

Méthanol

Fiche toxicologique n°5

Généralités

Edition _____ Février 2018


Formule :


 $\text{CH}_3\text{-OH}$

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

Etiquette





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

Utilisations

[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 : méthacrylates, téréphtalates, 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, des produits pharmaceutiques).

- Constituant de carburants spéciaux.

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.

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.

0.0.1. 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.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

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

--	--	--	--	--	--

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m ³)	VLEP CT (ppm)	VLEP CT (mg/m ³)
Méthanol	France (VLEP réglementaire contraignante - 2007)	200	260	-	
Méthanol	Union européenne	200	260	-	
Méthanol	États-Unis (ACGIH)	200	260	250	328
Méthanol	Allemagne (Valeurs MAK)	200	270	-	

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

- Prélèvement au travers d'un tube rempli de gel de silice (tube commercial SKC 226-15 breveté, 20-40 Mesh). Désorption par l'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 additionnée d'isopropanol-D8. Dosage de l'espace de tête (head-space) par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse [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].

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 voies 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, formiates).

Chez l'animal

Absorption

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

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

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 formaldéhyde-déshydrogénase, 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.

Excrétion

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

[27]

Le dosage du méthanol urinaire, prélèvement réalisé en fin de poste de travail (si l'exposition est connue ou constante) et/ou fin de semaine est le reflet de l'exposition du jour même mais aussi un bon indicateur de l'imprégnation de l'organisme. Une bonne corrélation existe entre les concentrations atmosphériques et les taux urinaires de méthanol en fin de poste de travail. Ce paramètre n'est pas spécifique (métabolite commun à l'alcool isopropylique et l'alcool butylique).

Le dosage du méthanol sanguin en fin de période d'exposition a été proposé pour la surveillance biologique de l'exposition professionnelle (SBEP) ; les taux de méthanol sanguin semblent corrélés avec les concentrations atmosphériques de méthanol.

Le dosage de l'acide formique urinaire en fin de poste et fin de semaine de travail est d'un intérêt limité pour la SBEP ; il manque de spécificité et de sensibilité et est soumis à de larges variations individuelles.

Le méthanol et l'acide formique urinaires peuvent être retrouvés dans les urines de la population générale non professionnellement exposée.

Il existe des valeurs biologiques d'interprétation pour le méthanol urinaire pour la population professionnellement exposée (Voir Recommandations § II).

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 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).

Malgré 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 ototoxiques

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, 31]

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

L'exposition prénatale de souris à des vapeurs de 2000 ppm ou plus de méthanol, 7 h/j du 6^{ème} au 15^{ème} jours de gestation, peut entraîner une toxicité sur le développement, comme en témoigne la présence de fentes palatines, exencéphalies et malformations du squelette. Aucune toxicité maternelle n'a été observée dans cette étude.

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 d'exposition. 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 : Février 2018

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 du ministère du travail 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.
- Articles R. 557-1-1 à R. 557-5-5 et R. 557-7-1 à R. 557-7-9 du Code de l'environnement (produits et équipements à risques).

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.

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.

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 figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. 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".

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

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

Protection de la population

Se reporter aux règlements modifiés (CE) 1907/2006 (REACH) et (CE) 1272/2008 (CLP). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé de la santé.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la 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 consulter des informations thématiques sur les installations classées, veuillez consulter le site (<https://aida.ineris.fr>) ou le ministère chargé de l'environnement et 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 (<https://unece.org/fr/about-adr>). 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. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type AX.
- 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 [32].
- 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

Suivi médical :

- **Lors des visites initiales et périodiques**
 - **Examen clinique :** Rechercher particulièrement des signes d'atteintes neurologiques et oculaires, cutanées ou respiratoires chroniques.

- **Examens complémentaires :** L'examen clinique initial pourra être complété par un bilan hépatique qui servira d'examen de référence. La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires (bilans hépatique et/ou ophtalmologique) seront déterminées par le médecin du travail en fonction des données de l'examen clinique et de l'appréciation de l'importance de l'exposition.

▪ **Fertilité / Femmes enceintes et/ou allaitantes**

On exposerait le moins possible au méthanol les femmes désireuses de débiter une grossesse ainsi que les femmes enceintes ou allaitantes en raison de signaux d'alerte pour la fertilité et pour le développement.

Des difficultés de conception chez l'homme et/ou la femme seront systématiquement recherchées à l'interrogatoire. Si de telles difficultés existent, le rôle de l'exposition professionnelle doit être évalué. Si nécessaire, une orientation vers une consultation spécialisée sera proposée en fournissant toutes les données disponibles sur l'exposition et les produits.

Si malgré tout, une exposition durant la grossesse se produisait, informer la personne qui prend en charge le suivi de cette grossesse, en lui fournissant toutes les données concernant les conditions d'exposition ainsi que les données toxicologiques.

Informez les salarié(e)s exposés des dangers de cette substance pour la fertilité et la grossesse et de l'importance du respect des mesures de prévention.

Rappelez aux femmes en âge de procréer l'intérêt de déclarer le plus tôt possible leur grossesse à l'employeur, et d'avertir le médecin du travail.

▪ **Surveillance biologique**

Le dosage du méthanol urinaire en fin de poste (et/ou fin de semaine) de travail est le paramètre à privilégier pour apprécier l'exposition au méthanol ; il reflète l'exposition du jour même mais aussi un bon indicateur de l'imprégnation de l'organisme.

Le méthanol urinaire peut être retrouvé dans les urines de la population générale non professionnellement exposée.

Le BEI (Biological Exposure Index) de l'ACGIH a été fixé pour le méthanol urinaire à 15 mg/L en fin de poste [27].

Conduite à tenir en cas d'urgence

- **En cas de contact cutané,** appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison, faire transférer la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation.
- **En cas de projection oculaire,** rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées. En cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Si une irritation oculaire apparaît, consulter un ophtalmologiste et le cas échéant lui signaler le port de lentilles.
- **En cas d'ingestion,** appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison, faire transférer la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements.
- **En cas d'inhalation massive,** appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison, faire transférer la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant toutes les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos. Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes).

Bibliographie

- 1 | Methyl alcohol. Fiche ICSC No 0057. IPCS ; 2017. (www.inchem.org)
- 2 | Methanol. In : Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology. 5th ed. Vol. 16. New York : Wiley-Interscience ; 2004 : 299-316.
- 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 | Méthanol M-26 In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2016 (www.inrs.fr/metropol/).
- 11 | 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 ; 2014.
- 12 | C. Bevan et al. - Methanol. In : Bingham E, Corhssen B (Eds) - Patty's toxicology. 6th edition. Volume 3. Oxford : John Wiley and Sons ; 2012 : 917-926.
- 13 | Wimer WW, Russel JA, Kaplan HL - Alcohols toxicology. Park Ridge : Noyes 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 | Methyl alcohol. SAX's dangerous properties of industrial materials. 11th ed. New-York : Wiley-Interscience ; 2005 : CD-ROM.
- 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. Base de données Biotox. INRS MAJ 2017. Consultable sur le site (www.inrs.fr).
- 28 | Solvent mixtures. Method n°3. In : The MAK Collection for Occupational Health and Safety, published online : 26 feb 2015 (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am01mix003d0018/pdf>)
- 29 | Methyl alcohol. Method 091. In : Sampling and analytical methods. OSHA, 1991 (www.osha.gov/dts/sltc/methods).
- 30 | Forsberg K, Den Borre AV, Henry III N, Zeigler JP – Quick selection guide to chemical protective clothing. 6th ed. Hoboken : John Wiley & Sons ; 260 p.
- 31 | Méthanol. In : DEMETER. Documents pour l'évaluation médicale des produits toxiques vis-à-vis de la reproduction. INRS, DEM 048, 2010 (www.inrs.fr/Demeter ¹).
- 32 | Cuves et réservoirs. Interventions à l'extérieur ou à l'intérieur des équipements fixes utilisés pour contenir ou véhiculer des produits gazeux, liquides ou solides. Recommandation CNAMTS R 435. Assurance Maladie, 2008 (https://www.ameli.fr/entreprise/tableau_recommandations).

¹ <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/Base-Demeter.html>

Historique des révisions

1 ^{re} édition	1965
2 ^e édition	1982
3 ^e édition	1997
4 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none"> ■ Valeurs limites d'exposition professionnelle ■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air ■ Réglementation ■ Bibliographie 	2003
5 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none"> ■ Utilisations ■ Valeurs limites d'exposition professionnelle ■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air. ■ Pathologie - Toxicologie <ul style="list-style-type: none"> ○ Toxicocinétique-métabolisme (§ surveillance biologique de l'exposition) ○ Toxicité expérimentale (Effets sur la reproduction) ■ Réglementation ■ Recommandations (Manipulation et Au point de vue médical) ■ Bibliographie 	Février 2018