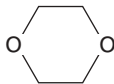


# 1,4-Dioxane

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS  
(N. Bonnard, M.T. Brondeau, J.C. Protois, F. Pillière, O. Schneider)

## Formule

$C_4H_8O_2$



## Numéro CAS

N° 123-91-1

## Numéro CE (EINECS)

N° 204-661-8

## Numéro INDEX

N° 603-024-00-5

## Synonyme

1,4-Dioxacyclohexane  
1,4-Dioxanne  
p-Dioxane  
Dioxyde de diéthylène



F - Facilement inflammable



Xn - Nocif

## 1,4-DIOXANE

- R 11 – Facilement inflammable.  
R 19 – Peut former des peroxydes explosifs.  
R 36/37 – Irritant pour les yeux et les voies respiratoires.  
R 40 – Effet cancérigène suspecté - preuves insuffisantes.  
R 66 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.
- S 9 – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.  
S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer.  
S 36/37 – Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.  
S 46 – En cas d'ingestion consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.

204-661-8 – Étiquetage CE.

## Caractéristiques

### Utilisations [1]

- Solvant utilisé dans des domaines très variés tels que l'industrie des peintures et vernis, les détergents et agents de nettoyage, les cosmétiques, les insecticides et herbicides, l'industrie du caoutchouc et des matières plastiques, la production de la pulpe de bois...
- Agent d'extraction des huiles animales et végétales.
- Produit de laboratoire (chromatographie...).
- Stabilisant d'hydrocarbures chlorés (cette utilisation est nette diminution depuis la limitation d'emploi de solvants chlorés détruisant la couche d'ozone).

### Propriétés physiques [1, 4]

Le 1,4-dioxane est un liquide incolore, d'odeur étherée. Le produit commercial a une pureté égale ou supérieure à 99%. Il renferme le plus souvent un stabilisant tel que le 2,6-*tert*-butyl-*p*-crésol.

Il est miscible à l'eau en toutes proportions et à la plupart des solvants organiques.

Il forme des mélanges azéotropiques avec l'eau (81,6% de 1,4-dioxane, point d'ébullition : 87,8°C) et avec l'éthanol (9,3% de 1,4-dioxane, point d'ébullition : 78,8°C).

C'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (huiles, graisses, résines...).

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 88,12

Point de fusion : 12 °C

Point d'ébullition : 101 °C

à la pression atmosphérique

Densité ( $D_4^{20}$ ) : 1,034

Densité de vapeur (air = 1) : 3,03

Tensions de vapeur : 4 kPa à 20 °C

Coefficient de partage (*n*-octanol/eau) :

log Pow = - 0,27 (calculé)

Point d'éclair (en coupelle fermée) : 11°C

Température d'auto-inflammation : 300 °C

(données variables dans la littérature : la valeur la plus basse est de 180°C)

Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) :

Limite inférieure : 2

Limite supérieure : 22

Indice d'évaporation (acétate de butyle = 1) : 2,7

**A 20 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 3,60 mg/m<sup>3</sup>**

### Propriétés chimiques [1, 2, 4]

Le 1,4-dioxane est stable s'il est dans des récipients fermés, sous azote et à température ambiante.

Il réagit lentement avec de l'oxygène de l'air et donne naissance à des aldéhydes (acétaldéhyde en particulier) et à des peroxydes. La formation de peroxydes, composés non volatils et explosifs, est accélérée sous l'action de la lumière ou de la chaleur. La réaction peut être ralentie par l'adjonction d'un stabilisant, le 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol (le 1,4-dioxane stabilisé renferme moins de 10 ppm de peroxydes au moment de sa livraison).

En cas d'évaporation ou de distillation conduisant à une concentration de peroxydes, il existe un risque important d'explosion.

Le 1,4-dioxane peut réagir vivement avec les oxydants puissants, les acides forts, le décaborane, le trioxyde de soufre.

Avec certains catalyseurs comme le nickel de Raney, la réaction peut être explosive au-dessus de 210°C.

Il ne corrode pas les métaux usuels, mais attaque certaines matières plastiques.

### Récipients de stockage

Le 1,4-dioxane est stocké dans des récipients métalliques, de préférence sous atmosphère inerte (azote).

Le verre est également utilisé pour de petites quantités.

## Valeurs limites d'exposition professionnelle

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 heures par jour ; 40 h/semaine) et des valeurs limites indicatives d'exposition à court terme (15 minutes au maximum) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le 1,4-dioxane :

- France :  
10 ppm, soit 35 mg/m<sup>3</sup> (VME) ;  
40 ppm, soit 140 mg/m<sup>3</sup> (VLE)
- États-Unis (ACGIH) :  
20 ppm (TLV-TWA)
- Allemagne (Valeurs MAK) :  
20 ppm, soit 73 mg/m<sup>3</sup>.

## Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Appareils à réponse instantanée : pompes équipées de tubes réactifs Dräger oxyde d'éthylène 1/a, Gastec tétrahydrofurane 159 ou oxyde d'éthylène 163.

- Prélèvement par pompage de l'atmosphère sur tube de charbon actif. Désorption par le disulfure de carbone. Dosage par chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme.

## Risques

### Risques d'incendie et d'explosion [3, 4]

Le 1,4-dioxane est un liquide très inflammable (point d'éclair en coupelle fermée = 11°C). Les vapeurs sont plus denses que l'air. Elles peuvent former des mélanges explosifs avec l'air, dans des limites de 2 à 22% en volume. De plus, dans certaines conditions, des peroxydes explosifs peuvent se former (voir : Propriétés chimiques).

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques, les mousses spéciales.

Refroidir à l'aide d'eau pulvérisée les fûts exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection spéciale.

### Pathologie - Toxicologie [1]

#### Toxicocinétique - Métabolisme [1]

**Le 1,4-dioxane est rapidement absorbé par voie orale et par inhalation, transformé par oxydation, principalement en acide  $\beta$ -hydroxyéthoxyacétique, et éliminé dans l'urine.**

### Absorption

Le 1,4-dioxane est rapidement et quasi complètement absorbé par voie orale et inhalatoire chez le rat. Chez l'homme, il est rapidement absorbé à plus de 50% de la concentration d'exposition par inhalation. L'absorption cutanée n'a pas été quantifiée mais elle a été montrée, *in vitro*, sur de la peau humaine sous occlusion et, *in vivo*, chez le singe exposé à du 1,4-dioxane radiomarqué (excrétion urinaire de molécules marquées, 2,3% de la dose 24h après application).

Après absorption, il est rapidement éliminé du sang (demi-vie d'environ 1 h chez le rat et l'homme), métabolisé et excrété dans l'urine.

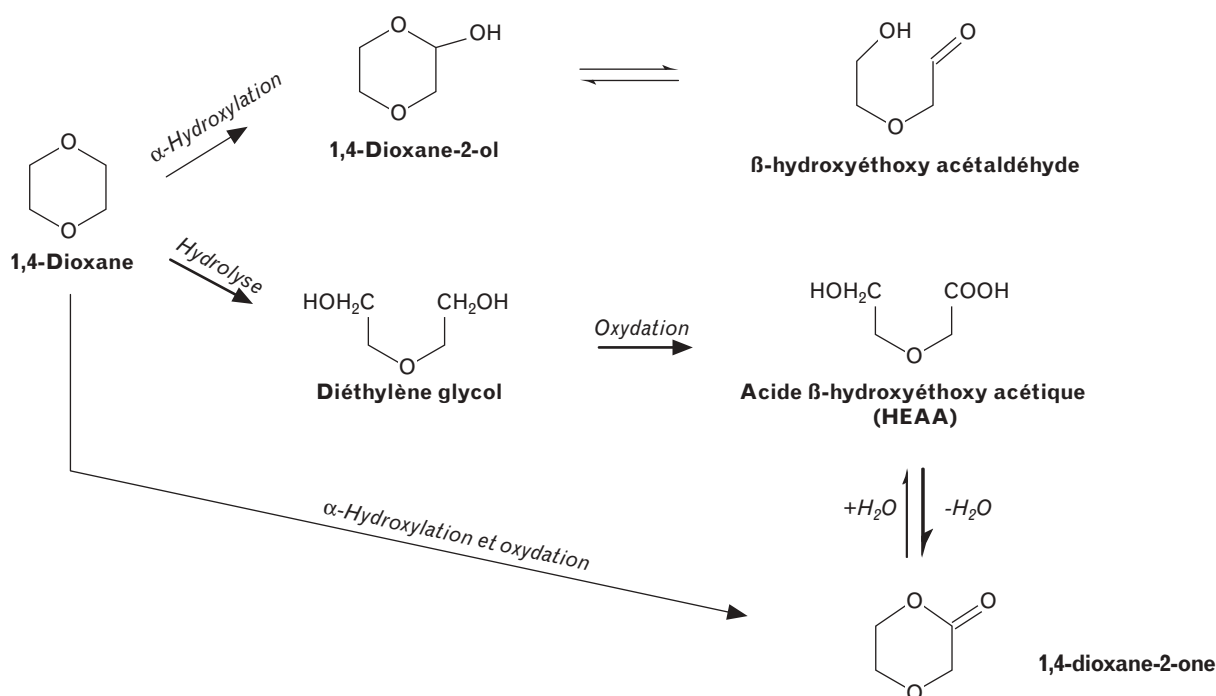
### Métabolisme

La transformation du 1,4-dioxane est semblable chez l'homme et chez le rat (*fig. 1*).

Chez l'homme, le 1,4-dioxane est métabolisé au niveau hépatique avec formation de HEAA ; il n'a pas été montré de saturation métabolique après exposition à 50 ppm pendant 6h. La concentration plasmatique en HEAA est maximale après 7h puis diminue en fonction logarithmique du temps.

Chez le rat, selon le pH de l'urine, deux métabolites en équilibre sont identifiés HEAA (pH basique) et 1,4-dioxane-2-one (pH acide). Le métabolisme est fonction de la dose (exposition unique par voie orale) : pour moins de 10mg/kg, il y a transformation en HEAA et excrétion entièrement dans l'urine, alors qu'une dose orale unique de 1000 mg/kg sature le métabolisme, résultant en une diminution de

Fig. 1 - Métabolisme probable du 1,4-dioxane chez le rat.



l'excrétion de HEAA urinaire et une augmentation du 1,4-dioxane dans l'air expiré.

Après une exposition répétée chez le rat, les voies métaboliques sont modifiées : saturation du système oxydatif avec pour conséquence une réduction du 1,4-dioxane accumulé dans le plasma, une baisse du 1,4-dioxane et une augmentation du CO<sub>2</sub> dans l'air exhalé, et une prédominance de la voie menant à la formation du 1,4-dioxane-2-ol en équilibre avec l'acide β-hydroxyéthoxyacétique, qui est cytotoxique.

## Élimination

Chez l'homme, environ 99,3 % de la dose totale de 1,4-dioxane est excrétée dans les urines sous forme de HEAA (47% dans les 6 premières heures, indécélable après 24h) avec une demi-vie d'élimination de 2,7h. Seul 0,7% de la concentration d'exposition est éliminé dans l'urine sous forme inchangée, avec une demi-vie d'élimination de 48 heures. Pour des expositions d'environ 5,8 mg/m<sup>3</sup> (1,6 ppm) pendant 7,5 heures, les concentrations urinaires de 1,4-dioxane et de HEAA en fin de poste de travail sont respectivement de l'ordre de 3,5 et 414 μmol/l.

## Toxicité expérimentale [1]

### Aiguë

**Le 1,4-dioxane est faiblement toxique pour l'animal en exposition aiguë ; il est essentiellement narcotique, hépatotoxique et irritant pour les muqueuses respiratoires et oculaires.**

La CL<sub>50</sub> par inhalation est de 51300 mg/m<sup>3</sup>/4h chez le rat et 37000 mg/m<sup>3</sup>/2h chez la souris. La DL<sub>50</sub> orale est de 5170-7339 mg/kg chez le rat, 5850 mg/kg chez la souris, 3256-4000 mg/kg chez le cobaye et 6500 mg/kg chez le lapin. Par voie cutanée elle est de 7855 mg/kg chez le lapin.

Les signes cliniques observés sont un effet narcotique (narcose, apathie, coma), une irritation des muqueuses gastrointestinale (voie orale) ou respiratoire et oculaire (inhalation), des modifications hépatiques (augmentation du poids du foie et du taux de protéines microsomiales à 1000 mg/kg par voie orale chez la souris ; élévation des transaminases à 7320 mg/m<sup>3</sup> par inhalation chez le rat) et rénales (voie orale) et une dilatation cardiaque (inhalation). Une administration orale de 1000 mg/kg induit les enzymes du métabolisme des xénobiotiques chez la souris et diminue le taux de dopamine et de sérotonine dans l'hypothalamus du rat.

Le 1,4-dioxane est irritant pour l'œil et le tractus respiratoire ; il n'est pas irritant pour la peau ; cependant, du fait de son potentiel à dissoudre les graisses, il peut provoquer un eczéma après exposition répétée ou prolongée. Il n'est pas sensibilisant pour le cobaye (test de maximisation).

### Subchronique et chronique

**La cavité nasale, la trachée, les poumons et le foie sont les cibles privilégiées**

## d'une exposition prolongée au 1,4-dioxane par voie orale.

L'exposition prolongée au 1,4-dioxane provoque, chez le rat et la souris exposés par voie orale (0 à 90000 ppm dans l'eau de boisson pendant 2 semaines ou 0, 640, 1600, 4000, 10000 et 25000 ppm pendant 13 sem), une mortalité importante à 90000 ppm, une baisse de poids corporel et de consommation de nourriture et d'eau, une modification des paramètres hématologiques, biochimiques et urinaires (à partir de 4000 ppm chez le rat et 10000 ppm chez la souris), une augmentation du poids relatif et absolu des poumons (dès 10000 ppm, souris des 2 sexes) et des reins (dès 1600 ppm chez le rat des 2 sexes et dès 10000 ppm chez la souris femelle). Des lésions sont induites dans la cavité nasale (hypertrophie nucléaire et modification éosinophile de l'épithélium olfactif et respiratoire, vacuolisation du nerf olfactif), dans la trachée (hypertrophie nucléaire de l'épithélium), dans les poumons (accumulation cellulaire, dégénérescence de l'épithélium bronchique) et dans le foie (nécrose cellulaire et gonflement de la partie centrale) à partir de 4000 ppm chez la souris mâle, 1600 ppm chez la souris femelle et le rat des 2 sexes. La NOAEL a été établie à 640 ppm dans l'eau de boisson (équivalent à 170 mg/kg/j chez la souris et à 60 mg/kg/j chez le rat).

Aucune modification n'a été observée après exposition du rat par inhalation à la plus forte concentration (400 mg/m<sup>3</sup>, 7h/j, 5/sem, pendant 2 ans). Par voie cutanée (solution aqueuse à 80% sur la peau sans occlusion pendant 50 à 100 jours), une expérience ancienne montre, chez le lapin et le cobaye, des lésions rénales et hépatiques semblables à celles observées après exposition orale.

## Effet génotoxique

**Le 1,4-dioxane est faiblement génotoxique ; les tests *in vitro* et *in vivo* donnent des résultats équivoques.**

*In vitro*, les résultats des tests suivants sont négatifs :

- mutagenèse bactérienne (test d'Ames) sur *Salmonella typhimurium* (5 souches différentes) avec et sans activation métabolique ;
- mutation génique sur cellules ovariennes de hamster chinois (test HGPRT) avec et sans activation métabolique à des concentrations de 0,05 à 10 mg/ml ;
- augmentation de l'aneuploïdie sur *Saccharomyces cerevisiae* ;
- induction d'aberrations chromosomiques sur cellules ovariennes de hamster chinois, avec et sans activation métabolique ;
- induction de synthèse non programmée de l'ADN dans les hépatocytes primaires de rat.

D'autres tests ont donné des résultats ambigus :

- l'induction d'échanges entre chromatides sœurs : positif sur cellules ovariennes de hamster chinois sans activation métabolique, négatif avec activation métabolique ;
- l'éluion alcaline, mettant en évidence des cassures simple brin de l'ADN, positif, dans

les hépatocytes de rat en culture, à des concentrations cytotoxiques uniquement ;

- un essai de transformation cellulaire, sur cellules Balb/3T3, avec activation métabolique, est positif alors qu'un autre est négatif, avec et sans activation métabolique.

*In vivo*, les résultats des tests sont également contradictoires :

- le test de létalité dominante est négatif chez la drosophile et chez le rat (injection intrapéritonéale) ;
- sur 6 tests d'induction de micronoyaux, par voie orale ou ip chez la souris, un seul présente des résultats positifs (900-5000 mg/kg, voie orale) ;
- il n'y a pas d'induction de synthèse non programmée de l'ADN dans les hépatocytes ou dans les cellules de l'épithélium nasal du rat (1000 mg/kg par gavage ou 1% dans l'eau de boisson pendant 2 semaines) ;
- le test de létalité récessive liée au sexe est positif à forte concentration chez la drosophile ;
- le test d'éluion alcaline (cassures de l'ADN) est positif dans les cellules hépatiques de rat à des doses supérieures à 2500 mg/kg.

## Effet cancérigène

**Le 1,4-dioxane est cancérigène chez l'animal ; il provoque des tumeurs hépatiques et nasales. Il est classé cancérigène catégorie 3 par l'Union Européenne et dans le groupe 2B (cancérigène possible pour l'homme) par le CIRC.**

Une exposition par inhalation (400 mg/m<sup>3</sup>, pendant 2 ans) n'induit aucune tumeur chez le rat.

Par voie orale, dans l'eau de boisson, le 1,4-dioxane provoque, chez le rat et la souris, des lésions hépatiques et rénales, ainsi que des adénomes et des carcinomes hépatiques à partir de 0,05% chez la souris et 0,1% chez le rat. De plus, des adénomes et des carcinomes, accompagnés de lésions non néoplasiques, apparaissent dans la cavité nasale du rat à partir de 0,5% ; chez la souris, les lésions non néoplasiques ne sont pas accompagnées de tumeurs.

Le mécanisme de la carcinogenèse du 1,4-dioxane n'est pas encore élucidé ; cependant, puisqu'il n'est pas considéré génotoxique, l'induction de tumeur pourrait être soumise à un effet de seuil ; les tumeurs hépatiques et nasales sont associées à une cytotoxicité et à des lésions de l'organe, qui semblent se produire à des doses où le métabolisme est saturé. La NOAEL pour la carcinogenèse hépatique est de 0,01% (équivalent à 10 mg/kg/j) ; la saturation du métabolisme, oxydant le 1,4-dioxane en HEAA et 1,4-dioxane-2-one, se produit à des doses supérieures à 10 mg/kg et provoque une accumulation de 1,4-dioxane-2-ol et d'acide β-hydroxyéthoxy acétique cytotoxique.

## Effets sur la reproduction

**Le 1,4-dioxane est embryotoxique chez le rat à des doses toxiques pour les mères. Il n'est pas tératogène.**

Dans les études à long terme, il n'a pas été montré d'effet du 1,4-dioxane sur les organes reproducteurs du rat ou de la souris.

Des rates, exposées par gavage (0; 0,25; 0,5 ou 1,0 ml/kg) du 6<sup>e</sup> au 15<sup>e</sup> jour de gestation, présentent, à la forte dose, une baisse de la prise de poids et de la consommation de nourriture; à cette dose, le poids fœtal est diminué ainsi que le nombre d'implantations et de fœtus vivants, la perte préimplantatoire est augmentée et un retard d'ossification est occasionné dans la zone sternale. Il n'y a pas d'effet tératogène. La NOAEL pour la toxicité maternelle et embryonnaire est 0,5 ml/kg (équivalent à 517 mg/kg/j).

## Toxicité sur l'homme

### Aiguë [1, 5, 8]

Chez l'homme, seul un auteur fait état d'effets systémiques liés à une exposition aiguë au dioxane. Il s'agit d'une exposition par inhalation d'un salarié à des concentrations moyennes en dioxane de l'ordre de 1690 mg/m<sup>3</sup> (470 ppm, soit 47 fois la VME), pendant une semaine sans protection respiratoire, associée à une exposition cutanée, qui a entraîné des douleurs abdominales, suivies d'une hypertonie et de signes neurologiques, puis le décès par insuffisance rénale; à l'autopsie, une nécrose hépatique centrolobulaire et rénale et des lésions cérébrales étaient constatées chez ce patient alcoolique.

Le dioxane entraîne une irritation cutanée lors d'une exposition prolongée, ainsi qu'une irritation oculaire après une exposition par inhalation.

Douze sujets ont été exposés au dioxane pendant 15 minutes: à la concentration de 1080 mg/m<sup>3</sup> (300 ppm) une irritation nasale, oculaire et thoracique est notée, tandis que la concentration de 720 mg/m<sup>3</sup> (200 ppm) est considérée comme la concentration maximale acceptable.

D'autres auteurs rapportent une irritation nasale et thoracique pour une exposition à 5760 mg/m<sup>3</sup> (1600 ppm) de dioxane pendant 10 minutes, à 19800 mg/m<sup>3</sup> (5500 ppm) pendant 1 minute, une irritation oculaire avec sensation de brûlures nasale et thoracique, tandis qu'à 36000 mg/m<sup>3</sup> (10000 ppm), apparaît une irritation pulmonaire.

Plusieurs cas de dermatites inflammatoires associées pour certains à un eczéma ont été rapportés chez des salariés (ayant une brûlure cutanée) après exposition professionnelle par voie dermale; le délai d'apparition des symptômes peut être retardé.

Un cas de sensibilisation cutanée est rapporté chez un homme de 52 ans, qui a développé une dermatite de la main gauche après avoir eu un contact quotidien cutané pendant 3 ans avec du dioxane; les patchs tests (avec le dioxane dilué à 0,5% dans l'eau) étaient positifs.

### Chronique [1, 5, 8, 9]

Plusieurs études rétrospectives n'ont pas retrouvé d'effets sur la santé lors d'exposition chronique au dioxane:

- l'une chez 151 employés de l'industrie tex-

tile exposés entre 1 et 6 ans à des concentrations allant jusque 5 fois la VME de 1,1,1-trichloroéthane mélangé à 4% de dioxane (concentration atmosphérique inconnue) ne note ni anomalie de l'examen clinique, ni de l'électrocardiogramme, ni du bilan hépatique;

- l'autre, parmi 80 salariés exposés à des taux atmosphériques de dioxane de 0,18 mg/m<sup>3</sup> à 184 mg/m<sup>3</sup> (0,05 à 50 ppm), ne retrouve pas d'effet clinique.

## Mutagenicité, cancérogénicité, toxicité pour la reproduction

[1, 5, 7 à 9]

Deux études de mortalité n'ont pas montré d'excès de risque de cancers chez les salariés professionnellement exposés au dioxane, mais elles portent sur des effectifs restreints d'individus:

- l'une parmi 165 salariés de la production de dioxane exposés à des concentrations inférieures à 90 mg/m<sup>3</sup> (0,1 à 25 ppm) pendant 1 mois à 10 ans;

- l'autre chez 74 salariés également affectés à la production de dioxane exposés pendant 3 à 41 ans (moyenne de durée d'exposition de 25 ans) à des teneurs en dioxane allant jusque 54 mg/m<sup>3</sup> (15 ppm) (moyenne autour de 1 ppm).

Un auteur signale l'absence d'augmentation du nombre d'aberrations chromosomiques dans les lymphocytes de 6 salariés exposés au dioxane, comparés aux contrôles.

Aucune donnée n'a été rapportée concernant la toxicité éventuelle pour la reproduction chez l'homme du dioxane.

# Réglementation

## Hygiène et sécurité du travail

### 1° Règles générales de prévention des risques chimiques

Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail (décret n° 2003-1254 du 23 décembre 2003 - *J.O.* du 28 décembre 2003).

### 2° Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *J.O.*).

- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*J.O.* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*J.O.* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

### 3° Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

- Articles R. 232-12-23 à R. 232-12-29 du Code du travail (décret n° 2002-1553 du 24 décembre 2002 - *J.O.* du 29 décembre 2002).

- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*J.O.* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

## 4° Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 10 mai 1984 modifiant et complétant la circulaire du ministère du travail du 19 juillet 1982 (non parues au *J.O.*).

## 5° Maladies de caractère professionnel

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

## 6° Maladies professionnelles

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

## 7° Classification et étiquetage

a) du 1,4-dioxane **pur**:

- Arrêté du 20 avril 1994 modifié (*J.O.* du 8 mai 1994). La directive 2001/59/CE portant 28<sup>e</sup> ATP de la directive 67/548/CEE (*JOCE* L. 225 du 21 août 2001), en cours de transposition dans le droit français, prévoit la classification suivante:

Facilement inflammable, R 11, R 19  
Cancérogène, catégorie 3, R 40  
Irritant, R 36/37  
R 66

b) des **préparations** contenant du 1,4-dioxane:

- Arrêté du 21 février 1990 modifié (*J.O.* du 24 mars 1990).

## 8° Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (*J.O.* du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

## Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux Officiels, brochure n° 1001:

- n° 1430, liquides inflammables (définition)
- n° 1431, liquides inflammables (fabrication industrielle)
- n° 1432, liquides inflammables (stockage en réservoirs manufacturés)
- n° 1433, liquides inflammables (installations de mélange ou d'emploi)
- n° 1434, liquides inflammables (installations de remplissage ou de distribution).

## Protection de la population

- Décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la Santé publique), décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (*J.O.* du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (*J.O.* du 13 octobre 1990) :
- étiquetage (cf. 7°).

## Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

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

- ADR, RID, ADN R : dioxanne
- N° ONU : 1165
- Classe : 3
- Groupe d'emballage : II

### 2° Transport par air

- IATA.

### 3° Transport par mer

- IMDG.

## Recommandations

En raison de son inflammabilité et de sa tendance à former des peroxydes explosifs ainsi que de ses effets sur la santé, des mesures particulières de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation du 1,4-dioxane.

## I - Au point de vue technique

### Stockage

- Stocker le 1,4-dioxane dans des locaux spéciaux, frais et bien ventilés, de préférence à l'extérieur, à l'abri des rayonnements solaires et de toute source de chaleur ou d'ignition (flames, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants et des acides forts.
- 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.
- Interdire de fumer.
- Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.
- Mettre le matériel, notamment le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.

- Fermer hermétiquement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

### Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le 1,4-dioxane. En outre :

- Instruire le personnel des dangers présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Entreposer dans les ateliers des quantités de produit ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- 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.
- Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimé pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit. Ces opérations se feront de préférence sous atmosphère inerte.
- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en 1,4-dioxane.
- Avant toute manipulation, en particulier avant distillation, vérifier la présence de peroxydes. S'il y a lieu, les éliminer dans des conditions anhydres par passage sur colonne d'alumine activée. Le traitement par des réducteurs aqueux (sulfate ferreux, sulfite de sodium...) n'est pas adapté en raison de l'hydrosolubilité du 1,4-dioxane [2, 11]. Ne jamais distiller à sec du 1,4-dioxane renfermant des peroxydes.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : vêtements de travail, gants imperméables (par exemple en caoutchouc butyle, caoutchouc nitrile ; certaines matières telles que le caoutchouc naturel, le polychloroprène sont à éviter [4,12]) et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du 1,4-dioxane sans prendre les précautions d'usage [13].
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le 1,4-dioxane.
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer immédiatement le produit après l'avoir recouvert de matériau absorbant inerte (sable, terre). Laver ensuite à grande eau la surface ayant été souillée.

Si le déversement est important, supprimer toute source potentielle d'ignition, aérer la zone, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié.

- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation (incinération contrôlée, par exemple).

## II - Au point de vue médical

- A l'embauche, on évitera d'exposer les sujets porteurs d'atteintes cutanée, respiratoire hépatique et/ou rénale sévères et/ou évolutives.
- Lors des examens périodiques, on recherchera des signes cliniques d'intolérance au produit, notamment cutanée, respiratoire, hépatique et/ou rénale. Cet examen clinique sera utilement complété chez les sujets exposés au dioxane par des examens complémentaires à la recherche d'une atteinte hépatique ou rénale ; la fréquence de ces examens sera appréciée par le médecin du travail en fonction de l'importance de l'exposition. Une étude de la fonction respiratoire pourra également être réalisée en raison du caractère irritant du produit.
- Lors d'accidents aigus, **demandez dans tous les cas**, l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional ou des services de secours médicalisés d'urgence.
- En cas de contact cutané ou muqueux, rincer abondamment à l'eau pendant 10 minutes au moins. En cas de douleur ou de rougeur persistante, consulter un médecin.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant quinze minutes au moins, paupières bien écartées. En cas de douleur, de rougeur oculaire ou de gêne visuelle, consulter un ophtalmologiste.
- En cas d'ingestion, on évitera de faire vomir. Faire transférer la victime en milieu hospitalier.
- En cas d'inhalation massive de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour les intervenants.
- Dans les deux derniers cas, si la victime est inconsciente, maintenir la victime au repos et en position latérale de sécurité. Mettre en œuvre, s'il y a lieu, les manœuvres de réanimation respiratoire et transférer dès que possible en milieu hospitalier à l'aide des organismes de secours d'urgence.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] 1,4-Dioxane – European Union Risk Assessment Report. *European Chemicals Bureau, vol. 21, 2002, 142 p.* (consultable sur le site Internet <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals>)
- [2] BRETHERICK'S handbook of reactive chemicals hazards, 6<sup>e</sup> ed. *Oxford, Butterworth-Heinemann Ltd, 1999, vol. 1, p. 544.*
- [3] National Fire Codes. *Quincy, NFPA, vol. 10, 1996.*
- [4] 1,4-Dioxane – In : Base de données HSDB, 2003. Consultable sur le site <http://toxnet.nlm.nih.gov>.
- [5] 1,4-Dioxane – TLVs and BEIs with other worldwide occupational exposure values. *Cincinnati, Ohio, American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), CD-ROM, 2002, 5 p.*
- [6] 1,4-Dioxan. – Occupational safety and health guidelines for dioxane. 1996. *Disponible en novembre 2003 à l'adresse : <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/dioxane/recognition.html>*
- [7] 1,4-Dioxan – in: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. *Lyon, IARC, 1999, vol. 71, p. 589.*
- [8] DEROSA C.T., WILBUR S., HOLLER J., RICHTER P., STEVENS Y.-W. – Health evaluation of 1,4-Dioxane. *Toxicology and Industrial Health, 1996, 12, 1, pp. 1-43.*
- [9] 1,4-Dioxan. – BUA-stoffbericht 80 (oktober 1991), ed. VCH. *Weinheim, RFA, 1992, 150 p.* 1,4-Dioxan, GDCh-Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance, supplementary reports 1, BUA report 114. *Stuttgart, RFA, S. Hirzel Verlag, 1996, pp. 1-4.*
- [10] NIOSH - Manual of analytical methods 4<sup>e</sup> éd. , méthode n°1602, 15/08/1994. *Cincinnati Ohio, National Institute of Occupational Safety and Health, 1994.*
- [11] TRIOLET J. - Identification et manipulation des composés peroxydables. *Paris, INRS, 2002, ND 2163, 12 p.*
- [12] FORSBERG K. et MANSDORF S.Z. - Quick selection guide to chemical protective clothing. *New York, John Wiley and sons, 4<sup>e</sup> éd., 2002.*
- [13]. Cuves et réservoirs. *Recommandation CNAM R 276 - INRS.*