

Méthanol

Fiche toxicologique n°5

Généralités

Edition _____ 2009

Formule :

CH₃-OH

Substance(s)

Formule Chimique	Détails	
CH ₄ O	Nom	Méthanol
	Numéro CAS	67-56-1
	Numéro CE	200-659-6
	Numéro index	603-001-00-X
	Synonymes	Alcool méthylique



MÉTHANOL

Danger

- H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
- H331 - Toxique par inhalation
- H311 - Toxique par contact cutané
- H301 - Toxique en cas d'ingestion
- H370 - Risque avéré d'effets graves pour les organes

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
200-659-6

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour les mentions de danger H301, H311, H331 et H370, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

[1 à 5]

- Matière première pour la fabrication de l'aldéhyde formique et de l'acide acétique.
- Agent de méthylation en synthèse organique pour la fabrication de nombreux dérivés méthyliques : méthacrylate, téréphtalate, amines, éthers-oxydes, halogénures...
- Solvant dans l'industrie des peintures, vernis, encres, colorants, adhésifs, films.
- Agent d'extraction en chimie organique (purification des essences, des huiles, des graisses, de produits pharmaceutiques).
- Constituant de carburants spéciaux.
- Constituant du méthylène-Régie, dénaturant des alcools.

Propriétés physiques

[1 à 8]

Le méthanol est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable quand il est pur. Les données relatives au seuil de détection olfactive sont discordantes, les chiffres de 5900, 1500, 100 et 3 ppm ayant été trouvés par les différents expérimentateurs.

Le méthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction, et à la plupart des solvants organiques (alcools, éthers, cétones...). Il dissout les graisses et un grand nombre de matières plastiques et de sels minéraux ; c'est, à cet égard, un meilleur solvant que l'éthanol.

Nom Substance	Détails	
Méthanol	Formule	CH₄O
	N° CAS	67-56-1
	Etat Physique	Liquide
	Masse molaire	32,04
	Point de fusion	-97,8°C
	Point d'ébullition	64,5°C
	Densité	0,7915
	Densité gaz / vapeur	1,11
	Pression de vapeur	3,8 kPa à 0 °C 12,3 kPa à 20 °C 34,4 kPa à 40 °C
	Indice d'évaporation	6,3
	Point d'éclair	12°C en coupelle fermée
	Température d'auto-inflammation	464°C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	limite inférieure : 6,7% limite supérieure : 36,5%
	Coefficient de partage n-octanol / eau (log Pow)	0,74

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 1,33 mg/m³.

En France, le méthanol dénaturé par le procédé général doit contenir 3,5 % de méthylène-Régie (mélange complexe qui donne un goût et une odeur désagréables, obtenu par carbonisation du bois et contenant 65 % de méthanol, des cétones et des impuretés pyrogénées) et 1 % de 2-propanol. Des procédés spéciaux de dénaturation peuvent être autorisés pour des usages particuliers.

Propriétés chimiques

[2, 4 à 7, 9]

Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification). La mobilité de son groupe hydroxyle étant la plus élevée de la série, sa capacité réactionnelle est particulièrement grande.

Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et eau, alors qu'une oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde formique, puis à l'acide formique.

Le méthanol peut réagir vivement avec les oxydants puissants tels que les mélanges nitro-chromiques ou sulfochromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les peroxydes, les hypochlorites alcalins, le brome, le chlore et, d'une manière générale, tous les composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables.

La réaction avec les métaux alcalins donne un méthylate avec dégagement d'hydrogène et peut être brutale. La plupart des autres métaux sont insensibles au méthanol, à l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium.

Récipients de stockage

Le stockage du méthanol s'effectue généralement dans des récipients en acier. L'aluminium et certaines matières plastiques sont à éviter.

Le verre est utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante, convenablement ajustée.

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle **contraignantes** dans l'air des locaux de travail ont été établies en France pour le méthanol (art. R. 4412-149 du Code du travail).

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)
Méthanol	France (VLEP réglementaire contraignante)	200	260	-
Méthanol	Union européenne	200	260	-

Méthanol	États-Unis (ACGIH)	200	-	250
Méthanol	Allemagne (Valeurs MAK)	200	270	-

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Prélèvement au travers d'un tube rempli de deux plages de gel de silice SKC™ (SKC 226-15, breveté). Désorption par 5 ml d'eau déionisée. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [10, 11].
- Prélèvement au travers d'un tube rempli de gel de silice. Désorption par l'eau déionisée. Dosage de l'espace de tête (*head-space*) par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [28].
- Prélèvement au travers de deux tubes connectés en série remplis d'Anasorb 747. Désorption par un mélange diméthylformamide/sulfure de carbone. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [29].
- Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques Draeger (Méthanol 25/a) et Gastec (Méthanol n° 111, 111L et 111LL), mais les tubes colorimétriques ne sont pas sélectifs : tous les alcools et d'autres solvants peuvent réagir et donner une réponse semblable.

Incendie - Explosion

[1 à 4, 7, 8]

Le méthanol est un liquide facilement inflammable (point d'éclair : 12 °C en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (dans les limites de 6,7 à 36,5 % en volume). Les solutions aqueuses peuvent aussi s'enflammer aisément. D'autre part, les oxydants puissants peuvent réagir vivement avec le méthanol. Les feux de méthanol se caractérisent par des flammes importantes très peu visibles à la lumière du jour, un faible dégagement de fumées et un rayonnement thermique intense.

Les agents d'extinction préconisés sont les mousses spéciales pour liquides polaires, les poudres, le dioxyde de carbone. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[12 à 15, 18, 23 à 25]

Bien absorbé par voie respiratoire, orale et percutanée, le méthanol diffuse rapidement dans l'organisme. Il est transformé au niveau hépatique par la même voie que l'éthanol pour donner des métabolites tels que l'acide formique et les formiates. L'élimination se fait par les urines et la voie respiratoire sous forme inchangée ou de métabolites (CO₂, formiate).

Chez l'animal

Absorption chez l'animal

Chez l'homme, comme chez l'animal de laboratoire, le méthanol peut être absorbé par ingestion, par inhalation ou par voie percutanée. Des essais sur volontaires ont notamment montré que :

- après une ingestion unique de méthanol, la concentration sanguine du produit est maximale après une heure environ (47 à 76 mg/l pour une dose de 70 à 84 mg/kg) ;
- lors d'une exposition à des concentrations de 80 à 215 ppm, le taux de rétention pulmonaire est voisin de 55 % quels que soient le temps d'inhalation et l'importance de la ventilation pulmonaire ;
- l'absorption percutanée peut conduire à des taux sanguins supérieurs à ceux obtenus pour une exposition à 200 ppm.

Distribution chez l'animal

Le produit absorbé diffuse rapidement dans l'eau totale de l'organisme, la concentration maximale étant la concentration plasmatique. La demi-vie plasmatique est voisine de 24 heures.

Métabolisme chez l'animal

La métabolisation du produit intervient essentiellement dans le foie. La première étape qui conduit à l'aldéhyde formique est, chez l'homme et chez le singe, régie principalement par l'alcool-déshydrogénase, enzyme non spécifique qui a une plus grande affinité pour l'éthanol et le butanol ; chez ces espèces, le système catalase-peroxydase, dont le rôle est prédominant chez la souris, le rat, le cobaye, le lapin et le chien, n'intervient que très faiblement. La deuxième étape, catalysée par la formaldéhydédéshydrogénase, mène à l'acide formique. La troisième étape enfin, qui mène au dioxyde de carbone, est contrôlée par la voie métabolique des composés à un atome de carbone (système sous la dépendance d'un dérivé de l'acide folique) ; c'est l'étape limitante de cette biotransformation. Ceci explique l'accumulation des formiates dans l'organisme en cas d'administration massive ou répétée de méthanol.

Élimination chez l'animal

L'élimination du méthanol et de ses métabolites se fait dans l'air expiré (méthanol et dioxyde de carbone) et dans l'urine (méthanol et formiates). En raison de sa grande réactivité chimique et de son oxydation rapide en acide formique, l'aldéhyde formique n'est jamais mis en évidence. Chez les singes ayant reçu 6 g/kg de méthanol par voie intrapéritonéale, on retrouve dans l'air expiré 49 % du produit administré, sous forme de dioxyde de carbone et 35 % sous forme inchangée, et dans les urines 16 % sous forme de méthanol et d'acide formique.

La concentration urinaire en méthanol, bien corrélée avec la concentration sanguine, est un bon indicateur de l'imprégnation de l'organisme. L'administration d'éthanol qui réduit l'oxydation du méthanol par compétition au niveau de l'alcool-déshydrogénase provoque une augmentation marquée de la méthanolurie.

Surveillance biologique de l'exposition

Le dosage urinaire du méthanol en fin de poste de travail et/ou fin de semaine peut être utilisé pour la surveillance biologique de l'exposition. Des valeurs guides ont été établies (voir Recommandations § Au point de vue médical).

D'autres paramètres ont également été proposés : le dosage sanguin du méthanol en fin de poste, ainsi que les dosages sanguin en fin de poste et urinaire en début de poste de fin de semaine de travail de l'acide formique ; ils ne présentent pas d'avantages par rapport au dosage du méthanol urinaire.

Mode d'action

L'existence chez l'homme et chez le singe d'une phase de latence précédant l'apparition des effets toxiques spécifiques du méthanol suggère que ceux-ci ne sont pas dus au produit lui-même, mais à ses métabolites. Le mécanisme de la toxicité oculaire n'est pas encore éclairci : l'aldéhyde formique a souvent été considéré comme responsable de cette toxicité, mais sans qu'on ait une preuve directe et sans que ce métabolite ait pu être détecté au niveau des organes lésés. Le rôle de l'acide formique est en revanche démontré dans l'acidose métabolique dont le développement coïncide avec son accumulation (mais d'autres anions organiques doivent également intervenir) et dans les effets toxiques sur le système nerveux central (augmentés chez les animaux déficients en acide folique qui oxydent mal les formiates, diminués par administration d'acide folique). Son implication est aussi possible dans les effets oculaires, car des modifications de l'électrorétinogramme ont pu être produites chez le singe par perfusion intraveineuse d'acide formique (et non d'aldéhyde formique).

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[12 à 18]

Le méthanol est peu toxique chez la plupart des animaux, il provoque à fortes doses des troubles neurologiques (excitation, convulsion, paralysie...). Il est légèrement irritant pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Le singe est l'animal le plus sensible et peut présenter une cécité en cas d'intoxication aiguë.

La plupart des animaux de laboratoire sont peu sensibles à l'action du méthanol. Chez la souris, le rat, le cobaye, le lapin, le chat et le chien, les DL50 par voie orale sont comprises entre 6 et 14 g/kg ; chez le lapin, la DL50 par voie percutanée est voisine de 16 g/kg ; la CL50 par inhalation est de 65 000 ppm pour une exposition de 4 heures chez le chat, de 100 000 ppm pour une exposition de 1,5 heure chez la souris.

Pour toutes ces espèces et quelle que soit la voie d'administration, les symptômes observés traduisent essentiellement une action au niveau du système nerveux central : somnolence suivie d'une excitation, ataxie, paralysie partielle, narcose, convulsions et troubles respiratoires (tachypnée). En cas d'inhalation, y est associée une irritation des muqueuses des voies aériennes supérieures. La mort peut survenir par défaillance respiratoire. L'examen anatomo-pathologique révèle des œdèmes et des lésions dégénératives multiples du tissu myocardique, des parenchymes hépatique et rénal et du système nerveux (fibres optiques et cellules ganglionnaires, système nerveux central).

Mais cette symptomatologie, l'horaire de son développement et les doses toxiques pour ces espèces diffèrent nettement de ce que l'on observe chez l'homme. En revanche, les études réalisées sur singes Rhésus ont montré que cette espèce était, à ces points de vue, beaucoup plus proche de l'homme :

- on observe chez ce singe, en plus des effets narcotiques propres à tous les alcools, deux types d'actions qui caractérisent chez l'homme la toxicité du méthanol : d'une part, des troubles visuels avec anomalies du fond d'œil pouvant entraîner une cécité totale et, d'autre part, le développement d'une acidose métabolique sévère ;
- il existe une période de latence asymptomatique de 8 à 12 heures ;
- la sensibilité de cette espèce est plus grande que celle des non-primates : DL50 par voie orale voisine de 2 à 3 g/kg, concentration de 1 000 ppm létale pour certains animaux.

Localement, chez le lapin, le méthanol n'est que faiblement irritant pour la peau et pour l'œil. Le produit pur provoque une rougeur de la conjonctive chez tous les animaux, une opacité cornéenne modérée et réversible pour 50 % d'entre eux. Une solution aqueuse à 25 % est sans effet.

Toxicité subchronique, chronique

[12, 14]

L'exposition répétée provoque des signes de dépression du système nerveux central ainsi qu'une atteinte hépatique dégénérative.

Des rats ont reçu pendant 6 mois 1 % de méthanol dans leur eau de boisson sans qu'apparaisse d'atteinte particulière, clinique ou biologique. L'administration orale quotidienne, pendant un mois, de 10 ou 100 mg/kg détermine, en revanche, chez ces animaux des modifications hépatiques (dégénérescence focale du cytoplasme, gonflement de cellules, modifications d'activité de certaines enzymes microsomaux). Des expériences réalisées sur un très petit nombre de chiens ont montré que ces animaux supportaient relativement bien des expositions répétées à des vapeurs de méthanol : ni modification du comportement, ni altération de la vision, ni perte de poids, ni modification biologique ou histologique après 100 jours d'exposition, 3 minutes, 8 fois/jour, à 10 000 ppm comme après 379 jours d'exposition, 8 heures/jour à 450-500 ppm.

Les souris survivent en état de narcose après 6 à 7 jours d'exposition, 3,5 à 4 heures/jour, à 48000 ppm ; dans des conditions voisines (3,5 à 4 heures/jour à 54 000 ppm), elles succombent si cette exposition est répétée 13 à 15 jours.

Effets génotoxiques

[16]

Certains tests réalisés in vitro et in vivo indiquent un potentiel génotoxique du méthanol ou de ses métabolites. On ne dispose pas d'éléments sur la cancérogenèse de cette substance.

Le méthanol n'est pas mutagène pour les souches classiques de *Salmonella typhimurium* dans les conditions du test d'Ames, avec ou sans activation métabolique [12]. Il en est de même pour l'urine de souris ayant reçu par voie orale 1 g/kg par jour de produit, 5 jours consécutifs [19].

En revanche, le méthanol induit des mutations ponctuelles sur des cellules de lymphome de souris en culture [20].

In vivo, le méthanol augmente la fréquence des aberrations chromosomiques chez la sauterelle [14] et chez la souris [19, 21]. Chez cet animal, la réponse est dose-dépendante et se retrouve aussi bien par administration orale que par administration intrapéritonéale; elle s'accompagne d'une augmentation de la fréquence des échanges de chromatides sœurs et de celle des micronoyaux dans les cellules de la moelle osseuse.

Effets sur la reproduction

[16, 22]

Le méthanol induit des malformations congénitales en présence seulement d'une faible toxicité maternelle.

L'exposition de rates gestantes à 20 000 ppm de méthanol, 7 heures par jour, pendant toute la durée de la gestation ou seulement entre le 7^e et le 15^e jour de la gestation, provoque une légère toxicité maternelle et une forte incidence de malformations congénitales chez les nouveau-nés (côtes surnuméraires ou rudimentaires, malformations des systèmes urinaire ou cardio-vasculaire). Dans les mêmes conditions, la dose de 5000 ppm est sans effet [22].

Toxicité sur l'Homme

L'exposition aiguë provoque des signes neurologiques (ébrioité, céphalées...) et une irritation digestive ou respiratoire selon la voie de contact. L'intoxication se caractérise surtout par une acidose métabolique et des troubles visuels pouvant conduire à la cécité. Les projections dans l'œil peuvent induire une irritation superficielle. En cas d'exposition répétée, des céphalées et des troubles visuels ont été décrits.

Toxicité aiguë

[12 à 15, 18, 25, 26]

Rares par inhalation ou par voie percutanée, les intoxications aiguës par le méthanol sont au contraire fréquentes par ingestion, celle-ci pouvant être accidentelle, mais étant le plus souvent provoquée par la consommation d'alcool frelaté.

Le délai d'apparition de la symptomatologie est variable, de 10 à 48 heures selon la dose ingérée. Le tableau associe :

- des signes non spécifiques :
- une dépression du système nerveux central, responsable d'un syndrome ébrieux (vertiges, ataxie, céphalées, agitation) puis de troubles de conscience plus ou moins profonds, qui s'accompagnent parfois de convulsions, d'une dépression respiratoire, d'un collapsus cardio-vasculaire,
- des signes d'irritation digestive (nausées, vomissements, douleurs digestives parfois) ;
- des signes propres à l'intoxication par le méthanol :
- une acidose métabolique marquée, avec respiration rapide et ample, type Kussmaul ; son intensité est souvent importante, avec un pH artériel inférieur à 7, un taux de bicarbonates effondré et, parfois, une élévation des lactates,
- des troubles visuels qui peuvent s'installer tardivement, au bout de 2 à 4 jours ; il s'agit d'une névrite optique rétro-bulbaire. On observe :
 - une mydriase bilatérale, avec abolition du réflexe photomoteur ; la mydriase était décrite comme signe typique de l'intoxication au méthanol dans les premières observations ; il apparaît maintenant qu'elle n'est pas constamment retrouvée,
 - une baisse progressive de l'acuité visuelle, pouvant aboutir à une cécité complète,
 - un rétrécissement concentrique du champ visuel.

Il existe une grande variabilité entre individus en ce qui concerne la résistance au méthanol. Dans les intoxications les plus graves, la mort peut survenir par défaillance respiratoire. Après une intoxication sévère, la récupération peut être totale, mais les séquelles oculaires sont relativement fréquentes (amputation du champ visuel, cécité complète).

L'intoxication par voie respiratoire est la plus fréquente dans l'industrie. La symptomatologie est voisine de celle qui vient d'être décrite, avec les mêmes signes neurologiques, digestifs, visuels et biologiques. On observe également une irritation des muqueuses nasales et oculaires avec, en cas d'exposition massive ou prolongée, trachéite, bronchite, blépharospasme. Des essais sur volontaires ont montré que les concentrations suivantes étaient considérées comme tolérables chez l'homme : 1000 ppm pour une exposition de 1 heure, 500 ppm pour 8 heures, 200 ppm pour 8 heures/jour pendant 5 jours.

La projection de liquide dans l'œil peut entraîner conjonctivite, lésions superficielles de la cornée et chémosis.

Toxicité chronique

[14, 15, 23 à 25]

Les études épidémiologiques réalisées sur des ouvriers exposés à des vapeurs de méthanol de façon chronique ne permettent pas de fixer avec précision les seuils d'action de ce produit. Il semble toutefois que, pour des expositions à long terme :

- des concentrations de 1200 à 1800 ppm puissent entraîner des troubles visuels analogues à ceux des intoxications aiguës (organes cibles : nerf optique et rétine) ;
- des concentrations de 200 à 300 ppm puissent provoquer des céphalées tenaces et récidivantes ;
- la concentration de 25 ppm soit sans effet.

L'absorption simultanée de produit par voie cutanée augmente évidemment les risques. Le contact répété ou prolongé avec le liquide peut donner des signes d'irritation cutanée : dermatose, érythème, desquamation.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2009

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

Il existe également une réglementation économique et fiscale du méthanol qui n'est pas traitée dans le cadre de cette fiche (voir avec le ministère chargé des Finances, Direction générale des impôts).

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

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

Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-57 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (JO du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Article R. 4412-149 du Code du travail : Décret n° 2012-746 du 9 mai 2012.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Européennes)

- Directive 2006/15/CE de la Commission du 7 février 2006 (JOCE du 9 février 2006).

Maladies à caractère professionnel

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

Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 84.

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) **Substance** méthanol :

Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE du 31 décembre 2008), dit « Règlement CLP », introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du méthanol harmonisés selon les deux systèmes (Règlement CLP et Directive 67/548/CEE) figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié
 - Liquide inflammable catégorie 2 ; H 225
 - Toxicité aiguë catégorie 3 (*) : H 331 - 311 - 301
 - Toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition unique catégorie 1 ; H 370 (**)

(*) Cette classification est considérée comme une classification minimale ; La classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimale.

(**) Selon les règles de classification préexistante, la classification s'appliquait pour une voie d'exposition donnée uniquement dans les cas où il existait des données justifiant la classification en fonction de cette voie. Le règlement CLP prévoit que la voie d'exposition ne doit être indiquée dans la mention de danger que s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie ne peut conduire au même danger. Faute d'informations sur les voies d'exposition non classées (absence de données ou absence d'effet), la classification préexistante a été convertie en classification CLP mais sans précision de voie d'exposition".

- selon la directive 67/548/CEE ou l'arrêté du 27 juin 2000 (JO du 251 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 (JO du 8 mai 1994)
 - Facilement inflammable ; R 11
 - Toxique ; R 23/24/25 - 39/23/24/25

b) des **mélanges** (préparations) contenant du méthanol :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié. Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour le méthanol.

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

Protection de la population

- Article L. 1342.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. Réglementation) ;
 - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

Protection de l'environnement

Les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE. Pour savoir si une installation est concernée, se référer à la nomenclature ICPE en vigueur ; le ministère chargé de l'environnement édite une brochure téléchargeable et mise à jour à chaque modification (www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/La-nomenclature-des-installations.html). Pour plus d'information, consulter le ministère ou ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur au 1er janvier 2011 (www.developpement-durable.gouv.fr/-Transport-des-marchandises-.html). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

En raison de l'inflammabilité et de la toxicité du méthanol, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors de son stockage et de son utilisation.

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker le méthanol à l'air libre ou dans des locaux spéciaux, frais, munis d'une ventilation, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants. Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au dehors.
- Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur.
- Prévenir toute accumulation d'électricité statique.
- Il sera interdit de fumer.
- Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où est manipulé le méthanol. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, ou pour des interventions d'urgence.
- Procéder à des contrôles fréquents et réguliers de l'atmosphère et s'assurer du respect des valeurs limites d'exposition réglementaires (VLEP contraignantes).
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple en caoutchouc butyle, polychloroprène ; les matières telles que caoutchouc naturel, caoutchouc nitrile, PVC ne sont pas recommandées [30]) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.
- Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.
- Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.
- Entreposer dans les locaux de travail des quantités relativement faibles de produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Interdire l'emploi d'air comprimé pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du méthanol sans prendre les précautions d'usage [31].
- Éviter les rejets atmosphériques et aqueux pollués par le méthanol.
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant non combustible, puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.
- Conserver les déchets imprégnés de solvant dans des récipients clos, spécialement prévus à cet effet. Le méthanol peut être régénéré ou détruit par incinération. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

Au point de vue médical

- À l'embauchage, rechercher plus particulièrement des signes d'atteinte du système nerveux central ou d'affection oculaire. Éviter d'exposer les sujets présentant une atteinte fonctionnelle hépatique sérieuse due notamment à un éthylysme.
- Lors des visites ultérieures, pratiquer un examen clinique afin de mettre en évidence une éventuelle atteinte neurologique, oculaire ou hépatique ainsi que des signes d'irritation cutanée. Cet examen pourra être complété par des tests hépatiques. Certains médicaments pouvant potentialiser les effets neurologiques, d'une part, et l'exposition au méthanol, comme à la plupart des solvants organiques, pouvant être à l'origine de troubles neuropsychiques (irritabilité, mémoire...), d'autre part, il en sera tenu compte au cours de ces visites.
- Surveillance biologique : le dosage du méthanol urinaire en fin de poste de travail et/ou fin de semaine est le témoin de l'exposition du jour même. Cet indicateur est pertinent à partir de 20 ppm : une bonne corrélation existe entre les concentrations atmosphériques et urinaires. Chez les sujets non professionnellement exposés, les taux de méthanol urinaire sont inférieurs à 3 mg/l.
Le BEI (Biological Exposure Index) de l'ACGIH revu en 2008 est pour le méthanol urinaire en fin de poste de travail de 15 mg/l (identique à la valeur guide française).
- En cas de projection cutanée, laver immédiatement à grande eau. Retirer les vêtements souillés. Si cette mesure n'a pas été entreprise rapidement ou si des signes apparaissent, une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systémique.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau ou au sérum physiologique pendant 15 minutes, puis consulter un spécialiste.

- En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer le sujet de la zone contaminée. S'il est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité. Une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systémique.
- En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de faire vomir, administrer du charbon médical activé, puis faire hospitaliser pour une surveillance clinique et biologique ainsi que la mise en route d'un traitement symptomatique et spécifique par un inhibiteur de l'alcool-déshydrogénase.

Bibliographie

- 1 | Methanol. International chemical safety cards. ICSC 0057, 2000 (www.inchem.org).
- 2 | Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology, 3th ed. Vol. 15. New York : John Wiley and sons ; 1981 : 398-415.
- 3 | Encyclopedia of occupational health and safety, 3th ed. Vol 2. Genève : BIT ; 1983 : 1356-1358.
- 4 | Methanol - Data sheet I 407. Chicago : National Safety Council ; 1984 : 6 p.
- 5 | Occupational health guideline for methyl alcohol. Cincinnati : NIOSH/ OSHA ; 1978 : 5 p.
- 6 | Marsden C - Solvents guide, 2e éd. Londres : Cleaver Hume Press Ltd ; 1963 : 347-355.
- 7 | Methanol - Information sheet on hazardous materials H 42. Fire Prevention ; 1975 ; 111 : 23-24.
- 8 | Weiss G - Hazardous chemicals data book, 2e éd. Park Ridge : Noyes Data Corp. 1986 : 677.
- 9 | Grignard V - Traité de chimie organique, vol. V. Paris : Masson ; 1937 : 670-674.
- 10 | Alcool méthylique. Fiche 016. In : Métropol. Métrologie des polluants. Paris : INRS ; 2006 (www.inrs.fr/metropol).
- 11 | Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Norme NF X 43-267. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; 2004 : 49 p.
- 12 | Clayton GD, Clayton FE - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3th ed. Vol. IIC. New York : John Wiley and sons ; 1981 : 4528-4541.
- 13 | Wimer WW, Russel JA, Kaplan HL - Alcohols toxicology. Park Ridge : Noves Data Corp ; 1983 : 8-26.
- 14 | Criteria for a recommended standard - Occupational exposure to methyl alcohol. Cincinnati : DHEW (NIOSH) ; 1976 : 136 p.
- 15 | Browning E - Toxicity and metabolism of industrial solvents. Amsterdam : Elsevier ; 1965 : 311-323.
- 16 | Registry of toxic effects of chemical substances, édition 1985-1986, vol. 3A. Cincinnati : DHHS (NIOSH) : 3060-148 et 149.
- 17 | Sax NI - Hazardous chemicals information annual No. 1. New York : Van Nostrand Reinhold Information Service ; 1986 : 615-621.
- 18 | Grant MW - Toxicology of the eye. Springfield : Charles C. Thomas ; 1974 : 666-676.
- 19 | Chang LW et al. - The evaluation of six different monitors for the exposure to formaldehyde in laboratory animals. *Environmental Mutagenesis*. 1983 (5) : 381.
- 20 | McGregor DB et al. - Optimisation of a metabolic activation system for use in the lymphoma L 5178 _tk+ tk- mutation system. *Environmental Mutagenesis*. 1985 (3), suppl. 3 : 70.
- 21 | Pereira MA et al. - Battery of short-term tests in laboratory animals to corroborate the detection of human population exposures to genotoxic chemicals. *Environmental Mutagenesis* . 1982 (4) : 317.
- 22 | Nelson BK et al. - Teratological assessment of méthanol and ethanol at high inhalation levels in rats. *Fundamental and Applied Toxicology*. 1985 (5) : 727-736.
- 23 | Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5e éd. Cincinnati : ACGIH ; 1986 : 372.
- 24 | Lundberg P - Scientific basis for swedish occupational standards VI. Consensus report for méthanol. 1985 (32) : 115-727.
- 25 | Conso F, Mignee C - Monoalcools autres que l'alcool éthylique. Paris. *Encyclopédie médico-chirurgicale ; Intoxications*. 5-1984, 16047, A25 : 10 p.
- 26 | Bismuth C et al. - Toxicologie clinique, 4e éd. Paris : Flammarion Médecine-Sciences ; 1987 : 623-624.
- 27 | Méthanol. In : Biotox. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. Paris : INRS ; 2008 (www.inrs.fr/biotox).
- 28 | Solvents mixtures. In : Kettrup A, Greim H (Eds). Analysis of Hazardous Substances in Air/DFG. Volume 6. Weinheim : Wiley-VCH Verlag ; 2002 : 234 p.
- 29 | Methyl alcohol. Method 091. In : Sampling and analytical methods. OSHA (www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods).
- 30 | Forsberg K, Mansdorf SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th ed. Hoboken : John Wiley and Sons ; 2007 : 203 p.
- 31 | Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS ; 2008.

Auteurs

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS