

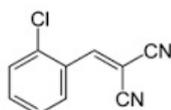
(2-Chlorobenzylidène)malononitrile

Fiche toxicologique n°215

Généralités

Edition _____ Mise à jour 2014

Formule :



Substance(s)

Nom	Détails	
(2-Chlorobenzylidène)malononitrile	Numéro CAS	2698-41-1
	Numéro CE	220-278-9
	Synonymes	o-Chlorobenzylidènemalononitrile; 2-(Chlorophényl)méthylènemalononitrile; (2-Chlorophényl)méthylènepropanedinitrile; Gaz CS

Etiquette

(2-CHLOROBENZYLIDÈNE)MALONONITRILE

220-278-9

- Cette substance doit être étiquetée conformément au règlement (CE) n° 1272/2008 dit "règlement CLP".

Caractéristiques

Utilisations

Le (2-chlorobenzylidène)malononitrile est utilisé sous la forme d'aérosol comme produit de défense chimique ou agent anti-émeutes.

Propriétés physiques

[1, 2]

Le (2-chlorobenzylidène)malononitrile se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche d'odeur poivrée. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans de nombreux solvants organiques : acétone, oxyde de diéthyle, méthanol, acétate d'éthyle...

Nom Substance	Détails	
(2-Chlorobenzylidène)malononitrile	N° CAS	2698-41-1
	Etat Physique	Solide
	Masse molaire	188,6
	Point de fusion	93 à 95 °C
	Point d'ébullition	310 à 315 °C
	Densité	1,04
	Densité gaz / vapeur	6,5

Pression de vapeur

$4,5 \cdot 10^{-3}$ Pa à 20 °C

Propriétés chimiques

[1]

La décomposition thermique du (2-chlorobenzylidène)malononitrile peut donner naissance à des produits toxiques tels que le chlorure d'hydrogène, des oxydes d'azote, l'oxyde de carbone.

Le (2-chlorobenzylidène)malononitrile peut réagir violemment avec les produits oxydants.

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

[17, 18]

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le (2-Chlorobenzylidène)malononitrile.

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
(2-Chlorobenzylidène)malononitrile	France (VLEP indicatives)	-	-	0,05	0,4
(2-Chlorobenzylidène)malononitrile	Etats-Unis (ACGIH)	0,05	0,4	-	-

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

[3, 4]

- Prélèvement au travers d'un tube en verre contenant une plage de 60 mg de TENAX (35-60 mesh). Désorption par 2 mL de méta-xylène. Dosage par chromatographie en phase gazeuse équipé d'un détecteur thermoionique.

Incendie - Explosion

[1]

Comme pour toute substance génératrice de poussières, il faut tenir compte des risques d'explosion de poussières au contact d'une source d'inflammation. En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone et les poudres chimiques. En raison de la toxicité des produits de décomposition, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[5 à 7, 10]

Le (2-chlorobenzylidène)malononitrile, gaz lacrymogène, est irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. Les effets observés sont réversibles en quelques heures.

Cette substance présente une toxicité aiguë importante chez l'animal. En effet, la DL50 par voie orale varie de 178 à 320 mg/kg chez le rat selon le solvant utilisé ; elle est de 282 mg/kg chez la souris et de 212 mg/kg chez le cobaye. La symptomatologie est essentiellement liée à l'effet irritant de la substance sur le tractus digestif (diarrhée et gastro-entérite à l'autopsie).

Les effets de l'inhalation sous forme d'aérosol ont été particulièrement étudiés, du fait des conditions habituelles d'emploi de cette substance. Dans les espèces animales exposées, les concentrations les plus basses provoquant une symptomatologie sont comprises entre 1800 et 3000 mg/m³ pour des expositions de 20 à 45 minutes. Les signes observés associent une irritation modérée des yeux et parfois une perte de connaissance. Il semble que tous ces signes aient été réversibles.

Sur la peau, des concentrations de 1 à 50 % entraînent des lésions modérées associées parfois à une dépilation. Sur l'œil, on observe des atteintes conjonctivales assez importantes (érythème et œdème) sans lésion de la cornée ni de l'iris ; les lésions observées étaient régressives en quelques jours.

Toxicité subchronique, chronique

[12, 14]

Le (2-chlorobenzylidène)malononitrile peut provoquer des lésions des voies aériennes pulmonaires en cas d'exposition massive et prolongée.

Une expérimentation effectuée sur la souris, le rat et le cochon d'Inde mâles par inhalation à des doses de 0 - 3 - 30 et 300 mg/L, 1 heure par jour, pendant 120 jours, a montré un excès de mortalité dans le groupe le plus exposé. Cette mortalité est liée à des atteintes pulmonaires (alvéolites).

Une légère augmentation de tumeurs est également notée dans ce groupe mais sans site spécifique ; ce résultat est d'ailleurs à la limite de la signification.

Une autre étude à la dose de 8 ou 16 mg/kg, injectée par voie intrapéritonéale pendant 10 jours, indique que le (2-chlorobenzylidène)malononitrile possède une action dépressive sur l'immunité humorale chez la souris.

Effets génotoxiques

[11, 13]

Aucun effet génotoxique n'a été observé.

Le (2-chlorobenzylidène)malononitrile étant un agent alkylant, son potentiel mutagène a fait l'objet de plusieurs expériences. Dans un cas, un faible résultat positif est obtenu au test d'Ames sur la souche TA 100 sans activation métabolique seulement. Par contre, une autre étude ne montre pas d'effet mutagène (mutation ponctuelle par test d'Ames : aberration chromosomique par micronucleus ; test sur cellules germinales par recherche de mutations léthales récessives liées au sexe). L'absence de liaison à l'ADN observée dans un cas fait penser que le risque est négligeable.

Effets sur la reproduction**Aucun effet sur la reproduction n'a été observé.**

Les études effectuées n'ont mis en évidence aucun effet sur la reproduction.

Toxicité sur l'Homme**Les effets les plus connus chez l'homme sont liés à des expositions aiguës (irritation des yeux, toux...) mais un contact répété ou prolongé peut causer une sensibilisation cutanée.**

[7 à 10, 15, 16]

Les effets connus chez l'homme sont surtout liés à une exposition aiguë. L'effet irritant est le plus net et se manifeste sur l'œil (larmolement, conjonctivite, parfois photophobie), sur la peau, sur le tractus respiratoire (rhinorrhée, toux, dyspnée et douleur thoracique) ; parfois s'y ajoutent des troubles digestifs (nausée, vomissement et diarrhée) et des céphalées. Habituellement, ces signes sont régressifs en quelques heures ; toutefois, des effets plus prolongés sur la peau et l'œil (kératite ponctuée) ne sont pas impossibles.

Sur des volontaires, si le produit à faible concentration n'entraîne que des brûlures modérées sur la peau, le (2-chlorobenzylidène)malononitrile pur cause des lésions sérieuses (2^e degré).

Une autre étude sur l'homme a révélé un certain potentiel allergisant de cette substance.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 1^{er} trimestre 2014

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.

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.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Circulaire du 13 mai 1987 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

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.

Classification et étiquetage

a) **substance** (2-chlorobenzylidène)malononitrile :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. Le (2-chlorobenzylidène)malononitrile n'est pas inscrit à l'annexe VI du règlement CLP et ne possède pas d'étiquetage officiel harmonisé au niveau de l'Union européenne.

Cependant, certains industriels proposent l'autoclassification suivante :

- Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3 ; H301
- Sensibilisation cutanée, catégorie 1 ; H317 S
- ensibilisation respiratoire, catégorie 1 ; H334
- Dangers pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1 ; H400

Pour plus d'informations, se reporter au site de l'ECHA (echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory-database¹)

¹ <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/%20cl-inventory-database>

b) **mélanges** (préparations) contenant du (2-chloroben- zylidène)malononitrile :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

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 et articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. § Classif. & étiquetage) ;
 - cession réglementée (art. R 5132-58 et 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

Certaines mesures de prévention et de protection sont nécessaires lors du stockage et de la manipulation industrielle du (2-chlorobenzylidène)malononitrile.

Au point de vue technique

Stockage

- Avertir le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Effectuer le stockage dans des récipients bien fermés et correctement étiquetés, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur.

Manipulation

- Éviter l'inhalation de poussières. Dans ce but, effectuer toute opération industrielle qui s'y prête en appareil clos. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source.
- Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou pour les interventions d'urgence.
- Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en (2-chlorobenzylidène)malononitrile.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.
- Maintenir les locaux en parfait état de propreté.
- Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.
- Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte.
- En cas de déversement accidentel, récupérer le produit. Conserver les déchets dans des récipients prévus à cet effet. Pour la décontamination des surfaces polluées, il est proposé l'emploi d'une solution à 5 % de soude dans un mélange 50/50 éthanol/eau.
- Pour la destruction d'une petite quantité, dissoudre au préalable dans un solvant inflammable tel que l'éthanol et brûler dans un incinérateur à postcombustion. Les quantités importantes seront éliminées dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

Au point de vue médical

- À l'embauchage et aux examens périodiques, il n'est pas nécessaire d'effectuer d'examen complémentaire particulier. Éviter les postes à risques aux personnes présentant une atteinte oculaire, cutanée ou respiratoire chronique.
- En cas de projection cutanée, laver à l'eau. Il n'est pas inhabituel de constater une recrudescence des signes locaux au début du lavage.
- En cas de projection oculaire, laver à l'eau pendant au moins 10 minutes.
- Recommander aux porteurs de lentilles de contact, plus particulièrement les souples, d'utiliser des verres correcteurs lors des travaux où ils peuvent être exposés à des aérosols ou vapeurs.
- En cas d'inhalation, le fait de sortir de la zone polluée permet généralement rapidement le retour à la normale.
- Dans tous les cas, on essaiera de connaître la concentration du produit utilisé. Si les troubles persistent ou si d'autres signes apparaissent, un médecin sera consulté.

Bibliographie

- 1 | Occupational health guideline for o-chlorobenzylidene malononitrile Cincinnati, NIOSH/OSHA. 1978.
- 2 | The Merck Index. Rahway, Merck and Co, 1983, pp. 298-299.
- 3 | o-Chlorobenzylidène-malononitrile (dénomination commerciale : CS). Fiche 044. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2005 (<http://www.inrs.fr/metropol/>).
- 4 | Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse des gaz et vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Norme NF X 43-267. La Plaine Saint Denis : AFNOR. 2014.

- 5 | Registry of toxic effects of chemical substances, ed. 1981-1982. Cincinnati, DHHS (NIOSH), vol 2, p 637.
- 6 | Gaskins JR et al. - Lacrymating agents (CS and CN) in rats and rabbits. Acute effects on mouth, eyes and skin. *Arch. Environ. Health*. 1972 ; 24 : 449-54.
- 7 | Grant WH - Toxicology of the eye Springfield, Charles C. Thomas, 1974, p. 263.
- 8 | Punte CL et al. - Exposures to ortho-chlorobenzylidene malononitrile. *Arch. Environ. Health*. 1963 ; 6 : 72-80.
9. Owens EJ, Punte CL - Human respiratory and ocular irritation studies utilizing o-chlorobenzylidene malononitrile aerosols. *Ind. J. Hyg.* 1963 ; 3 : 262-4.
- 10 | Beswick FW, Holland P, Kemp KH - Acute effects of exposure to orthochloro- robenzylidene malononitrile (CS) and the development of tolerance. *Brit. J. Ind. Med.* 1972 ; 29 : 298-306.
- 11 | Wild D et al. - Genotoxicity study of CS (ortho-chlorobenzylidene malononitrile) in Salmonella, Drosophila, and mice. Failure to detect mutagenic effects. *Arch. Toxicol.* 1983 ; 54(2) : 167-70.
- 12 | Marrs TC et al. - A repeated dose study of the toxicity of inhaled 2-chlorobenzylidene malononitrile (CS) aerosol in three species of laboratory animal. *Arch. Toxicol.* 1983 ; 52(3) : 183-98.
- 13 | Von Daniken A et al. - Tests for mutagenicity in Salmonella and covalent binding to DNA and protein in the rat of the riot control agent o-chlorobenzylidene malononitrile (CS). *Arch. Toxicol.* 1981 ; 49(1) : 15-27.
- 14 | Nagarkatti M, Nagarkatti P, Raghuvveeran CD - Short-term toxicity studies of o-chlorobenzylidene malononitrile on humoral immunity in mice. *Toxicol. Lett.* 1981 ; 8(1-2) : 73-6.
- 15 | Marzulli FN, Maibach HL - Use of graded concentration in studying skin sensitizers. Experimental contact sensitization in man. *Food Cosmet. Toxicol.* 1974 ; 12(2) : 219-27.
- 16 | Fuchs TH, Ippen H - Kontaktallergie auf CN- und CS-Tränengas Dermatosen. 1986 ; 34(1) : 12-4.
- 17 | o-chlorobenzylidene malononitrile. - Aide mémoire technique « Les valeurs limites d'exposition professionnelles aux agents chimiques ». ED n° 984. INRS (www.inrs.fr).
- 18 | o-chlorobenzylidene malononitrile. In : Guide to Occupational Exposure Values. ACGIH, 2012.

Auteurs

-

Historique des révisions

HISTORIQUE DES RÉVISIONS DE LA FICHE TOXICOLOGIQUE	
1 ^{re} édition	1987
2 ^e édition (mise à jour partielle)	2014
<ul style="list-style-type: none"> ■ Utilisations ■ Propriétés physiques ■ Valeurs limites d'exposition professionnelle ■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air ■ Résumés toxicologiques ■ Réglementation ■ Bibliographie 	