes par an.

La principale utilisation du trifluorure de bore met en jeu son caractère d'acide de Lewis, comme dans certaines synthèses industrielles utilisant la réaction de Friedel et Craft. Le trifluorure de bore est utilisé comme dopant pour l'implantation d'ions dans les semi-conducteurs. Il permet aussi d'initier des réactions de polymérisation de composés insaturés. Il est également utilisé dans les détecteurs de neutrons lents, pour la protection du magnésium et de ses alliages contre l'oxydation notamment pour le soudage.

- **le trifluorure de chlore**

Le trifluorure de chlore est utilisé comme agent de fluoration dans la synthèse de produits chimiques organiques et inorganiques, dans la séparation d'isotopes d'uranium, comme agent de coupe pour le fonçage de puits de forage de pétrole, comme oxydant dans le carburant pour fusées et comme dispositif d'allumage et carburant dans les fusées et les moteurs à propergol liquide, dans le traitement du combustible nucléaire et comme inhibiteur de la pyrolyse des polymères fluorocarbonés.

- **le chlore**

Le chlore est produit ou importé en Europe entre 1 million et 10 millions de tonnes par an.

Le chlore est utilisé comme matière première pour la synthèse de nombreux composés organiques et minéraux, agent de désinfection et de stérilisation (traitement des eaux) et agent de blanchiment en papeterie. Il est également susceptible de se dégager lors d'opérations industrielles telles que l'oxydation du chlorure d'hydrogène ou la pyrolyse de composés chlorés.

Il est utilisé pour la fabrication de produits pharmaceutiques et produits phytosanitaires, pour la fabrication de polymères (polychlorure de vinyle (PVC) et autres polymères exempts de chlore) ainsi que pour la synthèse de produits inorganiques.

En 2016, la production française de chlore s'élevait à 892 526 tonnes dans 10 usines appartenant à 8 sociétés distinctes.



**anses**

agence nationale de sécurité sanitaire  
alimentation, environnement, travail



*Connaître, évaluer, protéger*

---

## **Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel**

**Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux  
d'exposition sur le lieu de travail pour  
l'Acide acétique (N° CAS : 64-19-7)**

---

**Mission permanente VLEP  
Saisine n°2010-SA-0322**

### **RAPPORT d'expertise collective**

**CES « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en  
milieu professionnel »**

**Octobre 2014**

## Mots clés

---

VLEP, valeurs limites, niveaux d'exposition, milieu professionnel, agents chimiques, effets sur la santé, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, valeur référence, acide acétique, irritant

OEL, limit values, exposure levels, occupational, chemical agents, health effects, metrology, measurement methods, workplace, reference value, acetic acid

## Présentation des intervenants

Préambule : Les experts externes, membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

### **GROUPE DE TRAVAIL « EFFETS SANITAIRES » (2010-2013)**

---

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis pour la partie « effets sanitaires » par le GT « effets sanitaires » dont la composition est la suivante :

#### **Président**

M. Stéphane BINET - Chef du laboratoire de cancérogenèse et toxicité du développement (Institut National de Recherche et de Sécurité INRS) - Compétences : toxicologie

#### **Membres**

M. Marc BARIL – Conseiller scientifique (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail (IRSST)) – Compétences : Toxicologie, chimie

Me Irina CANU - Epidémiologiste à l'INVS - Compétences : Epidémiologie

Mme Carole DUPLAINE - IPRP à Sud Loire santé au travail - Compétences : toxicologie

M. Christian LAURENT - Consultant indépendant - Compétences : toxicologie génétique, biosurveillance

M. Paolo LAURIOLA - Médecin-épidémiologiste ARPA Emilia-Romagna - Compétences : épidémiologie, médecine, toxicologie

Mme Caroline MAISONNEUVE – Toxicologue DGA – Compétences : toxicologie, évaluation des risques, élaboration de valeurs de références

Mme Mireille MATRAT - Médecin du travail Université Paris XII - Compétences : médecine du travail, toxicologie, épidémiologie

M. Fabrizio PARISELLI – Toxicologue CNRS - Compétences : toxicologie

M. Jean-Paul PAYAN - Chercheur INRS - Compétences : toxicologie, pharmacocinétique

**GROUPE DE TRAVAIL « MÉTROLOGIE » (2010-2013)**

---

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis pour la partie « évaluation des méthodes de mesures dans l'air des lieux de travail » par le GT métrologie dont la composition est la suivante :

**Président**

M. Raymond VINCENT : Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)) – Compétences : hygiène industrielle, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

**Membres**

Mme Ingrid ALLIO - Responsable du département air et du laboratoire de microbiologie au sein du laboratoire d'analyses de surveillance et d'expertise de la marine (LASEM) à Brest – Compétences : Analyse, Chimie, Métrologie atmosphérique air des lieux de travail

M. Olivier BARBE - Responsable adjoint du laboratoire de chimie (CARSAT Normandie) – Compétences : Chimiste, Métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

M. Eddie FAURE - Responsable technique dans le domaine de la qualité de l'air au Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) – Compétences : Analyse, Chimie, Métrologie atmosphérique air des lieux de travail

M. Roger GROSJEAN - Chef du laboratoire de toxicologie industrielle du Ministère du travail Belge – Compétences : Hygiène industrielle, Chimie, Expologie, Métrologie atmosphérique air des lieux de travail

M. Pierre Louis LAMBERT - Responsable du laboratoire de chimie (CARSAT Aquitaine) - Compétences : chimiste, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

M. Benoît OURY - Responsable d'études (laboratoire de chimie analytique organique, INRS) – Compétences : chimiste, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail, chimie organique

M. Davy ROUSSET - Responsable du laboratoire d'analyse inorganique et de caractérisation des aérosols (INRS) – Compétences : métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail, chimie inorganique

M. Michel SLOIM : Ingénieur chimiste (Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP)) – Compétences : analyse chimique, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

**ADOPTION DU RAPPORT POUR CONSULTATION PAR LE COMITE D'EXPERTS SPÉCIALISÉS (2010 -2013)**

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés pour la partie « effets sanitaires » et « évaluation des méthodes de mesure » par le CES suivant :

**Président**

M. François PAQUET – Coordinateur de recherches (IRSN) – Compétences : radiotoxicologie, dosimétrie interne, toxicocinétique, évaluation des risques

**Membres**

M. Billy AMZAL – Vice-président du groupe LASER – Compétences : évaluation des risques sanitaires, modélisation.

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, chimie.

Mme Michèle Berode – Chimiste PhD (IST) – Compétences : IBE, métrologie des polluants ; a démissionné le 25/02/2013.

M. Stéphane BINET – Chef du laboratoire de cancérogenèse et toxicité du développement adjoint au chef du département Polluants et santé (INRS) - Compétences : toxicologie

M. Patrick BRETON - Expert Adjoint au chef de la division « Risques » / Ingénieur de recherche Ministère de la Défense – Compétence : Toxicologie

Mme Fatiha ELGHISSASI – Professionnelle scientifique (IARC) - compétences : biochimie, évaluation de la cancérogénèse

M. Michel FALCY – Adjoint au chef de département « Etudes et assistance médicale et responsable du pôle toxicologie » (INRS) – Compétences : médecine du travail, toxicologie

M. Luc FONTANA – médecin PU/PH (CHU Saint-Etienne) – Compétences : médecine et santé au travail, toxicologie

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste (InVS) – Compétences : épidémiologie des risques professionnels

M. Jean-Pierre LEPOITTEVIN - Professeur des universités et directeur du Laboratoire de Dermatochimie (Université de Strasbourg) – Compétences : dermatochimie, allergies, immunologie

M. Renaud PERSOONS – Assistant hospitalo-universitaire (CHU Grenoble) – Compétences : toxicologie, IBE

Mme Florence PILLIERE – Conseiller médical en toxicologie (INRS) – Compétences : médecine du travail, toxicologie, IBE

M. David VERNEZ – Chef de groupe et co-directeur (ad interim) (IST) – Compétences : Hygiène industrielle

M. Claude VIAU – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, IBE, Hygiène industrielle, métrologie des polluants

M. Raymond VINCENT – Chargé de mission - Direction Déléguée aux Applications (INRS). Compétences : chimiste, métrologie des polluants

M. Adolf VYSKOCIL – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : toxicologie, IBE, hygiène industrielle

**ADOPTION DU RAPPORT PAR LE COMITE D'EXPERTS SPÉCIALISÉ « EXPERTISE EN VUE DE LA FIXATION DE VALEURS LIMITES À DES AGENTS CHIMIQUES EN MILIEU PROFESSIONNEL » (2014 – 2017)****Président**

M. Claude VIAU – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, IBE, hygiène industrielle, métrologie des polluants

**Membres**

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, chimie ; également membre du CES « caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence »

M. Stéphane BINET – Chef du laboratoire de cancérogenèse et toxicité du développement ; adjoint au chef du département Polluants et santé (INRS) - Compétences : toxicologie

Mme Irina CANU – Epidémiologiste (InVS) - Compétences : Epidémiologie, toxicologie

Mme Anne CHEVALIER – Retraitée – Compétences : Epidémiologie ; également membre du CES « caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence »

Mme Carole DUPLAINE – Toxicologue (Sud Loire santé au travail) habilitée intervenant en prévention des risques professionnels (IPRP) - Compétences : toxicologie

Mme Perrine HOET – Professeur à l'université catholique de Louvain – Compétences : médecine, toxicologie industrielle

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste (InVS) – Compétences : épidémiologie des risques professionnels, médecine

Mme Anne MAITRE – Professeur des universités – praticien hospitalier (PU-PH) (CHU Grenoble) ; Responsable de l'équipe « Environnement et prédiction de la santé des populations » (faculté de médecine de Grenoble) – Compétences : médecine, toxicologie, IBE, métrologie des polluants, hygiène industrielle

M. Fabrizio PARISELLI – Toxicologue (CNRS) - Compétences : toxicologie ; également membre du CES « Substances chimiques visées par les règlements REACH et CLP »

Mme Florence PILLIERE – Conseiller médical en toxicologie (INRS) – Compétences : médecine du travail, toxicologie, IBE

M. Frank RIVIERE – Médecin du travail (Service de santé des armées) – Compétences : médecine du travail, toxicologie

M. Davy ROUSSET : Responsable du laboratoire d'analyse inorganique et de caractérisation des aérosols (INRS) – Compétences : métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail, chimie inorganique

M. David VERNEZ – Co-directeur de l'Institut universitaire romand de santé au travail (IURST) (ad interim) – Compétences : Hygiène industrielle

M. Raymond VINCENT – Chargé de mission - Direction Déléguée aux Applications (INRS). Compétences : chimiste, métrologie des polluants

M. Adolf VYSKOCIL – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : toxicologie, IBE, hygiène industrielle

## **PARTICIPATION ANSES**

---

### **Coordination / contribution scientifique**

Mme Dominique Brunet

Mme Marie-Laure Cointot<sup>1</sup>

Mme Nathalie Duclovel-Pame<sup>2</sup>

Mme Mounia El Yamani<sup>3</sup>

Mme Amandine Paillat

Mme Fatoumata Sissoko

### **Secrétariat administratif**

Mme Séverine Boix

---

<sup>1</sup> Départ de l'Anses en janvier 2015

<sup>2</sup> Départ de l'Anses en septembre 2014

<sup>3</sup> Départ de l'Anses en février 2013

## Sommaire

Présentation des intervenants .....	3
Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions .....	10
Rapport d'expertise collective .....	22
Sigles et abréviations .....	23
Préambule .....	25
Partie A – Rapport d'évaluation des effets sur la santé.....	27
1. Informations générales.....	28
1.1. Identification.....	28
1.2. Propriétés physico-chimiques .....	28
1.3. Classifications et tableaux des maladies professionnelles.....	29
2. VLEP existantes.....	30
3. Résumé de la synthèse du SCOEL .....	31
4. Cinétique et métabolisme .....	32
5. Toxicité générale.....	33
5.1. Toxicité chez l'Homme.....	33
5.1.1 Toxicité aiguë .....	33
5.1.2 Toxicité chronique .....	34
5.2. Toxicité chez l'animal.....	34
5.2.1 Mutagénicité et génotoxicité.....	35
5.2.2 Cancérogénicité .....	35
6. Construction des VLEP .....	36
6.1. Valeur limite court terme sur 15 minutes .....	36
6.2. Valeur limite d'exposition professionnelle sur 8h.....	37
6.3. Mention peau .....	37
7. Conclusions.....	38
8. Bibliographie .....	39
Annexe partie A - seuil de valeurs pour un effet très court terme ou un danger immédiat .....	41

Partie B – Rapport d'évaluation des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail .....	42
1. Utilisations professionnelles.....	43
2. Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acide acétique dans l'air des lieux de travail .....	44
2.1. Recensement et classement des méthodes de mesure.....	44
2.2. Discussion des méthodes de mesure.....	48
2.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1B.....	48
2.2.2 Évaluation détaillée de la méthode classée en catégorie 2.....	50
3. Conclusions et recommandations.....	52
4. Bibliographie .....	54
Annexe partie B - Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail .....	56
Annexe 1 - Consultation publique.....	78
Annexe 2 : Suivi des mises à jour du rapport.....	79

## Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions

### **Relatives à « l'expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel »**

Portant sur l'évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour l'acide acétique N°CAS 64-19-7»

---

Ce document synthétise les travaux du comité d'experts spécialisé « expertise en vue de la fixation de valeurs limites à agents chimiques en milieu professionnel (CES VLEP), du groupe de travail « effets sanitaires » et du groupe de travail « métrologie ».

---

### **Présentation de la question posée**

L'Afsset a été saisie le 12 juin 2007 par la direction générale du travail afin de mener les travaux d'expertise nécessaires à l'élaboration de recommandations quant à la conduite à tenir en cas d'existence de profils d'exposition particuliers tels que ceux sous forme de pics.

Un premier rapport<sup>4</sup> publié en juin 2009 a permis d'émettre des recommandations sur la conduite à tenir en cas d'existence de VLEP-8h sans valeur limite court terme (VLCT).

Un second rapport<sup>5</sup> publié en octobre 2010 traitait le second volet de la question, c'est-à-dire le cas des substances possédant une valeur limite court terme (VLCT-15min) mais pas de VLEP-8h. Il recommandait entre autre d'étudier les 36 substances françaises disposant en droit du travail d'une valeur limite court terme sans VLEP-8h pour proposer des valeurs sanitaires issues de la littérature scientifique la plus récente. C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent rapport relatif à l'acide acétique.

Actuellement, la France dispose pour l'acide acétique d'une valeur limite d'exposition indicative sur 15 minutes de 25 mg.m<sup>-3</sup> (soit 10 ppm). Elle a été fixée par la circulaire du 19 juillet 1982<sup>6</sup>. Il est à noter qu'au niveau européen, une valeur limite d'exposition professionnelle indicative de 25 mg.m<sup>-3</sup> (soit 10 ppm) sur 8 heures a été fixée par la directive 91/322/CEE.

### **Contexte scientifique**

Le dispositif français d'établissement des VLEP comporte trois phases clairement distinctes :

- une phase d'expertise scientifique indépendante (seule phase confiée à l'Anses) ;
- une phase d'établissement d'un projet réglementaire de valeur limite contraignante ou indicative par le ministère chargé du travail ;
- une phase de concertation sociale lors de la présentation du projet réglementaire au sein du Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail (COCT). L'objectif de cette phase est de discuter de l'effectivité des valeurs limites et de déterminer d'éventuels délais d'application, en fonction des problèmes de faisabilité technico-économique.

---

<sup>4</sup> [http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/VLEP\\_Picsdexpo\\_Avis\\_0906.pdf](http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/VLEP_Picsdexpo_Avis_0906.pdf)

<sup>5</sup> [http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/10\\_10\\_VLEP\\_Pics\\_exposition\\_Avis.pdf](http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/10_10_VLEP_Pics_exposition_Avis.pdf)

<sup>6</sup> circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail.

L'organisation de la phase d'expertise scientifique nécessaire à la fixation des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) a été confiée à l'Afsset dans le cadre du plan santé au travail 2005-2009 (PST), puis à l'Anses suite à la fusion de l'Afsset et de l'Afssa en 2010.

Les VLEP telles que recommandées par le CES « expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel », sont des niveaux de concentration en polluants dans l'atmosphère des lieux de travail à ne pas dépasser sur une période de référence déterminée et en deçà desquels le risque d'altération de la santé est négligeable. Même si des modifications physiologiques réversibles sont parfois tolérées, aucune atteinte organique ou fonctionnelle de caractère irréversible ou prolongée n'est admise à ce niveau d'exposition pour la grande majorité des travailleurs. Ces niveaux de concentration sont déterminés en considérant que la population exposée (les travailleurs) est une population qui ne comprend ni enfants ni personnes âgées.

Ces niveaux de concentrations sont déterminés par les experts du CES VLEP à partir des informations disponibles dans des études épidémiologiques, cliniques ou de toxicologie animale. L'identification de ces concentrations sécuritaires pour la santé humaine nécessite généralement d'appliquer des facteurs d'ajustement aux valeurs identifiées directement par les études. Ces facteurs permettent de prendre en compte un certain nombre d'éléments d'incertitude inhérents à la démarche d'extrapolation conduite dans le cadre d'une évaluation des effets sanitaires des substances chimiques sur l'Homme.

Trois types de valeurs peuvent être recommandées par le CES :

- Valeur limite d'exposition 8 heures : il s'agit de la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur au cours d'un poste de 8 heures. Dans l'état actuel des connaissances scientifiques (en toxicologie, médecine, épidémiologie), la VLEP-8h est censée protégée d'effets sur la santé à moyen et long termes, les travailleurs exposés régulièrement et pendant la durée d'une vie de travail à l'agent chimique considéré ;
- Valeur limite d'exposition à court terme (VLCT) : il s'agit de la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur sur une période de référence de 15 minutes pendant le pic d'exposition quelle que soit sa durée. Elle vise à protéger les travailleurs des effets néfastes sur la santé (effets toxiques immédiats ou à court terme, tels que des phénomènes d'irritation), dus à des pics d'exposition ;
- Valeur plafond : il s'agit de la limite de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur, qui ne doit être dépassée à aucun moment de la période de travail. Cette valeur est appliquée aux substances reconnues comme irritant fort ou corrosif ou pouvant causer un effet grave potentiellement irréversible, à très court terme.

Ces trois types de valeurs sont exprimés :

- soit en  $\text{mg.m}^{-3}$ , c'est-à-dire en milligrammes d'agent chimique par mètre cube d'air et en ppm (parties par million), c'est-à-dire en centimètres cube d'agent chimique par mètre cube d'air, pour les gaz et les vapeurs ;
- soit en  $\text{mg.m}^{-3}$  uniquement, pour les aérosols liquides et solides ;
- soit en  $\text{f.cm}^{-3}$ , c'est-à-dire en fibres par  $\text{cm}^3$  pour les matériaux fibreux.

La valeur de la VLEP-8h peut être dépassée sur de courtes périodes pendant la journée de travail à condition toutefois :

- que la moyenne pondérée des valeurs sur l'ensemble de la journée de travail ne soit pas dépassée ;
- de ne pas dépasser la valeur de la VLCT si elle existe.

En plus des VLEP, le CES évalue la nécessité d'attribuer ou non une mention « peau », lorsqu'une pénétration cutanée significative a été identifiée (Anses, 2014). Cette mention indique la nécessité de prendre en compte la voie d'exposition cutanée dans l'évaluation de l'exposition et, le cas échéant, de mettre en œuvre des mesures de prévention appropriées (telles que le port de gants de protection). En effet, pénétration cutanée des substances n'est pas prise en compte pour la détermination des niveaux de valeurs limites atmosphériques et peut donc potentiellement entraîner des effets sanitaires indépendamment du respect de ces dernières.

Le CES évalue également la nécessité d'attribuer ou non une mention « ototoxique » signalant un risque d'atteinte auditive en cas de co-exposition au bruit et à la substance en dessous des limites d'exposition recommandées afin que les préventeurs mettent en place des mesures appropriées (collective, individuelle et médicale) (Anses, 2014).

Le CES évalue également les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail. La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure des expositions aux fins de comparaison à une VLEP ont été évaluées notamment sur leur conformité aux exigences de performance de la NF-EN 482 et de leur niveau de validation.

## Organisation de l'expertise

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisés (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (CES « VLEP ») l'instruction de cette saisine. Ce dernier a mandaté :

- le groupe de travail « effets sanitaires » pour l'évaluation des effets sanitaires ;
- le groupe de travail « métrologie » pour l'évaluation des méthodes de mesures atmosphériques dans les lieux de travail.

Six agents de l'Anses ont contribué à ces travaux et se sont chargés de la coordination scientifique des différents groupes d'experts.

Les travaux de ces groupes ont été soumis régulièrement au CES VLEP tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport final tient compte de l'ensemble des observations.

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise ».

## Prévention des risques de conflits d'intérêts

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses ([www.anses.fr](http://www.anses.fr)).

## Description de la méthode

### Pour l'évaluation des effets sur la santé

Un rapport de synthèse a été élaboré par le GT « effets sanitaires » et soumis au CES VLEP qui l'a commenté et complété.

Les informations du rapport de synthèse relatif aux effets sanitaires de l'acide acétique proviennent de bases de données Medline et Toxline interrogées jusqu'à la date de janvier 2012, ainsi que des documents de synthèse rédigés par l'ACGIH (2004) et le DECOS (Health Council of the Netherlands, 2004).

### Pour l'évaluation des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail

Un rapport de synthèse a été élaboré par le GT « métrologie » et soumis au CES VLEP qui l'a commenté.

Le rapport de synthèse présente les différents protocoles de mesure de l'acide acétique dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie. La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, 2014).

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, 2014).

Le classement de ces méthodes est réalisé selon la manière suivante :

- Catégorie 1A : la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la norme NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- Catégorie 1B : la méthode est partiellement validée (les critères essentiels de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- Catégorie 2 : la méthode est indicative (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;
- Catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée (des critères essentiels de validation sont absents ou inappropriés).

Une étude comparative et détaillée des méthodes classées en catégorie 1A, 1B et 2 est réalisée au regard des différentes données de validation et de la faisabilité technique, de manière à recommander la ou les méthodes les plus appropriées pour la mesure des concentrations aux fins de comparaison aux VLEP.

Le rapport ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptées par le CES « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (mandature 2010-2013) le 30 mai 2013.

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 30/06/2014 au 02/09/2014. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VLEP (mandature 2014 - 2017) a adopté cette version finalisée le 14 octobre 2014.

## Résultat de l'expertise collective concernant les effets sanitaires de l'acide acétique

### Description du rapport du SCOEL

Dans un rapport datant de 2011, le SCOEL conclut que l'effet critique retenu est l'irritation de la peau et des muqueuses et qu'il existe une bonne relation dose-réponse pour l'irritation sensorielle chez l'Homme pouvant être utilisée pour construire des VLEP.

Il estime que des effets irritants subjectifs mineurs ont été rapportés chez des volontaires exposés à 10 ppm par Ernstgard *et al.* (2006 citée dans SCOEL, 2011), lesquels n'ont pas été retrouvés dans une autre étude par Van Thriel *et al.* (2008).

L'étude de Van Thriel *et al.* (2008 citée dans SCOEL, 2011) est publiée dans une revue allemande non référencée par les bases de données scientifiques (Pubmed et Scopus par exemple).

Le SCOEL conclut qu'aucune des deux études n'a montré de modifications physiologiques liées à l'irritation jusqu'à 10 ppm et propose de ce fait sans explication supplémentaire, une VLEP-8h de 10 ppm et une VLCT de 20 ppm.

### Cinétique et métabolisme

Les vapeurs d'acide acétique sont facilement absorbées par les poumons, l'ion acétate est ensuite rapidement métabolisé par de nombreux tissus car il intervient dans de nombreux métabolismes. L'acide acétique, ou sa forme ionique acétate est présent dans de nombreux aliments d'origine animale et végétale.

### Toxicité générale

#### Toxicité chez l'Homme

L'acide acétique est corrosif lorsqu'il est pur. C'est aussi un irritant puissant pour la peau, les yeux et les muqueuses à des concentrations plus faibles. De nombreux cas cliniques suite à des expositions accidentelles à l'acide acétique pur par voie cutanée ou oculaire sont décrits dans la littérature.

Ernstgård *et al.* (2006), ont étudié les effets d'une exposition de 2 heures à de faibles concentrations en vapeur d'acide acétique chez l'Homme. Cette étude porte sur 12 adultes volontaires (6 hommes et 6 femmes), âgés de 20 à 40 ans, sains et non-fumeurs, exposés au repos et durant 2 heures à des vapeurs d'acide acétique de 0, 5 et 10 ppm dans une chambre d'exposition de 20 m<sup>3</sup> (15 jours d'intervalle entre deux doses d'exposition). Les effets ont été évalués par un questionnaire portant sur des gênes ressenties au niveau des yeux, du nez et de la gorge, des difficultés respiratoires, l'odeur perçue, les maux de tête, la fatigue, les vertiges et une « sensation d'intoxication ». Les questionnaires étaient remplis durant et après l'exposition. Durant l'exposition, la mesure de la fréquence du clignement des yeux a été utilisée comme indicateur de l'irritation des yeux. Des mesures sur les fonctions pulmonaires, du gonflement et de la résistance des cavités nasales et de marqueurs sanguins de l'inflammation ont été effectuées aussi après exposition.

D'après les évaluations des symptômes, seules les notations sur la gêne ressentie au niveau du nez et l'odeur perçue par les volontaires sont significativement supérieures et ce, durant les 2 heures d'exposition. L'inconfort ressenti au niveau des voies nasales était faible mais significatif à 10 ppm. L'odeur est très peu perçue à 5 ppm et légère à 10 ppm. Les mesures des fonctions pulmonaires pendant et après expositions ne révèlent pas d'effets dose-dépendant significatifs. Il est à noter toutefois que les résultats de marqueurs sanguins d'inflammation sont négatifs.

Shusterman *et al.* (2005) ont exposé 16 sujets adultes (21 à 63 ans), atteints de rhinite allergique, à 15 ppm d'acide acétique sous forme de vapeurs pendant 15 min tous les jours pendant une semaine. Les résultats montrent que l'ensemble des personnes allergiques présentait une obstruction nasale peu de temps après ou même en cours d'exposition contrairement au groupe témoin qui ne montrait aucun symptôme. Cette étude permet ainsi d'identifier un LOAEL, relatif à une population sensible, de 15 ppm pour une exposition de 15 min à l'acide acétique.

Parmeggiani et Sassi en 1954 ont étudié des travailleurs italiens exposés continuellement à l'acide acétique à des concentrations comprises entre 26 et 92 ppm et assignés à des opérations de déchargement de filtres les exposant durant environ 30 minutes à des concentrations élevées en acide acétique de 139 et 260 ppm. Ils présentaient tous des lésions de la peau (noircissement, sécheresse, callosités, fissures douloureuses...), des hyperémies conjonctivales et une augmentation de la sécrétion lacrymale sans atteintes cornéennes, des hyperémies du pharynx, des dents noircies et érodées ainsi que des troubles gastriques et respiratoires.

Ghiringhelli et Fabio en 1957 ont aussi étudié un groupe de travailleurs employés depuis 2 à 19 ans dans la même usine et exposés à des concentrations moyennes en vapeur d'acide acétique de 125 mg.m<sup>-3</sup>. Ces travailleurs présentaient tous des dermatoses hyperkératosiques des zones exposées.

### Toxicité chez l'animal

Les études sur la toxicité de l'acide acétique par inhalation chez l'animal sont peu nombreuses.

Les données chez l'animal montrent une toxicité aiguë modérée de l'acide acétique avec une LD<sub>50</sub> orale chez le rat et la souris de 3310 et 4960 mg.kg<sup>-1</sup> respectivement et une LC<sub>50</sub> de 5620 ppm chez la souris exposée pendant une heure (SCOEL, 2011). Des concentrations supérieures à 1000 ppm provoquent des symptômes transitoires d'irritation de la conjonctive et des voies respiratoires supérieures.

### Mutagénicité et génotoxicité

Les tests de mutagénicité de l'acide acétique sur les souches de *S. typhimurium* TA97, TA98, TA100 et TA1535 pour des concentrations de 100 à 6666 µmol/boîte se sont révélés négatifs avec ou sans activation métabolique (Zeiger *et al.*, 1992).

### Cancérogénicité

L'acide acétique semble être un promoteur faible et favorise la progression de tumeurs dans un modèle de cancérogénèse de peau de souris (Rotstein, 1988).

## Construction des VLEP

### Valeur limite court terme sur 15 minutes

A partir du profil toxicologique, l'irritation des muqueuses et des voies respiratoires supérieures est retenue comme effet critique, l'étude d'Erntsgard *et al.* (2006) est choisie comme étude clé.

Cette étude menée chez des individus exposés pendant 118 minutes montre que tous les résultats pour identifier un effet (fonctionnel et/ou biochimique) sont négatifs à 10 ppm. Bien que certains participants aient mentionné avoir ressenti des effets à 10 ppm (une gêne au niveau du nez et une odeur perçue), le CES a estimé que de telles manifestations étaient subjectives. Elles n'ont par conséquent pas été prises en compte, considérant que **cette dose de 10 ppm est un NOAEL**.

Selon la loi de Haber<sup>7</sup>, modifiée par ten Berger (1986), la toxicité d'une substance est dépendante de la concentration et de la durée d'exposition, la relation concentration-temps-réponse peut être exprimée par l'équation :

$$c^n \times t = k$$

où :

- c est la concentration de la substance dans l'air nécessaire à l'induction d'un effet donné
- t est la durée d'exposition nécessaire à l'induction d'un effet donné
- k est un effet constant
- n étant un facteur d'ajustement

Les recommandations de l'OEHHA (1999) permettent d'affirmer qu'il s'agit du cas typique où une concentration sans effet a été estimée pour un temps t plus long que celui pour lequel la valeur de référence doit être fixée.

Dans ce cas n = 2.

**L'application de la loi de Haber<sup>8</sup> permet de calculer un NOAEL ajusté à 15 min de 28 ppm.**

Ainsi, partant du NOAEL ajusté à 15 min de 28 ppm, il est proposé d'appliquer un facteur de sécurité de 3 pour tenir compte de la variabilité interindividuelle.

**On obtient : 28 (ppm) / 3 = 9,3 ppm soit 22,5 mg.m<sup>-3</sup> (facteur de conversion à 20°C et 101 kPa).**

**Cette valeur de 22,5 mg.m<sup>-3</sup> est arrondie pour recommander une VLCT-15min de 20 mg.m<sup>-3</sup>.**

### Valeur limite d'exposition professionnelle sur 8h

Dans l'étude de Parmeggiani *et al.*, (1954) seule étude disponible pour la toxicité humaine long terme, des effets locaux d'apparition tardive (érosions dentaires, callosités, bronchites chroniques, etc.), ont été constatés lors d'exposition à des valeurs moyennes situées entre 26 et 92 ppm, accompagnées de pics d'exposition.

Le CES estime que limiter l'exposition via une VLCT empêchera la survenue des effets longs termes identifiés.

Aucune VLEP-8h n'est donc proposée pour l'acide acétique.

### Mention peau

La substance n'induisant pas d'effet systémique et ne disposant pas de donnée quantitative permettant de calculer une absorption cutanée, la mention peau ne peut pas être attribuée pour l'acide acétique.

---

<sup>7</sup> L'équation présentée correspond à une adaptation par ten Berger (1986) de l'équation de Haber qui initialement avait décrit que la relation entre la concentration, la durée d'exposition et l'effet était constante (loi de Haber) et que cela pouvait être traduit par l'équation  $C \times t = k$ . Même si l'équation a été modifiée, il est communément admis que la relation décrite est appelée loi de Haber.

<sup>8</sup>  $10^2 \text{ (ppm)} \times 120 \text{ (minutes)} = (\text{NOAEL}_{\text{ajusté}})^2 \times 15 \text{ (minutes)}$

## Conclusions

Pas de VLEP-8h recommandée

VLCT-15min : 20 mg.m<sup>-3</sup>

Mention peau : non attribuée

## Résultat de l'expertise collective concernant les méthodes de mesure atmosphérique dans les lieux de travail

### Evaluation des méthodes de mesure de l'acide acétique dans l'air des lieux de travail

Le tableau suivant présente les méthodes de mesure de l'acide acétique recensées et évaluées.

**Tableau 1 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acide acétique dans l'air des lieux de travail**

N°	Méthodes	Protocoles
1	Prélèvement actif sur tube Florisil®, désorption Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> , Chromatographie ionique avec colonne de suppression, détection conductimétrique	MétroPol 045 (2003)
2	Prélèvement actif sur filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , désorption eau. Chromatographie ionique avec colonne de suppression, détection conductimétrique	MétroPol 078 (2003) ND2171 (2002)
3	Prélèvement actif sur tube charbon actif, désorption Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Chromatographie ionique avec suppression, détection conductimétrique	OSHA ID-186SG (1993)
4	Prélèvement actif sur tube charbon actif, désorption NaOH Chromatographie ionique avec suppression, détection conductimétrique	OSHA PV-2119 (2003)
5	Prélèvement actif sur tube Florisil®, désorption eau Chromatographie d'exclusion ionique, détection conductimétrique	MétroPol 045 (2003)
6a	Prélèvement actif sur filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , électrophorèse capillaire	MétroPol 078 (2003)
6b	Prélèvement actif sur tube Florisil®, désorption eau, électrophorèse capillaire	MétroPol 045 (2003)
7	Prélèvement actif sur tube gel de silice, HPLC, détection UV	BIA 7320 (1993)
8	Prélèvement actif sur tube charbon actif, désorption acide formique GC, détection FID	NIOSH 1603 (1994)
9	Prélèvement passif sur badge charbon actif, désorption Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , NaOH, chromatographie ionique, détection conductimétrique. Désorption acide formique, GC, détection FID	
10	Prélèvement passif sur badge Anasorb® GCB1 (équivalent Carbopack™ B) Désorption thermique, GC, détection FID ou Masse	

Le graphique ci-dessous présente le domaine pour lesquelles les différentes méthodes ont été validées ainsi que leur limite de quantification.

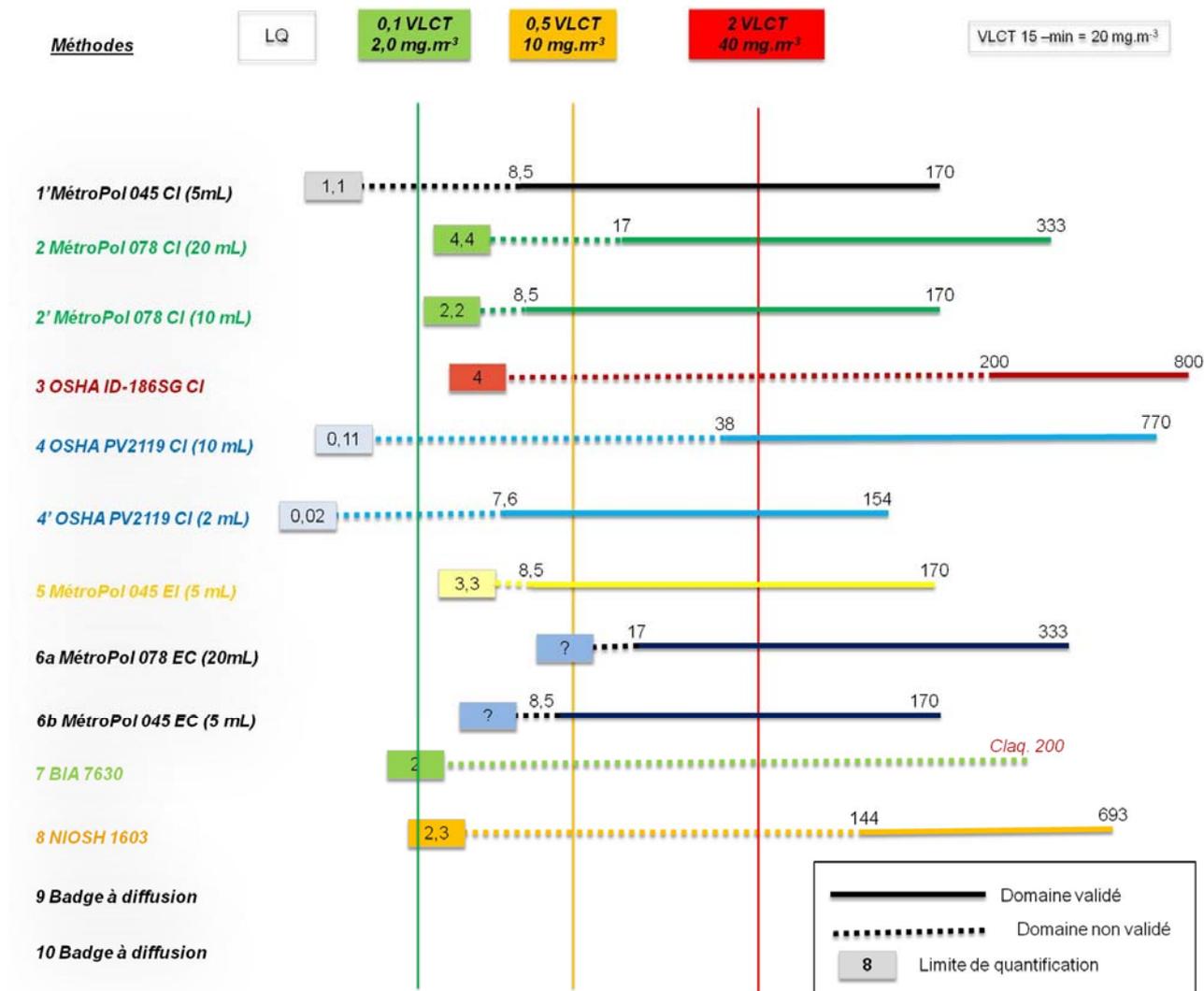


Figure 1 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 VLCT-15min de l'acide acétique (2 à 40 mg.m<sup>-3</sup>)

Les méthodes 3, 6a, 6b, 7, 9 et 10 sont classées en catégorie 3, pour les raisons suivantes :

- Manque de sensibilité (méthode 3),
- Domaine de validation non déterminé (méthode 7)
- Critères de performance analytiques non renseignés (méthodes 6a et 6b)
- Absence de données de validation (méthodes 9 et 10)

Les méthodes retenues en catégories 1A, 1B et 2, sont décrites en détail dans la partie B du rapport.

## Conclusions et recommandations

Les méthodes recensées et étudiées ont été développées pour évaluer des expositions plus élevées, 25 et 37 mg.m<sup>-3</sup> respectivement sur des durées de 8 heures ou 15 minutes. Leur validation a été réalisée dans un domaine de concentration généralement supérieur à celui requis pour valider la valeur proposée par le CES VLEP de 20 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 minutes de prélèvement.

Les méthodes décrites dans les protocoles INRS MétroPol 045 (prélèvements sur Florisil®), et 078 (prélèvement sur filtres imprégnés de carbonates) et PV-2119 de l'OSHA (prélèvement sur charbon actif) puis analyse par chromatographie d'exclusion d'ions ou ionique, répondent aux préconisations et exigences de la norme NF-EN 482. Elles permettent d'évaluer la concentration de l'acide acétique dans une atmosphère aux fins de comparaison avec la VLCT-15min sous la condition de réduire pour certaines le volume de désorption. Les analyses par chromatographie ionique et chromatographie d'exclusion d'ions sont classiques et la réduction du volume de désorption d'un facteur 2 à 5 n'affecte pas la qualité des analyses. Ces méthodes sont classées dans les catégories 1B et 2.

Pour le contrôle technique de la VLCT dans un cadre réglementaire<sup>9</sup>, les méthodes mettant en œuvre une analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique et décrites dans les protocoles INRS MétroPol 045 et 078 et PV-2119 de l'OSHA sont suffisamment sensibles pour évaluer le dixième de la VLCT-15min recommandée par le CES. Elles sont classées 1B dans ce cadre précis.

Le protocole 1603 du NIOSH permet l'estimation de l'exposition avec suffisamment de sensibilité et utilise une technique commune à de nombreux laboratoires. Destiné à l'évaluation de concentrations importantes, ce protocole a été validé dans une gamme éloignée de celle qui est ici concernée, le groupe la classe dans la catégorie 2 des méthodes indicatives.

Les autres protocoles décrits ne peuvent être recommandés soit par manque de sensibilité (OSHA ID-186SG, NIOSH 1603), soit par le manque total ou critique de données de validations (INRS MétroPol 078 pour l'analyse par électrophorèse capillaire et BIA 7320). Les méthodes de diffusion sur badge ne sont préconisées par le fabricant que pour une exposition de 8 heures, elles ne présentent aucune donnée de validation et reposent sur le recours à un débit d'échantillonnage calculé. Pour l'ensemble de ces raisons, le groupe classe dans la catégorie 3 ces protocoles et ne les recommande pas.

---

<sup>9</sup> Les critères de validation et de performance pour les méthodes destinées au suivi des VLCT sont définis par la norme NF EN 482 sur un intervalle de 0,5 à 2 fois la VLCT. La réglementation française impose, dans le cas de contrôle technique de la valeur limite, que la méthode de mesure permette de mesurer le dixième de la VLCT-15min (Arrêté du 15 décembre 2009 relatif aux contrôles techniques des valeurs limites d'exposition professionnelle sur les lieux de travail et aux conditions d'accréditation des organismes chargés des contrôles, publié au JO du 17 décembre 2009). De ce fait, lorsque la méthode ne permet pas de mesurer le dixième de la VLCT-15min, celle-ci ne peut pas être classée en catégorie 1A ni 1B à des fins de contrôle réglementaire de la VLCT-15min. Par contre, elle pourrait être classée en catégorie 1A ou 1B uniquement à des fins d'évaluation de l'exposition professionnelle.

Le groupe recommande les méthodes suivantes :

Méthode		Protocole	Catégorie	
			pour le suivi des expositions court terme	pour contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
N°	descriptif			
1	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil® - Chromatographie ionique avec détection conductimétrique	MétroPol 045 INRS (2003)	1B	
2	Prélèvement actif par pompage au travers d'un filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Chromatographie ionique avec détection conductimétrique	MétroPol 078 INRS (2003)	1B	
4	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif, désorption NaOH -Chromatographie ionique avec détection conductimétrique	PV-2119 OSHA (2003)	1B	
5	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil® - Chromatographie par exclusion ionique avec détection conductimétrique	MétroPol 045 INRS (2003)	1B	2
8	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif. Chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme	NMAM 1603 NIOSH (1994)	2	

---

## Rapport d'expertise collective

---

## Sigles et abréviations

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists

AIHA : American Industrial Hygiene Association

BMD : Benchmark dose

CES : Comité d'Experts Spécialisés

CL50 : Concentration létale 50

CLP : désigne le règlement (CE) n° 1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges

COCT : Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail (COCT)

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

CSLEP : Comité Scientifique en matière de Limites d'Exposition Professionnelle à des agents chimiques ou SCOEL en anglais

DECOS : Dutch Expert Committee on Occupational Safety

DL<sub>50</sub> : Dose Létale 50

GC/FID : Chromatographie en Phase Gazeuse avec Détection par Ionisation de Flamme

GESTIS : GEfahrStoffInformationsSystem (système d'information sur les substances dangereuses)

HPLC : High Pressure Liquid Chromatography

HSE : Health and Safety Executive

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité (France)

IRSST : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail

ISO : International Standard Organisation

LD50 : Dose létale 50

LOAEL : Lowest Observed Adverse Effect Level; dose minimale entraînant un effet néfaste observé

LOD : Limit Of Detection (limite de détection)

LOQ : Limit Of Quantification (limite de quantification)

MDHS : Methods for the Determination of Hazardous Substances (méthodes définies par le HSE)

NIOSH : National Institut for Occupational Safety and Health (USA)

NMAM : NIOSH Manual of Analytical Methods

NOAEL : No Observed Adverse Effect Level; dose maximale sans effet néfaste observé

OEHHA : Office of Environmental Health Hazards Assessments

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

Pa : Pascal (unité)

PC : poids corporel

PEL : Permissible Exposure Limits (valeurs définies par l'OSHA)

PM : Poids Moléculaire

ppm : parties par millions

PST : Plan Santé au Travail

REL : Recommended Exposure Limits (valeurs définies par le NIOSH)

SCOEL : Scientific Committee for Occupational Exposure Limits (ou CSLEP en français)

STEL : Short Term Exposure Limit (limite d'exposition court terme)

TWA : Time Weighted Average (moyenne pondérée dans le temps)

UE: Union Européenne

US EPA : United-States Environmental Protection Agency

UV : detection UltraViolet

VLCT : Valeur Limite Court Terme

VLEP : Valeur Limite d'Exposition Professionnelle

VME : Valeur Moyenne d'Exposition

## Préambule

Le dispositif français d'établissement des VLEP comporte trois phases clairement distinctes :

- une phase d'expertise scientifique indépendante (seule phase confiée à l'agence) ;
- une phase d'établissement d'un projet réglementaire de valeur limite contraignante ou indicative par le ministère chargé du travail ;
- une phase de concertation sociale lors de la présentation du projet réglementaire au sein du Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail (COCT). L'objectif de cette phase étant de discuter de l'effectivité des valeurs limites et de déterminer d'éventuels délais d'application, fonction de problèmes de faisabilité technico-économique.

L'organisation de la phase d'expertise scientifique nécessaire à la fixation des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) a été confiée à l'Afsset dans le cadre du plan santé au travail 2005-2009 (PST), puis à l'Anses suite à la fusion de l'Afsset et de l'Afssa en 2010.

Les VLEP telles que recommandées par le CES « expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel », sont des niveaux de concentration en polluants dans l'atmosphère des lieux de travail à ne pas dépasser sur une période de référence déterminée et en deçà desquels le risque d'altération de la santé est négligeable. Même si des modifications physiologiques réversibles sont parfois tolérées, aucune atteinte organique ou fonctionnelle de caractère irréversible ou prolongée n'est admise à ce niveau d'exposition pour la grande majorité des travailleurs. Ces niveaux de concentration sont déterminés en considérant que la population exposée (les travailleurs) est une population qui ne comprend ni enfants ni personnes âgées.

Ces niveaux de concentrations sont déterminés par les experts du CES à partir des informations disponibles dans des études épidémiologiques, cliniques, de toxicologie animale, etc. L'identification de ces concentrations sécuritaires pour la santé humaine nécessitent généralement d'appliquer des facteurs d'ajustement aux valeurs identifiées directement par les études. Ces facteurs permettent de prendre en compte un certain nombre d'éléments d'incertitude inhérents à la démarche d'extrapolation conduite dans le cadre d'une évaluation des effets sanitaires des substances chimiques sur l'Homme.

Trois types de valeurs sont recommandées par le CES :

- Valeur limite d'exposition 8 heures : il s'agit de la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur au cours d'un poste de travail 8 heures. Dans l'état actuel des connaissances scientifiques (en toxicologie, médecine, épidémiologie), la VLEP-8h est censée protégée d'effets sur la santé à moyen et long termes, les travailleurs exposés régulièrement et pendant la durée d'une vie de travail à l'agent chimique considéré.
- Valeur limite d'exposition à court terme (VLCT) : il s'agit de la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur sur une période de référence de 15 minutes pendant le pic d'exposition quelle que soit sa durée. Elle vise à protéger les travailleurs des effets néfastes sur la santé (effets toxiques immédiats ou à court terme, tels que des phénomènes d'irritation), dus à des pics d'exposition.
- Valeur plafond : il s'agit de la limite de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur, qui ne doit être dépassée à aucun moment de la période de travail. Cette valeur est appliquée aux substances reconnues comme irritant fort ou corrosif ou pouvant causer un effet grave potentiellement irréversible, à très court terme

Ces trois types de valeurs sont exprimés :

- soit en  $\text{mg.m}^{-3}$ , c'est-à-dire en milligrammes d'agent chimique par mètre cube d'air et en ppm (parties par million), c'est-à-dire en centimètres cube d'agent chimique par mètre cube d'air, pour les gaz et les vapeurs ;
- soit en  $\text{mg.m}^{-3}$  uniquement, pour les aérosols liquides et solides ;
- soit en  $\text{f.cm}^{-3}$ , c'est-à-dire en fibres par  $\text{cm}^3$  pour les matériaux fibreux.

La valeur de la VLEP-8h peut être dépassée sur de courtes périodes pendant la journée de travail à condition toutefois :

- que la moyenne pondérée des valeurs sur l'ensemble de la journée de travail ne soit pas dépassée ;
- de ne pas dépasser la valeur de la VLCT si elle existe.

En plus des VLEP, le CES évalue la nécessité d'attribuer ou non une mention « peau », lorsqu'une pénétration cutanée significative a été identifiée (Anses, 2014). Cette mention indique la nécessité de prendre en compte la voie d'exposition cutanée dans l'évaluation de l'exposition et, le cas échéant, de mettre en œuvre des mesures de prévention appropriées (telles que le port de gants de protection). En effet, la pénétration cutanée des substances n'est pas prise en compte pour la détermination des niveaux de valeurs limites atmosphériques et peut donc potentiellement entraîner des effets sanitaires indépendamment du respect de ces dernières.

Le CES évalue également la nécessité d'attribuer ou non une mention « ototoxicité » signalant un risque d'atteinte auditive en cas de co-exposition au bruit et à la substance en dessous des limites d'exposition recommandées afin que les préventeurs mettent en place des mesures appropriées (collective, individuelle et médicale) (Anses, 2014).

Le CES évalue également les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail. La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure des expositions aux fins de comparaison à une VLEP ont été évaluées notamment sur leur conformité aux exigences de performance de la NF-EN 482<sup>10</sup> et de leur niveau de validation. Suite à cette évaluation, les méthodes peuvent être classées en différentes catégories :

- catégorie 1A : méthode permettant la mesure d'une VLEP contraignante ; la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : méthode permettant la mesure d'une VLEP contraignante sous conditions de préciser quelques points de la méthode (une grande majorité des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : méthode permettant la mesure d'une VLEP indicative ; il manque des données pour que la méthode puisse être validée ;
- catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée et ne doit pas être utilisée à des fins de comparaison aux VLEP.

---

<sup>10</sup> NF EN 482 – 2012 : Exposition sur les lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

## Partie A – Rapport d'évaluation des effets sur la santé

# 1. Informations générales

L'acide acétique est un liquide transparent, incolore et inflammable. Il libère facilement des vapeurs à l'odeur âcre caractéristique de vinaigre. L'acide acétique est particulièrement utilisé pour la synthèse de composés organiques tels que l'anhydride acétique ou des esters acétiques et dans d'autres procédés industriels : plasturgique, pharmaceutique, phytosanitaire, textile, alimentaire...

## 1.1. Identification

Nom	Acide acétique
Numéro CAS	64-19-7
Numéro EINECS	200-580-7
Synonymes	Acide éthanoïque, acide éthylique
Formule	CH <sub>3</sub> COOH

## 1.2. Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	60,05
Point d'ébullition :	117,9 °C
Point de fusion :	16,6°C
Pression de vapeur :	1,57 kPa à 20°C 55,53 kPa à 100°C
Densité de vapeur (air =1)	2,07
Densité à 20°C	1,0495

Source : INRS, 2011

A 20°C et sous 101 kPa, 1ppm = 2,4 mg.m<sup>-3</sup>

### 1.3. Classifications et tableaux des maladies professionnelles

Classification européenne (1 <sup>e</sup> ATP du règlement (CE) n°1272/2008 du 10/08/2009)	Acide acétique 100 % : Liquide Inflammable ; cat. 3 Corrosif pour la peau ; cat. 1A
Classification CIRC	Non étudié
Tableau de maladie professionnelle	Non concerné

## 2. VLEP existantes

France (circulaire du 19 juillet 1982)	VLCT-15 min = 25 mg.m <sup>-3</sup> (10 ppm)
Directive européenne 91/322/CE	VLEP-8h = 25 mg.m <sup>-3</sup> (10 ppm) VLCT-15 min : Non déterminée
SCOEL (EU) (2012)	VLCT-15 min = 20 ppm (50 mg.m <sup>-3</sup> ) 8h TWA = 10 ppm (25 mg.m <sup>-3</sup> ) SCOEL /SUM/98 June 2012
ACGIH (2009)	8h-TWA = 10 ppm (25 mg.m <sup>-3</sup> ) STEL= 15 ppm (37 mg.m <sup>-3</sup> )
NIOSH	REL = 10 ppm (25 mg.m <sup>-3</sup> ) STEL= 15 ppm (37 mg.m <sup>-3</sup> )

### 3. Résumé de la synthèse du SCOEL

L'irritation de la peau et des muqueuses est l'effet critique résultant de l'exposition aux vapeurs d'acide acétique. Des données dose dépendantes fiables de l'irritation chez l'Homme permettent la construction de valeurs limites d'exposition. Le NOAEL chez l'Homme est 5 ppm ( $12,5 \text{ mg.m}^{-3}$ ) et le LOAEL, avec de faibles plaintes d'irritation, est 10 ppm ( $25 \text{ mg.m}^{-3}$ ).

Le SCOEL conclut que l'effet critique retenu est l'irritation cutanée et celle des muqueuses membranaires et qu'il existe une bonne relation dose réponse pour l'irritation sensorielle chez l'Homme susceptible d'être utilisée pour construire des VLEP (SCOEL, 2011).

Il estime que des effets irritants subjectifs mineurs ont été rapportés chez des volontaires exposés à 10 ppm par Ernstgard *et al.* (2006), qui n'ont pas été retrouvés dans l'étude Van Thriel *et al.* (2008).

L'étude de Van Thriel *et al.* (2008 citée dans SCOEL, 2011) est publiée dans une revue allemande non référencée par les bases de données scientifiques (Pubmed et Scopus par exemple). Elle est décrite dans le document SCOEL comme suit :

Etude chez 24 sujets volontaires (13 hommes, 11 femmes) exposés à 0,6 ; 5 et 10 ppm d'acide acétique pendant 4 heures.

La valeur de 0,6 ppm a été choisie comme contrôle pour l'absence d'odeur et d'effet non-irritant. Une moyenne de 5 ppm de concentration d'exposition a été réalisée en faisant varier l'exposition entre 0,3 ppm et 4 pics de 10 ppm pendant 4 heures. Une exposition continue à 10 ppm a été également appliquée.

Des symptômes olfactifs étaient observés chez les volontaires signalant une odeur à 10 ppm (exposition continue), mais après 150 minutes l'odeur ressentie était modérée.

L'irritation des yeux a diminué au cours de l'exposition de 4 heures. Elle a été mentionnée comme faible/modérée pour l'exposition continue à 10 ppm. Dans l'ensemble il n'y avait pas d'indicateurs physiologiques de l'irritation sensorielle jusqu'à 10 ppm d'exposition, mais des sensations ont été rapportées par les volontaires pour une faible irritation nasale.

Un seuil d'irritation pour l'acide acétique a été déterminé dans une série d'expositions très brèves (quelques secondes) (Van Thriel *et al.*, 2006 citée dans SCOEL, 2011). Ce seuil est appelé seuil de latéralisation, il est basé sur la stimulation des terminaisons du nerf trijumeau et peut être attribué à une narine. Le seuil de latéralisation de l'acide acétique était de  $40 \text{ mg.m}^{-3}$  (Van Thriel *et al.*, 2006).

Le SCOEL conclut qu'aucune des deux études n'a montré de modifications physiologiques liées à l'irritation jusqu'à 10 ppm et propose de ce fait sans explication supplémentaire, une VLEP-8h de 10 ppm et une VLCT de 20 ppm.

## 4. Cinétique et métabolisme

Les vapeurs d'acide acétique sont facilement absorbées par les poumons. L'ion acétate est ensuite rapidement métabolisé par de nombreux tissus car il intervient dans de nombreux métabolismes : synthèse du glycogène, des acides gras, des stéroïdes et stérols, acétylation des amines... La rapidité de sa métabolisation a été montrée par une faible quantité d'acétate retrouvée dans les urines suite à une administration sous-cutanée ou intra-péritonéale chez l'animal (1 à 2 g/kg). L'acide acétique, ou sa forme ionique acétate est présent dans de nombreux aliments d'origine animale et végétale. Sur la base de la concentration dans l'alimentation humaine, la dose quotidienne absorbée par l'alimentation est estimée à 2,1 g/jour d'acide acétique et 0,23 g/jour d'acétate de sodium (Katz et Guest 1994). Le renouvellement de l'ion acétate chez l'Homme est estimé, par l'utilisation du (1-13C) acétate, à  $7,5 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{min}^{-1}$  soit 45 g/jour (Simoneau *et al.* 1994).

## 5. Toxicité générale

### 5.1. Toxicité chez l'Homme

#### 5.1.1 Toxicité aiguë

L'acide acétique sous sa forme liquide est corrosif lorsqu'il est pur, c'est aussi un irritant puissant pour la peau, les yeux et les muqueuses à des concentrations plus faibles. De nombreux cas cliniques suite à des expositions accidentelles à l'acide acétique pur par voie cutanée ou oculaire sont présents dans la littérature. En contact avec les yeux, l'acide acétique provoque, entre autre, des brûlures de la cornée (Von Oettingen, 1960) mais aussi une photophobie, une hyperémie conjonctivale et une opacification cornéenne (Health Council of the Netherlands, 2004). En contact avec la peau, l'acide acétique pur provoque des brûlures modérées, un érythème diffus et une hyperémie dans les 30 minutes suivant l'application. Dans une étude inter-laboratoire, des volontaires exposés durant 4 heures à une solution d'acide acétique diluée à 10 % par l'intermédiaire de patch n'ont montré qu'une irritation légère au site de contact (Griffith *et al.* 1996).

De fortes concentrations en acide acétique dans l'atmosphère (24 000 ppm et plus) provoquent chez l'Homme une irritation des yeux, des muqueuses nasales et des voies respiratoires supérieures. Des concentrations dans l'atmosphère de 800 à 1200 ppm ne peuvent être tolérées par l'Homme plus de trois minutes à cause d'une hypersécrétion lacrymale et d'une intense irritation des yeux, du nez et de la gorge (Von Oettingen, 1960). Un travailleur d'une usine de pétrochimie qui a accidentellement respiré des vapeurs chaudes d'acide acétique glacial a développé une obstruction des voies respiratoires caractérisée par une dyspnée lors d'efforts physiques ainsi qu'une pneumonie interstitielle et une inflammation des bronches (Rajan et Davies 1989). Cette étude de cas montre aussi une récupération dans les 18 mois suite à l'exposition grâce à un traitement thérapeutique.

Ernstgård *et al.* (2006), ont étudié les effets d'une exposition de 2 heures à de faibles concentrations en vapeur d'acide acétique chez l'Homme. Cette étude porte sur 12 adultes volontaires (6 hommes, 6 femmes), âgés entre 20 et 40 ans, sains et non-fumeurs, exposés au repos et durant 2 heures à des vapeurs d'acide acétique de 0, 5 et 10 ppm, dans une chambre d'exposition de 20 m<sup>3</sup> (15 jours d'intervalle entre deux doses d'exposition). Les effets ont été évalués par un questionnaire portant sur des gênes ressentis au niveau des yeux, du nez et de la gorge, des difficultés respiratoires, l'odeur perçue, les maux de tête, la fatigue, les vertiges et une « sensation d'intoxication ». Les questionnaires étaient remplis durant et après l'exposition. Durant l'exposition, la mesure de la fréquence du clignement des yeux a été utilisée comme indicateur de l'irritation des yeux. Des mesures sur les fonctions pulmonaires, du gonflement et de la résistance des cavités nasales et de marqueurs sanguins de l'inflammation ont été effectuées aussi après exposition.

D'après les évaluations des symptômes, seules les notations sur la gêne ressentie au niveau du nez et l'odeur perçue par les volontaires sont significativement supérieures et ce, durant les 2 heures d'exposition. L'inconfort ressenti au niveau des voies nasales étant faible mais significative à 10 ppm (25 mg.m<sup>-3</sup>). L'odeur était très peu perçue à 5 ppm et légère à 10 ppm. Les mesures des fonctions pulmonaires pendant et après expositions ne révèlent pas d'effets dose-dépendant significatifs. De même pour le gonflement et la résistance des cavités nasales et les marqueurs sanguins de l'inflammation. L'observation du clignement des yeux des volontaires exposés montre une légère augmentation de la fréquence en fonction de la concentration mais sans significativité. Dans cette étude, l'auto-évaluation des volontaires exposés par le biais d'un questionnaire semble être plus sensible que les mesures faites pour détecter des effets d'irritation.

Il est cependant à noter que les résultats de marqueurs sanguins d'inflammation sont négatifs.

Shusterman *et al.* (2005) ont exposé seize sujets adultes (21 à 63 ans) atteints d'allergie nasale, à 15 ppm d'acide acétique vapeur pendant 15 min tous les jours pendant une semaine. Les résultats montrent que le groupe de personnes allergiques avaient tous une obstruction nasale peu de temps après ou même en cours d'exposition contrairement au groupe témoin qui ne montrait aucun symptôme. Cette étude permet ainsi d'identifier un LOAEL, relatif à une population sensible, de 15 ppm pour une exposition de 15 min à l'acide acétique.

### 5.1.2 Toxicité chronique

Parmeggiani et Sassi (1954) ont étudié 5 travailleurs italiens âgés de 37 à 45 ans et œuvrant dans une entreprise de fabrication d'acétate de cellulose depuis 7 à 12 ans, où de l'acide acétique était présent continuellement dans l'atmosphère à des concentrations comprises entre 26 et 92 ppm (64 et 230 mg.m<sup>-3</sup>). Ces travailleurs étaient aussi quotidiennement assignés à des opérations de déchargement de filtres les exposant durant environ 30 minutes à des concentrations élevées en acide acétique de 139 et 260 ppm (348 et 650 mg.m<sup>-3</sup>). Ils présentaient tous des lésions de la peau (noirceur, sécheresse, callosités, fissures douloureuses...), des hyperémies des conjonctives et une augmentation de la sécrétion lacrymale sans atteintes cornéennes, des hyperémies du pharynx, des dents noircies et érodées ainsi que des troubles gastriques et respiratoires chroniques : bronchites chroniques asthmatiformes avec un cas d'emphysème pulmonaire. L'auteur indique aussi que les travailleurs exposés semblent avoir développé une tolérance à l'irritation de l'acide acétique lors des expositions aiguës puisqu'ils supportaient des concentrations dans l'atmosphère bien supérieures aux concentrations tolérables par la population générale.

Ghiringhelli et Fabio (1957), ont aussi étudié un groupe de 12 travailleurs employés depuis 2 à 19 ans dans l'usine décrite dans l'étude précédente et exposés à des concentrations moyennes en vapeur d'acide acétique de 125 mg.m<sup>-3</sup> (avec des pointes à 440 mg.m<sup>-3</sup> pendant certaines phases de travail). Ces travailleurs présentaient tous des dermatoses hyperkératosiques des zones exposées, huit d'entre eux présentaient des signes d'irritations respiratoires et de la conjonctive. Et enfin, cinq travailleurs sur les douze présentaient des érosions de leurs incisives.

#### Sensibilisation :

Des cas de réaction d'hypersensibilisation de type I à l'éthanol contenu dans des boissons alcoolisées et provoquées par l'ingestion d'acide acétique ont été rapportées. L'acide acétique étant un métabolite de l'éthanol.

## 5.2. Toxicité chez l'animal

Les études sur la toxicité de l'acide acétique par inhalation chez l'animal sont peu nombreuses.

Les données chez l'animal montrent une toxicité aiguë modérée de l'acide acétique avec une LD<sub>50</sub> orale chez le rat et la souris de 3310 et 4960 mg.kg<sup>-1</sup> respectivement et une LC<sub>50</sub> de 5620 ppm chez la souris exposé pendant une heure (SCOEL, 2011). Des concentrations supérieures à 1000 ppm provoquent des symptômes transitoires d'irritation de la conjonctive et des voies respiratoires supérieures.

Le potentiel irritant de l'acide acétique sur les voies respiratoires a été étudié chez la souris par de Ceaurriz *et al.* (1981). Dans cette étude la concentration en vapeur dans l'atmosphère inhalable

associé à une diminution de 50% de la fréquence respiratoire a été utilisée comme indicateur du pouvoir irritant sur les voies respiratoires (RD<sub>50</sub>). La RD<sub>50</sub> de l'acide acétique chez la souris a été estimé à 163 ppm soit 408 mg.m<sup>-3</sup>.

La formation d'escarres a été notée lors de l'application de 0,5 ml d'acide acétique glacial non dilué, pendant 4 heures sur la peau intacte de lapins (cité par ACGIH, 2004) ce qui valide la classification en substance corrosive. Comme d'autres acides, quand l'acide acétique glacial est appliqué sur les yeux de lapins, une destruction immédiate et sévère de la vue survient due à une opacification de la cornée (ACGIH 2004)

Une LD<sub>50</sub> cutanée de 1060 mg/kg a été rapportée chez les lapins (ACGIH, 2004)

### 5.2.1 Mutagénicité et génotoxicité

Les tests de mutagénicité de l'acide acétique sur les souches de *S. typhimurium* TA97, TA98, TA100 et TA1535 pour des concentrations de 100 à 6666 µmol/boîte se sont révélés négatifs avec ou sans activation métabolique (Zeiger *et al.* 1992). De même, aucun effet mutagène n'a été observé chez *S. cerevisiae* avec ou sans activation métabolique issus de préparation de foie de souris, de rat ou de singe (Katz et Guest 1994).

### 5.2.2 Cancérogénicité

L'acide acétique n'a pas été testé chez l'animal pour son pouvoir cancérogène. Toutefois, l'acide acétique semble être un promoteur faible et favorise la progression de tumeurs dans un modèle de cancérogénèse de peau de souris (Rotstein et Slaga 1988).

## 6. Construction des VLEP

### 6.1. Valeur limite court terme sur 15 minutes

L'exposition aux vapeurs d'acide acétique peut provoquer une corrosion de la peau et des yeux, une irritation sévère de la peau, des yeux, du nez et de la gorge. Une exposition chronique à de fortes concentrations d'acide acétique peut provoquer une érosion dentaire, des dermatoses et des bronchites chroniques.

A partir du profil toxicologique, l'irritation des muqueuses et des voies respiratoires supérieures est retenu comme effet critique, l'étude d'Erntsgard 2006 est choisie comme étude clé.

Cette étude menée chez des individus exposés pendant 118 minutes montre que tous les résultats pour identifier un effet (fonctionnel et/ou biochimique) sont négatifs à 10 ppm. Bien que certains participants aient mentionné avoir ressenti des effets à 10 ppm (une gêne au niveau du nez et une odeur perçue), le CES a estimé que de telles manifestations étaient subjectives. Elles n'ont par conséquent pas été prises en compte, considérant que **cette dose de 10 ppm est un NOAEL**.

Selon la loi de Haber<sup>11</sup>, modifiée par ten Berger (1986), la concentration et le temps sont considérés comme des paramètres d'influence équivalente sur la toxicité. Ceci conduit à considérer que l'incidence et/ou la sévérité d'un effet dépend de l'exposition totale à une substance potentiellement toxique sans faire de distinction entre les pics d'exposition et les expositions plus étalées dans le temps.

Dans le cas des valeurs de référence court terme (exposition aigue), les limites du modèle  $c \times t$  étant reconnues, la formule  $c^n \times t$  a été développée, n étant dérivée de façon empirique (OEHHA, 1999).

En considérant l'hypothèse que la toxicité d'une substance est dépendante de la concentration et de la durée d'exposition, alors la relation concentration-temps-réponse peut être exprimée par l'équation :

$$c^n \times t = k$$

où :

- c est la concentration de la substance dans l'air nécessaire à l'induction d'un effet donné
- t est la durée d'exposition nécessaire à l'induction d'un effet donné
- k est un effet constant
- n étant un facteur d'ajustement

La détermination de la valeur de n est basée sur la publication de ten Berge *et al.* (1986), selon laquelle, pour un certain nombre de substances, la valeur de n est comprise entre 0,8 et 3,5 pour des effets aigus. Néanmoins, selon les recommandations de l'OEHHA, lorsque la durée de l'exposition de l'étude diffère de celle pour laquelle la valeur limite aigue est calculée, la relation  $c^n \times t$  doit être utilisée comme ajustement au temps. Ainsi, quand la valeur de n est disponible

<sup>11</sup> L'équation présentée correspond à une adaptation par ten Berger (1986) de l'équation de Haber qui initialement avait décrit que la relation entre la concentration, la durée d'exposition et l'effet était constante (loi de Haber) et que cela pouvait être traduit par l'équation  $C \times t = k$ . Même si l'équation a été modifiée, il est communément admis que la relation décrite est appelée loi de Haber.

dans la littérature, celle-ci doit être utilisée. Dans le cas contraire, une valeur de n par défaut est utilisée comme suit :

- n = 2 pour extrapoler les effets d'une exposition de 1 heure à partir d'une exposition plus longue ;
- n = 1 pour extrapoler les effets d'une exposition de 1 heure à partir d'une exposition plus courte (plus protecteur).

S'agissant de l'acide acétique, une recherche bibliographique a confirmé l'absence de calcul de n. Si les recommandations de l'OEHHA (1999) sont prises en compte, il s'agit du cas typique où une concentration sans effet a été estimée pour un temps t plus long que celui pour lequel la valeur de référence doit être fixée.

Dans ce cas n=2.

**L'application de la loi de Haber<sup>12</sup> permet de calculer un NOAEL ajusté à 15 min de 28 ppm.**

Ainsi, partant du NOAEL ajusté à 15 min de 28 ppm, Il est proposé d'appliquer :

- un facteur de sécurité de 3 pour tenir compte de la variabilité interindividuelle : l'étude clé utilisée a été réalisée sur 12 volontaires sains, non-fumeurs et âgés entre 20 et 40 ans représentatifs dans une moindre mesure de la population des travailleurs, les individus sensibles à l'exposition aux gaz irritants pouvant souffrir de maladies préexistantes comme l'asthme sont aussi inclus dans ce facteur.

**On obtient : 28 (ppm) / 3 = 9,3 ppm soit 22,5 mg.m<sup>-3</sup> (facteur de conversion à 20°C et 101 kPa)**

**Cette valeur de 22,5 mg.m<sup>-3</sup> est arrondie pour recommander une VLCT-15min de 20 mg.m<sup>-3</sup>**

## 6.2. Valeur limite d'exposition professionnelle sur 8h

Peu de données ont été trouvées pour construire une VLEP-8h. Cependant, dans l'étude de Parmeggiani *et al.*, (1954) seule étude disponible pour la toxicité humaine long terme, des effets locaux d'apparition tardive (érosions dentaires, callosités, bronchites chroniques, etc.), ont été constatés lors d'exposition à des valeurs moyennes situées entre 26 et 92 ppm, accompagnées de pics d'exposition.

Le CES estime que limiter l'exposition via une VLCT empêchera la survenue des effets longs termes identifiés.

Aucune VLEP-8h n'est donc proposée pour l'acide acétique.

## 6.3. Mention peau

La substance n'induisant pas d'effet systémique et ne disposant pas de donnée quantitative permettant de calculer une absorption cutanée, la mention peau ne peut pas être attribuée pour l'acide acétique.

---

<sup>12</sup>  $10^2 \text{ (ppm)} * 120 \text{ (minutes)} = (\text{NOAEL}_{\text{ajusté}})^2 * 15 \text{ (minutes)}$

## 7. Conclusions

Pas de VLEP-8h recommandée

VLCT-15min : 20 mg.m<sup>-3</sup>

Mention peau : non attribuée

## 8. Bibliographie

**American** Conference of Governmental Industrial Hygienists (**ACGIH**). Acetic Acid: TLV Chemical Substances 7th Edition Documentation; 2004 6 pages.

**Anses**. Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel – Document de référence. (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, France). 2014. 122 p.

**De Ceaurriz** JC, Micillino JC, Bonnet P, Guenier JP. Sensory irritation caused by various industrial airborne chemicals. *Toxicol Lett.* 1981 ; 2 :137-43.

**Ernstgård** L, Iregren A, Sjögren B, Johanson G. Acute effects of exposure to vapours of acetic acid in humans. *Toxicol Lett.* 2006 165: 22-30.

**Ghiringhelli** L, DiFabio A. Pathology due to acetic acid: observations on experimental animals and man. *Med Lav*, 1957 48: 560-561 (en italien).

**Griffiths** HA, Wilhelm KP, Robinson MK, Wang XM, McFadden JM, York M, Basketter DA. Interlaboratory evaluation of human patch test for the identification of skin irritation potential/hazard. *Food Chem Toxicol.* 1997, 35: 255-260.

**Health** Council of the Netherlands: Committee on Updating of Occupational Exposure Limits. Acetic acid; Health-based Reassessment of Administrative Occupational Exposure Limits. The Hague: Health Council of the Netherlands, 2004; 2000/15OSH/113.

**INRS**. (2011). Acide acétique – FT 24. In 'Fiches Toxicologiques'. (Institut National de Recherche et de Sécurité: Paris, France). Available on website <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2024> consulted 27/05/2013.

**Katz** GV, Guest D. Aliphatic carboxylic acids. *Patty's Industrial hygiene and toxicology ; Vol II, Pt E.* 1994 : 3523-3671.

**Office** of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA). Air toxic hot spots program risk assessment guidelines - Part I. The determination of acute reference exposure levels for airborne toxicants. 1999. (<http://www.oehha.org/air/pdf/acutereel.pdf>).

**Parmeggiani** L, Sassi C. Sui danni per la salute provocati dall'acido acetico nella produzione degli acetati di cellulosa. *Med Lav*, 1954 ; 45: 319-23.

**Rajan** KG, Davies BH. Reversible airways obstruction and interstitial pneumonitis due to acid acetic. *Brit J Ind Med*, 1989 ; 44 : 67-68.

**Rotstein** JB, Slaga TJ. Acetic acid, a potent agent of tumor progression in the multistage mouse skin model for chemical carcinogenesis. *Cancer Lett.* 1988 ; 42(1-2): 87-90.

**SCOEL** : Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Acetic Acid. SCOEL/SUM/98. 2011.

**Shusterman** D, Tarun A, MA Murphy and J Morris Seasonal Allergic Rhinitic and Normal Subjects Respond Differentially to Nasal Provocation with Acetic Acid Vapor. *Inhalation Toxicology*, 17:147–152, 2005.

**Simoneau** C, Pouteau E, Maugeais P, Marks L, Ranganathan S, champ M, Krempf M. Measurement of whole body acetate turnover in healthy subjects with stable isotopes. *Biol Mass Spectrom.* 1994, 23(7) : 430-3.

**Ten Berge** W. F., Zwart A. and Appelman L. M. Concentration-time mortality response relationship of irritant and systemically acting vapours and gases. *Journal of Hazardous Materials.* 1986; 13: 301-309.

**Von Oettingen.** The aliphatic acids and their esters: Toxicity and potential dangers. Arch Ind Health, 1960 21(1): 28-32.

**Zeiger E, Anderson B, Haworth S, Lawlor T and Mortelmans K.** Salmonella mutagenicity tests: V. Results from the testing of 311 chemicals. Environ. Mol. Mutagen. 1992, 19(Suppl 21):2–141.

## Annexe partie A - seuil de valeurs pour un effet très court terme ou un danger immédiat

### Les valeurs de l'AIHA

L'AIHA (American Industrial Hygiene Association) publie des valeurs ERPG (Emergency Response Planning Guidelines) en cas d'émission de substances toxiques pour une exposition d'une heure.

L'AIHA définit trois seuils d'effets correspondant à trois niveaux :

- ERPG-1 : concentration atmosphérique maximale en-dessous de laquelle il est probable que presque tous les individus pourraient être exposés jusqu'à une heure sans ressentir davantage que des légers effets transitoires ou détecter une odeur.
- ERPG-2 : concentration atmosphérique maximale en-dessous de laquelle il est probable que presque tous les individus pourraient être exposés jusqu'à une heure sans ressentir ou développer d'effets irréversibles ou incapacitants.
- ERPG-3 : concentration atmosphérique maximale en-dessous de laquelle il est probable que presque tous les individus pourraient être exposés jusqu'à une heure sans ressentir ou développer d'effet menaçant sa vie.

Pour l'acide acétique, les valeurs des ERPG (2009) pour une exposition allant jusqu'à une heure sont :

- ERPG-1 : 5 ppm
- ERPG-2 : 35 ppm
- ERPG-3 : 250 ppm

### Les Valeurs IDLH du NIOSH

IDLH signifie "Immediately Dangerous to Life or Health". Il s'agit de valeurs protégeant d'un danger immédiat pour la vie ou la santé. En matière de choix d'un appareil respiratoire, le NIOSH définit la IDLH comme étant la concentration d'une substance dans l'air à laquelle l'exposition risque d'entraîner la mort, de produire immédiatement ou à longue échéance des effets nocifs permanents sur la santé, ou d'empêcher la personne exposée de se soustraire à l'exposition. Cette norme vise à permettre à une personne exposée de quitter les lieux contaminés si son appareil respiratoire fait défaut. Il faut en pareil cas s'efforcer par tous les moyens d'évacuer les lieux.

Pour l'acide acétique, cette valeur est de 50 ppm (125 mg/m<sup>3</sup>) (mai 1994).

### Bibliographie

- o AIHA. American Industrial Hygienist Association. ERPG value for Nitric Acid. 2008. Disponible sur : <http://www.aiha.org/content/insideaiha/volunteer+groups/erpcomm.htm>.
- o NIOSH National Institute for Occupational Safety and Health Documentation for Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLH). Disponible sur : <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/intridl4.html>. Consulté en avril 2010.

## Partie B – Rapport d'évaluation des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail

## 1. Utilisations professionnelles

L'acide acétique est un réactif très utilisé dans l'industrie, notamment comme additif alimentaire, agent déchausage dans le tannage du cuir, solvant et acidifiant pour l'extraction du pétrole, catalyseur et additif dans la fabrication de colorants textiles, de solvants organiques (acétates minéraux ou organiques). Il est aussi employé comme produit de base dans la fabrication de plastiques, de peintures et d'adhésifs tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), l'acétate de cellulose et l'acétate de vinyle. L'acide acétique est aussi à la base de la production de l'anhydride acétique lui-même utilisé dans la teinture, les pigments, la pharmacie, la conserve et l'alimentation, les arômes du tabac.

La demande mondiale d'acide acétique est d'environ 6,5 millions de tonnes par an (Mt/a).

Industriellement, l'acide acétique est produit par l'oxydation en phase liquide du n-butane ou est récupéré comme produit secondaire dans la production d'acétate de cellulose ou d'alcool polyvinylique.

## 2. Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acide acétique dans l'air des lieux de travail

### 2.1. Recensement et classement des méthodes de mesure

Aucune méthode spécifique pour une mesure directe (appareil à lecture directe) n'a été recensée. Des méthodes avec prélèvements sans analyse existent, elles utilisent des tubes ou des badges colorimétriques à lecture directe où la coloration d'une plage de lecture indique une valeur approchée de la concentration atmosphérique mesurée. Ces méthodes indicatives et non spécifiques ne présentent aucune des données de validation requises pour être classées et ne seront donc pas développées dans le présent rapport.

Huit méthodes de mesure de l'exposition professionnelle à l'acide acétique, avec prélèvement actif à l'aide d'une pompe puis analyse, ont été recensées.

Quatre ont en commun la méthode d'analyse, la chromatographie liquide ionique avec ou sans colonne de suppression, associée à la détection conductimétrique :

- Prélèvement au travers d'un tube renfermant du Florisil<sup>®</sup>, désorption dans une solution de carbonates puis analyse (INRS, MétroPol 045, 2003) ;
- Prélèvement au travers d'un filtre en fibre de quartz imprégné par une solution de carbonates, désorption eau puis analyse (INRS, MétroPol 078, 2002) ;
- Prélèvement au travers d'un tube de charbon actif désorption dans une solution de tétraborures puis analyse (OSHA, ID-186SG, 1993) ;
- Prélèvement au travers d'un tube de charbon actif, désorption dans une solution alcaline d'hydroxyde de sodium puis analyse (OSHA, PV2119, 2003).

Deux méthodes sont proches quant à la méthode d'analyse mais diffèrent par le support de prélèvement :

- Prélèvement au travers d'un tube renfermant du Florisil<sup>®</sup>, désorption dans une solution de carbonates puis analyse par chromatographie ionique avec suppression, exclusion ionique ou électrophorèse capillaire, détection conductimétrique (INRS, MétroPol 045, 2003) ;
- Prélèvement au travers d'un filtre en fibre de quartz imprégné par une solution de carbonates, désorption eau puis analyse par chromatographie ionique avec suppression ou électrophorèse capillaire, détection conductimétrique (INRS, MétroPol 078, 2002) ;

Deux autres méthodes sont plus anciennes :

- Prélèvement au travers d'un tube contenant du gel de silice et analyse par chromatographie liquide avec détection UV (BGIA, 7320, 1993) ;
- Prélèvement au travers d'un tube contenant du charbon actif et analyse par chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme (NIOSH, 1603, 1994) ;

Enfin deux méthodes reposent sur le prélèvement passif avec diffusion du polluant dans une phase granulaire :

- Prélèvement sur un badge charbon actif, analyse par chromatographie ionique et détection conductimétrique ou chromatographie gazeuse et ionisation de flamme ;
- Prélèvement sur un badge Anasorb® GCB1 (équivalent Carbopack™ B), analyse par désorption thermique suivie de la chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme ou par spectrométrie de masse.

La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT) ont été évaluées notamment sur leur conformité aux exigences de performance de la NF-EN 482 et de leur niveau de validation. Suite à cette évaluation, les méthodes peuvent être classées en différentes catégories :

- 1A : méthode permettant la mesure d'une VLEP contraignante ; la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- 1B : méthode permettant la mesure d'une VLEP contraignante sous conditions de préciser quelques points de la méthode (une grande majorité des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- Catégorie 2 : méthode permettant la mesure d'une VLEP indicative ; il manque des données pour que la méthode puisse être validée ;
- Catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée et ne doit pas être utilisée à des fins de comparaison aux VLEP.

Le tableau suivant présente ce classement. Les méthodes retenues en catégories 1A, 1B et 2 sont décrites en détail dans le support technique en annexe 1.

**Tableau 2 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acide acétique dans l'air des lieux de travail**

N°	Méthodes	Protocoles	Catégorie
1	Prélèvement actif sur tube Florisil®, désorption Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> , Chromatographie ionique avec colonne de suppression, détection conductimétrique	MétroPol 045 (2003)	<b>1B</b> (1B pour contrôle réglementaire)
2	Prélèvement actif sur filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , désorption eau. Chromatographie ionique avec colonne de suppression, détection conductimétrique	MétroPol 078 (2003) ND2171 (2002)	<b>1B</b> (1B pour contrôle réglementaire)
3	Prélèvement actif sur tube charbon actif, désorption Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Chromatographie ionique avec suppression, détection conductimétrique	OSHA ID-186SG (1993)	<b>3</b>
4	Prélèvement actif sur tube charbon actif, désorption NaOH Chromatographie ionique avec suppression, détection conductimétrique	OSHA PV-2119 (2003)	<b>1B</b> (1B pour contrôle réglementaire)
5	Prélèvement actif sur tube Florisil®, désorption eau Chromatographie d'exclusion ionique, détection conductimétrique	MétroPol 045 (2003)	<b>1B</b> (2 pour contrôle réglementaire)
6a	Prélèvement actif sur filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , électrophorèse capillaire	MétroPol 078 (2003)	<b>3</b>
6b	Prélèvement actif sur tube Florisil®, désorption eau, électrophorèse capillaire	MétroPol 045 (2003)	<b>3</b>
7	Prélèvement actif sur tube gel de silice, HPLC, détection UV	BIA 7320 (1993)	<b>3</b>
8	Prélèvement actif sur tube charbon actif, désorption acide formique GC, détection FID	NIOSH 1603 (1994)	<b>2</b>
9	Prélèvement passif sur badge charbon actif, désorption Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , NaOH, chromatographie ionique, détection conductimétrique . Désorption acide formique, GC, détection FID		<b>3</b>
10	Prélèvement passif sur badge Anasorb® GCB1 (équiv. Carbo-pack™ B) Désorption thermique, GC, détection FID ou Masse		<b>3</b>

Le graphique ci-dessous présente le domaine pour lesquelles les différentes méthodes ont été testées ainsi que leur limite de quantification.

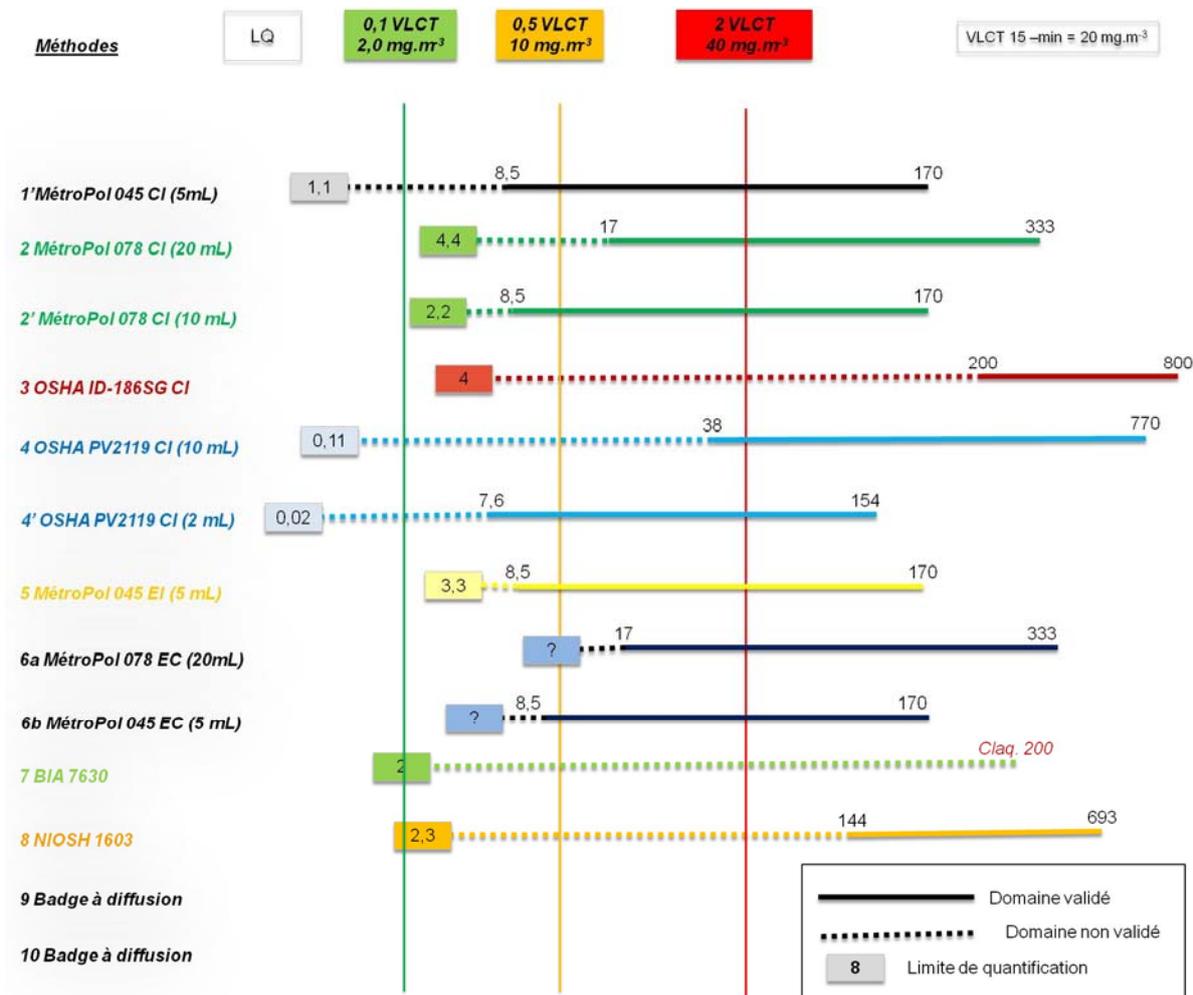


Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 VLCT-15min de l'acide acétique (2 à 40 mg.m<sup>-3</sup>)

Le domaine d'utilisation des méthodes 3 et 7 ne permet pas de les recommander, la méthode 3 étant insuffisamment sensible et la méthode 7 n'étant validée sur aucun domaine de concentration. Les méthodes 6a (prélèvement sur filtre de quartz imprégné) et 6b (prélèvement sur tube de florisil) mettant en œuvre une analyse par électrophorèse capillaire ne sont pas retenues en l'absence des critères de performance analytique de l'électrophorèse capillaire. Enfin les méthodes par prélèvement passif (méthodes 9 et 10) sont aussi écartées, aucune donnée de validation n'étant disponible.

## 2.2. Discussion des méthodes de mesure

### 2.2.1 Évaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1B.

**Méthode 1** : Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil®. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique, cette méthode est décrite dans le protocole MétroPol 045 de l'INRS (2003). Des éléments complémentaires de validation de la technique analytique sont disponibles dans le protocole MétroPol 078 de l'INRS (2003) et la note documentaire de l'INRS ND2171 (2002).

Domaine de validation : 8,5 à 170 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés et un volume de désorption de 5 mL

Incertitudes : NR mais supposées comparables à celles de la méthode 5, la validation en milieu industriel n'a pas montré de biais notables avec la méthode 2.

Limite de détection : 0,33 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés et désorption dans 5 mL (ND 2171)

Limite de quantification : 1,1 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés et désorption dans 5 mL

Efficacité de la désorption : 100 ± 2,6 % (8,5 à 170 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 L prélevés)

Taux de récupération : 94,5% ± 7,6 % (8,5 à 170 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 L prélevés)

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage : Capacité supérieure à 3 mg soit > 200 mg.m<sup>-3</sup> pour 15L d'air prélevé

Sélectivité de la méthode : La méthode est spécifique de l'acide acétique au travers de la séparation chromatographique mais les chlorures d'acides peuvent interférer.

Étude de la conservation : Les échantillons prélevés peuvent être conservés 21 jours à l'abri de la lumière et à 4°C.

#### Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15 min :

*La méthode est validée entre 0,4 et 2 VLCT-15min. La méthode est classée en catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme.*

*Pour le contrôle technique de la VLCT-15min dans un cadre réglementaire, cette méthode permet de mesurer le dixième de la VLCT-15min, elle est classée en catégorie 1B.*

**Méthode 2** : Prélèvement actif par pompage au travers d'un filtre de quartz imprégné de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, désorption eau. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique, cette méthode est décrite dans le protocole MétroPol 078 de l'INRS (2003) et dans la note documentaire ND2171 de l'INRS (2002).

Domaine de validation : 17 à 333 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés et un volume de désorption de 20 mL, celui-ci peut être réduit à 10 mL ce qui porte la borne inférieure à 8,5 mg.m<sup>-3</sup>. La surface du filtre ne permet pas sa désorption dans un volume de solution inférieur à 10 mL.

Incertitudes :

- Justesse : < 3,0 %
- Écart type de répétabilité : < 3,0%

Limite de détection : 1,33 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés et désorption dans 20 mL, 0,7 mg.m<sup>-3</sup> si désorption dans 10 mL

Limite de quantification : 4,4 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés et désorption dans 20 mL, 2,2 mg.m<sup>-3</sup> si désorption dans 10 mL

Efficacité de la désorption : > 99%(désorption de 20 mL).

Taux de récupération : > 99 % (génération gazeuse).

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage : > 333 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés.

Sélectivité de la méthode : La méthode est spécifique de l'acide acétique au travers de la séparation chromatographique mais les chlorures d'acides peuvent interférer.

Étude de la conservation : Les échantillons prélevés peuvent être conservés 25 jours à l'abri de la lumière et à la température ambiante.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15 min :

*La méthode est validée entre 0,85 et 2 VLCT-15min avec une limite de quantification inférieure à 0,5 VLCT-15 min.*

*Avec une désorption de 10 mL, volume suffisant pour conserver la qualité de l'analyse, la méthode pourrait être validée entre 0,4 et 2 VLCT-15 min (8,5 à 25 mg.m<sup>-3</sup>) avec une limite de quantification inférieure à 0,5 VLCT-15min. La méthode est classée en catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme.*

*Pour le contrôle technique de la VLCT-15min dans un cadre réglementaire, cette méthode devrait permettre de mesurer le dixième de cette valeur, elle est classée en 1B.*

**Méthode 4** : Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif, désorption NaOH. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique, cette méthode est décrite dans le protocole PV-2119 de l'OSHA (2003).

Domaine de validation : 38 à 770 mg.m<sup>-3</sup> pour 3 litres prélevés et un volume de désorption de 10 mL, la quantité de charbon dans le tube étant de 100 mg, celui-ci peut être réduit à 2,0 mL ce qui porte la borne inférieure à 7,6 mg.m<sup>-3</sup>.

Incertitudes :

- Justesse : < 2 % (38,6 mg.m<sup>-3</sup>, 3 litres prélevés et 6 répliques),
- Écart type de répétabilité : < 2 %

Limite de détection : 0,034 mg.m<sup>-3</sup> pour 3 litres prélevés et désorption dans 10 mL ; 0,007 mg.m<sup>-3</sup> si désorption dans 2,0 mL.

Limite de quantification : 0,114 mg.m<sup>-3</sup> pour 3 litres prélevés et désorption dans 10 mL ; 0,023 mg.m<sup>-3</sup> si désorption dans 2,0 mL.

Efficacité de la désorption : 98,6 ± 1 % (désorption de 10 mL).

Taux de récupération : 97,2% (dopage de tube avec 2,31mg d'acide acétique, attente 6h, puis 48 L d'air prélevé au travers des tubes (HR=80%, T° ambiante).

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage : > 770 mg.m<sup>-3</sup> pour 3 litres prélevés et 80% HR (lors de l'étude de détermination du taux de récupération, aucun claquage n'a été observé).

Sélectivité de la méthode : Pas d'interférents connus.

Étude de la conservation : 95,6 ± 0,8 % pour 14 jours à température ambiante, 96,9 ± 1,3 % pour 14 jours à 4°C.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15 min :

Avec une désorption de 2,0 mL, la méthode pourrait être validée entre 0,38 et 2 VLCT-15 min avec une limite de quantification très inférieure à 0,1 VLCT-15 min. La méthode est classée en catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme et pour le contrôle technique de la VLCT-15min dans un cadre réglementaire.

**Méthode 5** : Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil®. Chromatographie par exclusion ionique avec détection conductimétrique, cette méthode est décrite dans le protocole MétroPol 045 de l'INRS (2003) et des informations complémentaires concernant la validation sont disponibles dans Simon et Brand (1989).

Domaine de validation : 8,5 à 170 mg.m<sup>-3</sup>

Incertitudes :

- Justesse : < 7 % (15 litres prélevés et 4 niveaux de concentration entre 8,5 et 170 mg.m<sup>-3</sup>),
- Écart type de répétabilité : < 2,5%

Limite de détection : 1 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés.

Limite de quantification : 3,3 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés.

Efficacité de la désorption : 100 ± 2,5 % (8,5 à 170 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 L prélevés).

Taux de récupération : 94,5% ± 7,6 %

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage : > 3 mg soit concentration mesurable sur 15 min > 200 mg.m<sup>-3</sup>

Sélectivité de la méthode : Interférence avec le chlorure d'éthanoyle (chlorure de l'acide acétique).

Étude de la conservation : Les échantillons prélevés peuvent être conservés 21 jours à l'abri de la lumière et à 4°C.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15 min :

La méthode présente la plupart des critères de performances qui satisfont l'EN 482 dans le domaine de validation 0,4 - 2 VLCT-15min. La limite de quantification de la méthode est inférieure à 0,5 VLT-15min. La méthode est classée en catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme.

Néanmoins pour le contrôle technique de la VLCT-15min dans un cadre réglementaire, cette méthode ne permettant pas de mesurer le dixième de la VLCT-15min, elle est classée en catégorie 2.

## 2.2.2 Évaluation détaillée de la méthode classée en catégorie 2

**Méthode 8** : Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif, désorption acide formique. Chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme, cette méthode est décrite dans le protocole 1603 du NIOSH (1994).

Domaine de validation : 144 à 577 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés.

Incertitudes :

- Fidélité : 15,5 % (144 à 577 mg.m<sup>-3</sup>),
- Écart type de répétabilité : 5,8 % (144 à 577 mg.m<sup>-3</sup>),

- Biais : 5,4 % (144 à 577 mg.m<sup>-3</sup>).

Limite de détection : 0,67 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés.

Limite de quantification : 2,3 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés.

Efficacité de la désorption : > 96% sur la plage 140 à 560 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 L d'air prélevé.

Taux de récupération : 105,4 % (144 à 577mg.m<sup>-3</sup>, 15 litres prélevés).

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage : > 693 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 litres prélevés et 90% HR.

Sélectivité de la méthode : Pas d'interférents connus.

Étude de la conservation : 7 jours à température ambiante.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15 min :

*La sensibilité de la méthode permet d'obtenir une indication de la concentration dans l'atmosphère mais en l'absence d'une validation sur un domaine compatible avec la VLCT-15 min, la méthode est classée en catégorie 2.*

### 3. Conclusions et recommandations

Les méthodes recensées et étudiées ont été développées pour évaluer des expositions plus élevées, 25 et 37 mg.m<sup>-3</sup> respectivement sur des durées de 8 heures ou 15 minutes. Leur validation a été réalisée dans un domaine de concentration généralement supérieur à celui requis pour valider la valeur proposée par le CES VLEP de 20 mg.m<sup>-3</sup> pour 15 minutes de prélèvement.

Les méthodes décrites dans les protocoles INRS MétroPol 045 et 078 et PV-2119 de l'OSHA, prélèvements sur Florisil®, filtres imprégnés de carbonates ou charbon actif puis analyse par chromatographie d'exclusion d'ions ou ionique, répondent aux préconisations et exigences de la norme NF-EN 482. Elles permettent d'évaluer la concentration de l'acide acétique dans une atmosphère aux fins de comparaison avec la VLCT-15min sous la condition de réduire pour certaines le volume de désorption. Les analyses par chromatographie ionique et chromatographie d'exclusion d'ions sont classiques et la réduction du volume de désorption d'un facteur 2 à 5 n'affecte pas la qualité des analyses. Ces méthodes sont classées dans les catégories 1B et 2.

Pour le contrôle technique de la VLCT dans un cadre réglementaire, les méthodes mettant en œuvre une analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique et décrites dans les protocoles INRS MétroPol 045 et 078 et PV-2119 de l'OSHA sont suffisamment sensibles pour évaluer le dixième de la VLCT-15min recommandée par le CES. Elles sont classées 1B dans ce cadre précis.

Le protocole 1603 du NIOSH permet l'estimation de l'exposition avec suffisamment de sensibilité et utilise une technique commune à de nombreux laboratoires. Destiné à l'évaluation de concentrations importantes, ce protocole a été validé dans une gamme éloignée de celle qui nous concerne, le groupe la classe dans la catégorie 2 des méthodes indicatives.

Les autres protocoles décrits pèchent soit par manque de sensibilité, OSHA ID-186SG, NIOSH 1603, soit par le manque total ou critique de données de validations, INRS MétroPol 078 pour l'analyse par électrophorèse capillaire et BIA 7320. Les méthodes de diffusion sur badge ne sont préconisées par le fabricant que pour une exposition de 8 heures, elles ne présentent aucune donnée de validation et reposent sur le recours à un débit d'échantillonnage calculé. Pour l'ensemble de ces raisons le groupe classe dans la catégorie 3 ces protocoles et ne les recommande pas.

Le groupe recommande les méthodes suivantes :

Méthode		Protocole	Catégorie	
			pour le suivi des expositions court terme	pour contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
N°	descriptif			
1	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil® - Chromatographie ionique avec détection conductimétrique	MétroPol 045 INRS (2003)	1B	
2	Prélèvement actif par pompage au travers d'un filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Chromatographie ionique avec détection conductimétrique	MétroPol 078 INRS (2003)	1B	
4	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif, désorption NaOH -Chromatographie ionique avec détection conductimétrique	PV-2119 OSHA (2003)	1B	
5	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil® - Chromatographie par exclusion ionique avec détection conductimétrique	MétroPol 045 INRS (2003)	1B	2
8	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif. Chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme	NMAM 1603 NIOSH (1994)	2	

## 4. Bibliographie

### Publications :

Simon, P., F. Brand, and C. Lemacon. 1989. "Florisol® sorbent sampling and ion chromatographic determination of airborne aliphatic carboxylic acids." *Journal of Chromatography A* 479:445-451. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)83362-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)83362-8).

### Normes et Procotoles (Date du recensement : juillet 2012)

AFNOR NF EN 482 (2012) Exposition sur les lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques,

BGIA, 7320 – Kennzahl 7320 - Essigsäure - IFA Arbeitsmappe Messung von Gafahrstoffen Lieferung 11/1993 - Hrsg : Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin - Erich Schmidt Verlag, Berlin

INRS, Fiche MétroPol 045 – Acides carboxyliques aliphatiques (prélèvement sur tube florisol®) – 2003 (<http://www.inrs.fr/>, accédé en juillet 2012)

INRS, Fiche MétroPol 078 - Acides carboxyliques aliphatiques (prélèvement sur filtre imprégné) – 2002 (<http://www.inrs.fr/>, accédé en juillet 2012)

NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition – Acetic acid - Method 1603, issue 2 dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1603.pdf>, accédé en juillet 2012)

OSHA ID-186SG - OSHA Sampling and analytical methods – Acetic and formic acids in workplace atmospheres – Method ID-186SG – 8 April 1993 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/t-id186sg-pv-01-9304-m/t-id186sg-pv-01-9304-m.html>, accédé en juillet 2012)

OSHA PV2119 - OSHA Sampling and analytical methods – Acetic acid – Method PV2119 - February 2003 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2119/pv2119.html>, accédé en juillet 2012)

La synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptées par le CES « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » le 14 octobre 2014.

Au nom des experts du CES

**Le président du CES**

## Annexe partie B - Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

### Annexe 1.1 :

**Méthode 1 : Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil®. Désorption Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> - Chromatographie ionique avec détection conductimétrique**

METHODE 1		Tube Florisil®. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique
Paramètres		MétoPol 045 - INRS (2003)
DESCRIPTION		
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur/aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube Ø <sub>int</sub> 8 mm 400/200 mg Florisil®
	Débit	1 L.min <sup>-1</sup> (v <sub>air</sub> ~ 33 cm.s <sup>-1</sup> ) <sup>13</sup>
	Volume	15 L
	Durée	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption dans 20 mL d'éluant. Il est possible de désorber avec 5mL d'éluant (Simon, 1989).
	Technique d'analyse	Chromato. Ionique, colonnes séparation + suppression
	Paramètres analytiques	Eluant : 2,7 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.3 mM NaHCO <sub>3</sub> , 1 à 1,5 mL/min Régénérant : 25 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3 à 5 mL/min

<sup>13</sup> Pour comparaison (permet d'estimer les phases prélevables, par comparaison à celles des dispositifs reconnus) :

Cassette IOM 2L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 19 cm.s<sup>-1</sup>,

Elutriateur vertical (NF X43-050) 5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 22 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête GSP 3,5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 116 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête PAS6 2 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 118 cm.s<sup>-1</sup>.

METHODE 1		Tube Florisil®. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique
<b>DONNEES DE VALIDATION</b>		
<b>Paramètres</b>		<b>MétroPol 045 - INRS (2003)</b>
<b>Domaine de validation</b>	8,5 à 170 mg/m <sup>3</sup> pour 15 L prélevés (désorption 5mL) (les données concernent la méthode d'analyse par chromatographie d'exclusion d'ion. Néanmoins les conditions de désorption sont similaires, le tampon NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ne jouant que sur la séparation ou la forme des pics)	
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>	100 ± 2,6 % (15 L, 8,5 à 170 mg.m <sup>-3</sup> )	
<b>Taux de récupération</b>	94,5 ± 7,6 %* (15 L, 8,5 à 170 mg.m <sup>-3</sup> )	
<b>Capacité / Volume de claquage</b>	> 170 mg.m <sup>-3</sup> (15 L) MétroPol 045. Données disponibles (article de Simon (Simon,1989)) : capacité de 6mg pour tube contenant 800mg de florisil d'où capacité de 3mg pour tube florisil recommandé par MétroPol 045. Soit > 200 mg.m <sup>-3</sup> pour 15L d'air prélevé	
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>	Données disponibles (ND 2171) : réponse linéaire de 1 à 20mg.L <sup>-1</sup> , soit réponse linéaire de 0,005 à 0,1 mg/support soit encore de 0,33 à 6,66 mg.m <sup>-3</sup> pour 15L d'air prélevé (désorption 5 mL).	
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>	21 j à l'abri de la lumière et 4°C	
<b>Conditions environnementales</b>	Peu sensible à l'humidité	
<b>Sélectivité</b>	Interférences avec les chlorures d'acides	
<b>Spéciation</b>	Non	
<b>CARACTERISTIQUES</b>		
<b>Conditions de détermination de VLCT-15min</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	NR, mais supposées comparables à celles de la méthode 5, la validation en milieu industriel ne montre pas de biais notables avec la méthode 2.
	<b>Limite de détection</b>	NR dans MétroPol 045. Données analytiques issues de ND2171 : LD = 1 mg.L <sup>-1</sup> (injection de 25µL) D'où LD = 0,33 mg.m <sup>-3</sup> (désorption 5 mL et 15 L d'air prélevé) (les paramètres analytiques décrits dans ND2171 sont identiques à MétroPol 045).
	<b>Limite de quantification</b>	1,1 mg.m <sup>-3</sup> (désorption 5 mL et 15 L d'air prélevé) (en considérant LQ = 3,3*LD)
<b>INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES</b>		
<b>Informations complémentaires</b>	Les données de validations ne sont pas précisées dans le protocole MétroPol 045. Néanmoins des données concernant la validation analytique sont disponibles dans le document ND2171	

**Annexe 1.2 :****Méthode 2 - Prélèvement actif par pompage au travers d'un filtre de quartz imprégné de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, désorption eau. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique**

<b>METHODE 2</b>		<b>Filtre de quartz imprégné de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, désorption eau. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique</b>	
<b>Paramètres</b>		<b>MétroPol 078 - INRS (2003)</b>	<b>ND 2171 – INRS 2002</b>
<b>DESCRIPTION</b>			
<b>Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte</b>		Gaz/vapeurs- aérosols	
<b>Prélèvement</b>	<b>Actif / passif</b>	Actif	
	<b>Système de prélèvement</b>	filtre en fibres de quartz Ø 37 mm imprégné Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,23 mMole/filtre	
	<b>Débit</b>	0,25 à 0,3 L.min <sup>-1</sup> $v_{air} \sim 33 \text{ à } 40 \text{ cm.s}^{-14}$	1 à 2 L.min <sup>-1</sup> $v_{air} \sim 132 \text{ à } 265 \text{ cm.s}^{-1}$
	<b>Volume</b>	4,5 L	15 à 30 L
	<b>Durée</b>	15 min	
<b>Analyse</b>	<b>Préparation échantillon</b>	Désorption dans : 20 à 50 mL d'éluant	Désorption dans 20 mL d'éluant
	<b>Technique d'analyse</b>	Chromato. Ionique, colonnes séparation + suppression	
	<b>Paramètres analytiques</b>	Eluant : 2,7 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.3 mM NaHCO <sub>3</sub> , 1 à 1,5 mL/min Régénérant : 25 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3 à 5 mL/min	
<b>DONNEES DE VALIDATION</b>			
<b>Domaine de validation</b>		0,25 à 5 mg/filtre, soit 17 à 333 mg. m <sup>-3</sup> pour 15 L d'air et désorption 20 mL, borne inférieure 8,5 mg. m <sup>-3</sup> pour désorption avec 10 mL	
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>		98,2 ± 7,9 % (désorption 50mL)	99,0 ± 0,74 % (désorption 20mL)
<b>Taux de récupération</b>			99,99 ± 1,01% (désorption 20mL) (génération gazeuse)
<b>Capacité / Volume de claquage</b>		> 333 mg.m <sup>-3</sup> pour 15 L	
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>		2,5 à 50 mg.m <sup>-3</sup> pour 100L soit de 17 à 333 mg.m <sup>-3</sup> pour 15L	De 1 à 20 mg/L soit de 0,01 à 0,4 mg/filtre Soit de 0,7 à 27 mg.m <sup>-3</sup> pour 15L d'air (R <sup>2</sup> =0,9994)
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>		25 jours à T <sub>amb</sub> (taux de récupération = 98%, écart-type = 4,5%)	25 jours à T <sub>amb</sub> (taux de récupération = 99,5%, écart-type = 0,74%)

<sup>14</sup> Pour comparaison (permet d'estimer les phases prélevables, par comparaison à celles des dispositifs reconnus) :

Cassette IOM 2L.min<sup>-1</sup>,  $v_{air} \sim 19 \text{ cm.s}^{-1}$ ,

Elutriateur vertical (NF X43-050) 5 L.min<sup>-1</sup>,  $v_{air} \sim 22 \text{ cm.s}^{-1}$ ,

Tête GSP 3,5 L.min<sup>-1</sup>,  $v_{air} \sim 116 \text{ cm.s}^{-1}$ ,

Tête PAS6 2 L.min<sup>-1</sup>,  $v_{air} \sim 118 \text{ cm.s}^{-1}$ .

METHODE 2		Filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , désorption eau. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique	
Paramètres		MétoPol 078 - INRS (2003)	ND 2171 – INRS 2002
Conditions environnementales		NR	
Sélectivité		Interférences avec les chlorures d'acides .	
Spéciation		spécifique au travers des conditions chromatographiques	
CARACTERISTIQUES			
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie		Justesse < 3% 6 répétabilité: < 3% (17 à 333 mg.m <sup>3</sup> , désorption 20mL)
	Limite de détection	3,7 ng injecté (25µL injecté et désorption avec 50 mL), soit 0,49 mg.m <sup>-3</sup> pour 15L d'air prélevé. 0,20 mg.m <sup>-3</sup> (pour 15L d'air prélevé et désorption 20 mL)	1 mg.L <sup>-1</sup> (injection de 25µL) soit 1,33 mg.m <sup>-3</sup> pour 15L d'air prélevé (désorption 20 mL) 0,7 mg.m <sup>-3</sup> (désorption 10 mL)
	Limite de quantification	1,6 mg.m <sup>-3</sup> (15L d'air prélevé, désorption 50mL) 0,66 mg.m <sup>-3</sup> (15L d'air, désorption 20mL)	4,4 mg.m <sup>-3</sup> (désorption 20 mL) 2,2 mg.m <sup>-3</sup> (désorption 10 mL) (en considérant LQ = 3,3*LD)
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		La note documentaire de l'INRS ND 2171 met en évidence que la méthode de prélèvement est validée avec un débit de prélèvement de 1L.min <sup>-1</sup> . Ainsi, les données de validation du protocole MétoPol 078 obtenues par dopage de tube ont été recalculées pour un volume de 15L et non pas un volume de 4,5L (volume obtenu à partir du débit recommandé dans le protocole), de manière à augmenter la sensibilité.	

**Annexe 1.3 :****Méthode 3 - Tube charbon actif, désorption Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique**

METHODE 3		Tube charbon actif, désorption Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> . Chromatographie ionique avec détection conductimétrique
Paramètres		ID-186SG – OSHA (1993)
DESCRIPTION		
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/Vapeur/aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube Ø <sub>int</sub> 4 mm 100/50 mg charbon actif
	Débit	0,2 L.min <sup>-1</sup> v <sub>air</sub> ~ 189 cm.s <sup>-1</sup> <sup>15</sup>
	Volume	3 L
	Durée	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption dans l'éluant (5 à 10 mL)
	Technique d'analyse	Chromato. Ionique, colonnes séparation + suppression
	Paramètres analytiques	Eluant : 1,5 mM Borate de Na Régénérant : 25 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
DONNEES DE VALIDATION		
Domaine de validation		12,5 à 50 mg.m <sup>-3</sup> pour 48L d'air prélevé Soit : 200 à 800 mg.m <sup>-3</sup> pour 3 L prélevés (données de validation obtenues par dopage)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		NR
Taux de récupération		99 ± 10 % à 200 mg.m <sup>-3</sup> (3 L prélevés)
Capacité / Volume de claquage		Dans l'étude menée sur le taux de récupération, il n'a pas été détecté de claquage à 800 mg.m <sup>-3</sup> (3 L prélevés)
Linéarité de réponse du détecteur		0,1 à 2,5 µg.mL <sup>-1</sup>
Essais de conservation et de stockage avant analyse		93 % 14 jours à T° ambiante 96 % 14 jours à 4°C (200 à 800 mg.m <sup>-3</sup> (3 L prélevés)
Conditions environnementales		Peu sensible à l'humidité

<sup>15</sup> Pour comparaison (permet d'estimer les phases prélevables, par comparaison à celles des dispositifs reconnus) :

Cassette IOM 2L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 19 cm.s<sup>-1</sup>,

Elutriateur vertical (NF X43-050) 5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 22 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête GSP 3,5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 116 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête PAS6 2 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 118 cm.s<sup>-1</sup>.

<b>METHODE 3</b>		<b>Tube charbon actif, désorption Na2B4O7. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique</b>
<b>Paramètres</b>		<b>ID-186SG – OSHA (1993)</b>
<b>DESCRIPTION</b>		
<b>Sélectivité</b>	Interférence avec acide propionique et acides carboxyliques légers	
<b>Spéciation</b>	Non	
<b>CARACTERISTIQUES</b>		
<b>Conditions de détermination de VLCT-15min</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	Justesse 1,6 % et écart type 9,8 % à 200 mg.m <sup>-3</sup> (3 L prélevés)
	<b>Limite de détection</b>	1,2 mg.m <sup>-3</sup> pour 3 L d'air prélevés (10 mL désorption) (estimée à partir de LD = LQ/3,3)
	<b>Limite de quantification</b>	4 mg.m <sup>-3</sup> pour 3 L d'air prélevés (10 mL désorption)
<b>INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES</b>		
<b>Informations complémentaires</b>		

**Annexe 1.4 :****Méthode 4 - Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif, désorption NaOH. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique**

METHODE 4		Tube charbon actif, désorption NaOH. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique
Paramètres		PV-2119 - OSHA (2003)
DESCRIPTION		
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/Vapeur/aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube Ø <sub>int</sub> 4 mm 100/50 mg charbon actif
	Débit	0,2 L.min <sup>-1</sup> V <sub>air</sub> ~ 189 cm.s <sup>-1</sup> <sup>16</sup>
	Volume	3 L
	Durée	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 10 mL NaOH 0,01 N
	Technique d'analyse	Chromato. Ionique, colonnes séparation + suppression
	Paramètres analytiques	Eluant : 1,5 mM Borate de Na Régénérant : 25 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
DONNEES DE VALIDATION		
Domaine de validation		38 à 770 mg.m <sup>-3</sup> (désorption 10 mL) 7,6 à 154 mg.m <sup>-3</sup> (désorption 2 mL) (données de validation obtenues par dopage)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		98,6 % ± 1 % (6 échantillons dopés à 6 niveaux correspondant à des concentrations de 38 mg.m <sup>-3</sup> à 770 mg.m <sup>-3</sup> pour 3L d'air)
Taux de récupération		97,2 % à 770 mg.m <sup>-3</sup> (3 L prélevés, déterminé par dopage)
Capacité / Volume de claquage		Lors de l'étude du taux de récupération par dopage du tube il n'a pas été détecté de claquage à une concentration équivalente à 770 mg.m <sup>-3</sup> pour 3 L prélevés et 80 % HR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéaire dans le domaine de validation
Essais de conservation et de stockage avant analyse		95,6 ± 0,8% 14j T <sub>amb</sub> 96,9 ± 1,3 % 14j 4°C (tubes dopés avec 1,15 mg, soit 380 mg.m <sup>-3</sup> pour 3L d'air prélevé)
Conditions environnementales		Peu sensible à l'humidité

<sup>16</sup> Pour comparaison (permet d'estimer les phases prélevables, par comparaison à celles des dispositifs reconnus) :

Cassette IOM 2L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 19 cm.s<sup>-1</sup>,

Elutriateur vertical (NF X43-050) 5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 22 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête GSP 3,5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 116 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête PAS6 2 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 118 cm.s<sup>-1</sup>.

<b>METHODE 4</b>		<b>Tube charbon actif, désorption NaOH. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique</b>
<b>Paramètres</b>		<b>PV-2119 - OSHA (2003)</b>
<b>Sélectivité</b>		Interférence avec l'ion butyrate
<b>Spéciation</b>		Non
<b>CARACTERISTIQUES</b>		
<b>Conditions de détermination de VLCT-15min</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	Justesse < 2 % $\sigma$ répétabilité: < 2 % (38,3 mg.m <sup>-3</sup> , 6 répliques)
	<b>Limite de détection</b>	0,103 µg sur le tube soit 0,034 mg.m <sup>-3</sup> (3L, désorption 10 mL) 0,007 mg.m <sup>-3</sup> (3L, désorption 2 mL)
	<b>Limite de quantification</b>	0,342 µg sur le tube soit 0,114 mg.m <sup>-3</sup> (3L désorption 10 mL) 0,023 mg.m <sup>-3</sup> (3L, désorption 2 mL)
<b>INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES</b>		
<b>Informations complémentaires</b>		

**Annexe 1.5 :****Méthode 5 - Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil®. Désorption H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Chromatographie par exclusion ionique avec détection conductimétrique**

METHODE 5		Tube Florisil®. Désorption H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Chromatographie par exclusion ionique avec détection conductimétrique	
Paramètres		MétoPol 045 - INRS (2003)	Simon, 1989
<b>DESCRIPTION</b>			
<b>Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte</b>		Gaz/vapeurs- aérosols	
<b>Prélèvement</b>	<b>Actif</b>	Actif	
	<b>Système de prélèvement</b>	Tube Ø <sub>int</sub> 8 mm 400/200 mg Florisil	Tube Ø <sub>int</sub> 6 mm 800 mg Florisil
	<b>Débit</b>	1 L.min <sup>-1</sup> (v <sub>air</sub> ~ 33 à 59 cm.s <sup>-1</sup> ) <sup>17</sup>	
	<b>Volume</b>	15 L	
	<b>Durée</b>	15 min	
<b>Analyse</b>	<b>Préparation échantillon</b>	Désorption dans 5 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 10 <sup>-3</sup> N	
	<b>Technique d'analyse</b>	HPLC, colonne échangeuse cations (H <sup>+</sup> ), conductimètre	
	<b>Paramètres analytiques</b>	Eluant: 2,5 10 <sup>-4</sup> M ac. sulfurique ou benzoïque	
<b>DONNEES DE VALIDATION</b>			
<b>Domaine de validation</b>		8,5 – 170 mg.m <sup>-3</sup> pour 15 L d'air prélevé	
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>		100 ± 2,5 % (déterminé par dopage, concentrations équivalentes 8,5 à 170 mg.m <sup>-3</sup> pour 15 L d'air prélevé)	
<b>Taux de récupération</b>		94,5%± 7.6 %	
<b>Capacité / Volume de claquage</b>		NR dans MétoPol 045. Données disponibles (Simon, 1989) : aucun claquage n'est observé lors d'un prélèvement de 120L sur un tube contenant 800 mg de florisil à une concentration de 50mg.m <sup>-3</sup> et une humidité relative de 100%, soit une capacité de 6mg. D'où une capacité du tube de florisil recommandé dans la méthode MétoPol 045 de 3 mg. Ce qui implique qu'il est possible de mesurer des concentrations supérieures à 200 mg.m <sup>-3</sup> (15 L d'air prélevé et 100% HR)	
<b>Linéarité de réponse du détecteur</b>		Linéaire sur domaine de validation	

<sup>17</sup> Pour comparaison (permet d'estimer les phases prélevables, par comparaison à celles des dispositifs reconnus) :

Cassette IOM 2L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 19 cm.s<sup>-1</sup>,

Elutriateur vertical (NF X43-050) 5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 22 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête GSP 3,5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 116 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête PAS6 2 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 118 cm.s<sup>-1</sup>.

METHODE 5		Tube Florisil®. Désorption H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Chromatographie par exclusion ionique avec détection conductimétrique	
Paramètres (instrument d'analyse)		MétoPol 045 - INRS (2003)	Simon, 1989
Essais de conservation et de stockage avant analyse		21 j à l'abri de la lumière et 4°C	
Conditions environnementales		Peu sensible à l'humidité	
Sélectivité		Interférence avec chlorure d'éthanoyle	
Spéciation		Non	
CARACTERISTIQUES			
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Justesse < 7% σ répétabilité: < 2,5% (4niveaux de 8,5 à 170 mg.m <sup>-3</sup> )	
	Limite de détection	NR	LD = 3µg.mL <sup>-1</sup> , soit 15µg sur le support d'où : 1,0 mg.m <sup>-3</sup> pour 15 L d'air prélevé
	Limite de quantification	NR	Si LQ = 3,3 LD 3,3 mg.m <sup>-3</sup> (15 L)
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

**Annexe 1.6 :****Méthode 6a - Filtre de quartz imprégné de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, électrophorèse capillaire**

METHODE 6a		Filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , électrophorèse capillaire
Paramètres		MétoPol 078 – INRS (2003)
DESCRIPTION		
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeurs- aérosols
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	FQ Ø 37 mm imprégné Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,23 mMole/filtre
	Débit	0,25 à 0,3 L.min <sup>-1</sup> $v_{\text{air}} \sim 40 \text{ cm.s}^{-1}$ <sup>18</sup>
	Volume	4,5 L
	Durée	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption dans 20 mL d'eau déionisée
	Technique d'analyse	Electrophorèse capillaire, capillaire 60 cm, Ø <sub>int</sub> 75µm, dét. UV inverse à 254 nm
	Paramètres analytiques	Electrolyte : 4,6 mM chromate de sodium + 2,5 % modificateur de flux
DONNEES DE VALIDATION		
Domaine de validation		NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		98,2 ± 7,9 % 99,0 ± 0,74 % (ND 2171)
Taux de récupération		99,99 ± 1,01% (ND 2171) (génération gazeuse)
Capacité / Volume de claquage		> 333 mg.m <sup>-3</sup> pour 15 L (ND 2171)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR

<sup>18</sup> Pour comparaison (permet d'estimer les phases prélevables, par comparaison à celles des dispositifs reconnus) :

Cassette IOM 2L.min<sup>-1</sup>,  $v_{\text{air}} \sim 19 \text{ cm.s}^{-1}$ ,

Elutriateur vertical (NF X43-050) 5 L.min<sup>-1</sup>,  $v_{\text{air}} \sim 22 \text{ cm.s}^{-1}$ ,

Tête GSP 3,5 L.min<sup>-1</sup>,  $v_{\text{air}} \sim 116 \text{ cm.s}^{-1}$ ,

Tête PAS6 2 L.min<sup>-1</sup>,  $v_{\text{air}} \sim 118 \text{ cm.s}^{-1}$ .

METHODE 6a		Filtre de quartz imprégné de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , électrophorèse capillaire
Paramètres		MétoPol 078 – INRS (2003)
Essais de conservation et de stockage avant analyse		25 j à T <sub>amb</sub> > 98%,
Conditions environnementales		Peu sensible à l'humidité
Sélectivité		Oui
Spéciation		Non
CARACTERISTIQUES		
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES		
Informations complémentaires		

## Méthode 6b - Tube florisil, électrophorèse capillaire

METHODE 6b		Tube florisil, électrophorèse capillaire
Paramètres		MétoPol 45 – INRS (2003)
DESCRIPTION		
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeurs- aérosols
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube Ø <sub>int</sub> 8 mm 400/200 mg Florisil
	Débit	0,25 à 0,3 L.min <sup>-1</sup> v <sub>air</sub> ~ 10 cm.s <sup>-1</sup> <sup>19</sup>
	Volume	4,5 L
	Durée	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption dans 5 mL d'eau déionisée
	Technique d'analyse	Electrophorèse capillaire, capillaire 60 cm, Ø <sub>int</sub> 75µm, dét. UV inverse à 254 nm
	Paramètres analytiques	Electrolyte : 4,6 mM chromate de sodium + 2,5 % modificateur de flux
DONNEES DE VALIDATION		
Domaine de validation		NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		100 ± 2,6 % (15 L, 8,5 à 170 mg.m <sup>-3</sup> )
Taux de récupération		94,5 ± 8,9 %* (15 L, 8,5 à 170 mg.m <sup>-3</sup> )
Capacité / Volume de claquage		> 170 mg.m <sup>-3</sup> (15 L) MétoPol 045. Données disponibles (article de Simon (Simon,1989)) : capacité de 6mg pour tube contenant 800mg de florisil d'où capacité de 3mg pour tube florisil recommandé par MétoPol 045. Soit > 200 mg.m <sup>-3</sup> pour 15L d'air prélevé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR

<sup>19</sup> Pour comparaison (permet d'estimer les phases prélevables, par comparaison à celles des dispositifs reconnus) :

Cassette IOM 2L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 19 cm.s<sup>-1</sup>,

Elutriateur vertical (NF X43-050) 5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 22 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête GSP 3,5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 116 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête PAS6 2 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 118 cm.s<sup>-1</sup>.

<b>METHODE 6b</b>		<b>Tube florisil, électrophorèse capillaire</b>
<b>Paramètres</b>		<b>MétroPol 45 – INRS (2003)</b>
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>		21 j à l'abri de la lumière et 4°C
<b>Conditions environnementales</b>		Peu sensible à l'humidité
<b>Sélectivité</b>		NR
<b>Spéciation</b>		Non
<b>CARACTERISTIQUES</b>		
<b>Conditions de détermination de VLCT-15min</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	NR
	<b>Limite de détection</b>	NR
	<b>Limite de quantification</b>	NR
<b>INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES</b>		
<b>Informations complémentaires</b>		

**Annexe 1.7 :****Méthode 7 - Tube gel de silice, HPLC avec détection UV**

METHODE 7		Tube gel de silice, HPLC avec détection UV
Paramètres		BIA 7320 – BGIA (1993)
DESCRIPTION		
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeurs- aérosols
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube gel de silice 480/1100 mg
	Débit	0,83 L. min <sup>-1</sup> (v <sub>air</sub> ~ 28 cm.s <sup>-1</sup> ) <sup>20</sup>
	Volume	12,5 L
	Durée	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption ds NaOH 0,1N (2,5 mL)
	Technique d'analyse	HPLC / UV
	Paramètres analytiques	Col. Spherisorb ODS2, éluant 0,5% KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ds H <sub>2</sub> O, pH 2,5 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) UV 210 nm
DONNEES DE VALIDATION		
Domaine de validation		NC
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		NC
Taux de récupération		93 %
Capacité / Volume de claquage		NR Néanmoins à partir du volume maximum conseillé (100L) et de la MAK-Wert à 25mg.m <sup>-3</sup> , la capacité est supérieure à 2,5 mg sur le tube, soit 200 mg.m <sup>-3</sup> (12,5 L)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR

<sup>20</sup> Pour comparaison (permet d'estimer les phases prélevables, par comparaison à celles des dispositifs reconnus) :

Cassette IOM 2L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 19 cm.s<sup>-1</sup>,

Elutriateur vertical (NF X43-050) 5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 22 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête GSP 3,5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 116 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête PAS6 2 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 118 cm.s<sup>-1</sup>.

<b>METHODE 7</b>		<b>Tube gel de silice, HPLC avec détection UV</b>
<b>Paramètres</b>		<b>BIA 7320 – BGIA (1993)</b>
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>		18 j max (T°C ?)
<b>Conditions environnementales</b>		Sensible à l'humidité
<b>Sélectivité</b>		NR
<b>Spéciation</b>		NR
<b>CARACTERISTIQUES</b>		
<b>Conditions de détermination de VLCT-15min</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	Répétabilité : 5,46% (6 éch. à 160 µg.mL <sup>-1</sup> , soit à 32 mg.m <sup>-3</sup> pour 12,5L)
	<b>Limite de détection</b>	Si LD = LQ/3,3 0,6 mg.m <sup>-3</sup> (12,5 L)
	<b>Limite de quantification</b>	2 mg.m <sup>-3</sup> (12,5 L)
<b>INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES</b>		
<b>Informations complémentaires</b>		

**Annexe 1.8 :****Méthode 8 - Tube charbon actif, désorption acide formique. Chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme**

<b>METHODE 8</b>		<b>Tube charbon actif, désorption acide formique. Chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme</b>
<b>Paramètres</b>		<b>1603 – NIOSH (1994)</b>
<b>DESCRIPTION</b>		
<b>Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte</b>		Gaz/vapeurs- aérosols
<b>Prélèvement</b>	<b>Actif / passif</b>	Actif
	<b>Système de prélèvement</b>	Tube Ø <sub>int</sub> 4 mm 100/50 mg charbon actif
	<b>Débit</b>	1 L. min <sup>-1</sup> (v <sub>air</sub> ~ 943 cm.s <sup>-1</sup> ) <sup>21</sup>
	<b>Volume</b>	15 L
	<b>Durée</b>	15 min
<b>Analyse</b>	<b>Préparation échantillon</b>	Désorption dans 1 mL ac. formique
	<b>Technique d'analyse</b>	GC – FID
	<b>Paramètres analytiques</b>	Col. remplie Carbopack™ B / 3% Carbowax 20M / 0,5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>DONNEES DE VALIDATION</b>		
<b>Domaine de validation</b>		144 à 577 mg.m <sup>3</sup> (15 L) Domaine d'applicabilité : 33 à 667 mg.m <sup>3</sup> (15L)
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>		96% (140 à 560 mg.m <sup>-3</sup> pour 15L) 101%(20 à 333 mg.m <sup>-3</sup> 15 L)
<b>Taux de récupération</b>		105,4% (144 à 577 mg.m <sup>-3</sup> 15 L)
<b>Capacité / Volume de claquage</b>		Le claquage n'est pas atteint après prélèvement de 10,4mg et 269L (HR=90%), d'où une capacité > 10,4mg soit > 693 mg.m <sup>-3</sup> (pour 15 L d'air prélevé)

<sup>21</sup> Pour comparaison (permet d'estimer les phases prélevables, par comparaison à celles des dispositifs reconnus) :

Cassette IOM 2L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 19 cm.s<sup>-1</sup>,

Elutriateur vertical (NF X43-050) 5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 22 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête GSP 3,5 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 116 cm.s<sup>-1</sup>,

Tête PAS6 2 L.min<sup>-1</sup>, v<sub>air</sub> ~ 118 cm.s<sup>-1</sup>.

<b>METHODE 8</b>		<b>Tube charbon actif, désorption acide formique. Chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme</b>
<b>Paramètres</b>		<b>1603 – NIOSH (1994)</b>
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>		34 à 660 mg.m <sup>-3</sup> (15 L)
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>		7 j à 25°C
<b>Conditions environnementales</b>		NC
<b>Sélectivité</b>		NC
<b>Spéciation</b>		Non
<b>CARACTERISTIQUES</b>		
<b>Conditions de détermination de VLCT-15min</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	Fidélité : 15,5% (144 à 577 mg.m <sup>-3</sup> -15 L) Répétabilité : 5,8 % Biais : 5,4%
	<b>Limite de détection</b>	0,01 mg par tube 0,67 mg.m <sup>-3</sup> (15 L)
	<b>Limite de quantification</b>	Si LQ = 3,3 LD 2,3 mg.m <sup>-3</sup> (15 L)
<b>INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES</b>		
<b>Informations complémentaires</b>		-

**Annexe 1.9 :**

**Méthode 9 - Badge charbon actif, désorption Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NaOH, chromatographie ionique avec détection conductimétrique Désorption acide formique, chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme.**

<b>METHODE 9</b>		<b>Badge charbon actif, désorption Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NaOH, chromatographie ionique avec détection conductimétrique Désorption acide formique, chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme</b>
<b>Paramètres</b>		<b>Données générales</b>
<b>DESCRIPTION</b>		
<b>Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte</b>		Gaz
<b>Prélèvement</b>	<b>Actif / passif</b>	Passif
	<b>Système de prélèvement</b>	Badge 350 mG charbon actif
	<b>Débit</b>	19,6 mL.min <sup>-1</sup> (calculé)
	<b>Volume</b>	NC
	<b>Durée</b>	NC
<b>Analyse</b>	<b>Préparation échantillon</b>	Désorption 2 mL ac. formique (GC) ou NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (Cl)
	<b>Technique d'analyse</b>	GC/FID ou chromatographie ionique, détection conductimétrique
	<b>Paramètres analytiques</b>	NR
<b>DONNEES DE VALIDATION</b>		
<b>Domaine de validation</b>		NR
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>		92 %
<b>Taux de récupération</b>		NR
<b>Capacité / Volume de claquage</b>		NR
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>		NR
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>		NR
<b>Conditions environnementales</b>		NR

<b>METHODE 9</b>		<b>Badge charbon actif, désorption Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NaOH, chromatographie ionique avec détection conductimétrique Désorption acide formique, chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme</b>
<b>Paramètres</b>		<b>Données générales</b>
<b>Sélectivité</b>		NR
<b>Spéciation</b>		NR
<b>CARACTERISTIQUES</b>		
<b>Conditions de détermination de VLCT-15min</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	NR
	<b>Limite de détection</b>	NR
	<b>Limite de quantification</b>	NR
<b>INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES</b>		
<b>Informations complémentaires</b>		-

**Annexe 1.10 :****Méthode 10 - Badge Anasorb® GCB1 (équiv. Carbopack™ B). Désorption thermique, chromatographie gazeuse, FID ou Masse**

METHODE 10		Badge Anasorb® GCB1 (équiv. Carbopack™ B). Désorption thermique, chromatographie gazeuse, FID ou Masse
Paramètres		Données générales
DESCRIPTION		
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Passif
	Système de prélèvement	Anasorb® GCB1 (équiv. Carbopack™ B)
	Débit	19,6 mL.min <sup>-1</sup> (calculé)
	Volume	9,4 L
	Durée	8 H
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique
	Technique d'analyse	GC / FID ou Masse
	Paramètres analytiques	NR
DONNEES DE VALIDATION		
Domaine de validation		NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		NR
Taux de récupération		NR
Capacité / Volume de claquage		NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse		NR
Conditions environnementales		NR
Sélectivité		NR
Spéciation		NR

<b>METHODE 10</b>		<b>Badge Anasorb® GCB1 (équiv. Carbopack™ B). Désorption thermique, chromatographie gazeuse, FID ou Masse</b>
<b>CARACTERISTIQUES</b>		
<b>Conditions de détermination de VLCT-15min</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	NR
	<b>Limite de détection</b>	NR
	<b>Limite de quantification</b>	NR
<b>INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES</b>		
<b>Informations complémentaires</b>		

## Annexe 1 - Consultation publique

Ce rapport a fait l'objet d'une consultation publique sur le site internet de l'Anses du 30/06/2014 au 02/09/2014.

Aucun commentaire n'a été reçu.

## Annexe 2 : Suivi des mises à jour du rapport

<b>Date</b>	<b>Version</b>	<b>Description de la modification</b>
Mai 2013	01	Version en consultation publique
Octobre 2014	02	Version finale (pas de commentaire ; ajout pour signaler la procédure de consultation et mise à jour du préambule du rapport)







Agence nationale de sécurité sanitaire  
de l'alimentation, de l'environnement et du travail  
14 rue Pierre et Marie Curie  
F94701 Maisons-Alfort cedex  
[www.anses.fr](http://www.anses.fr)  
[@Anses\\_fr](https://twitter.com/Anses_fr)