

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 92

Béryllium et composés minéraux

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

CARACTÉRISTIQUES

Le béryllium (glucinium) est naturellement présent dans plus de 45 minerais. Mais seuls les gisements de béryl (aluminosilicate de béryllium) et de bertrandite (silicate de béryllium) en constituent la source. Ils se situent aux États-Unis et dans certains pays d'Amérique latine, d'Asie et d'Afrique.

UTILISATIONS [1, 4 à 7]

Dans l'industrie, le béryllium est essentiellement utilisé sous 3 formes : métal, oxyde et surtout alliages.

Le béryllium métal et ses alliages auxquels il confère dureté, résistance à la corrosion, hautes conductivités thermiques et électriques sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels.

Béryllium métal

- Aérospatiale : structures d'avions, de fusées, systèmes optiques pour satellites, systèmes de guidage, gyroscopes, télescopes ;
- industrie nucléaire et applications militaires ;
- instrumentations scientifiques et appareils médicaux : fenêtre pour tubes de rayons X...

Alliages

- Les alliages cuivre-béryllium (< 4% de Be) sont les plus répandus ; ils sont utilisés dans la fabrication d'appareils de réglage et de contrôle, de ressorts, contacteurs électriques, circuits intégrés, balanciers et remontoirs pour l'horlogerie et autres matériels de précision, cadres de bicyclettes, crosses de golf, de matériels et d'outils utilisés dans l'industrie pétrochimique (outils antidéflagrants), l'industrie des matières plastiques, l'industrie métallurgique, l'industrie du verre (matériels facilitant la coulée des plastiques, métaux, verre)...
- Les alliages aluminium-béryllium (20 à 60% de Be) et les alliages nickel-béryllium (0,2 à 7% de Be) trouvent des applications de haute technologie, notamment dans l'industrie aérospatiale ;
- le béryllium peut être présent dans les alliages nickel-chrome ou nickel-cobalt utilisés dans la fabrication de prothèses dentaires ;
- divers alliages avec le cobalt, le magnésium, le fer peuvent être utilisés en bijouterie, lunetterie.

Oxyde de béryllium

- Fabrication de céramiques utilisées comme isolants électriques et électroniques, composants pour appareils micro-ondes et dans les prothèses dentaires ;
- modérateur et réflecteur à neutrons dans les réacteurs nucléaires...

Be

Numéros CAS/CE (EINECS)

- N° 7440-41-7 Béryllium (1)
- N° 1304-56-9 Oxyde de Béryllium (2)

Numéros CE (EINECS)

- N° 231-150-7 (1)
- N° 215-133-1 (2)

Numéros Index

- N° 004-001-00-7 Béryllium (1)
- N° 004-002-00-2 Composés du béryllium à l'exception des silicates doubles d'aluminium et de béryllium
- N° 004-003-00-8 Oxyde de béryllium (2)

Synonymes

- Glucinium (1)
- Beryllia (2)



T - Toxique

BÉRYLLIUM

- R 49 – Peut causer le cancer par inhalation.
- R 25 – Également toxique en cas d'ingestion.
- R 26 – Également très toxique par inhalation.
- R 36/37/38 – Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- R 43 – Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
- R 48/23 – Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.
- S 53 – Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
- S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

231-150-7 Étiquetage CE

D'autres composés (fluorure, chlorure, nitrate, sulfate, hydroxyde...) se retrouvent comme intermédiaires au cours de processus de traitement des minerais ou d'opérations industrielles.

Par ailleurs, le traitement de certains déchets (récupération des métaux précieux, par exemple) est une source d'exposition au béryllium.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 7]

Le béryllium est un métal gris-argenté, d'aspect brillant, plus léger que l'aluminium, plus résistant que l'acier.

Les caractéristiques physiques du béryllium et de certains de ses composés sont indiquées dans le tableau I.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1 à 3]

À température ambiante, le béryllium est un produit stable très résistant à l'oxydation : des surfaces polies gardent leur brillance pendant des années.

L'oxydation du métal compact n'est décelable que vers 700 °C. Elle est lente et permet le travail du métal à l'air vers 780 °C. Elle progresse rapidement au-dessus de 850 °C. L'oxyde se forme plutôt que le nitrure mais en absence d'oxygène, l'azote attaque le béryllium au-dessus de 900 °C.

Chauffé dans l'air, le métal pulvérulent donne un mélange d'oxyde et de nitrure.

Le béryllium peut se corroder en milieu aqueux sous l'action d'ions chlorures, l'eau de mer attaque rapidement le métal.

À haute température, le béryllium réduit l'eau avec formation d'oxyde de béryllium et dégagement d'hydrogène.

Il réagit avec les acides sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique avec dégagement d'hydrogène ; l'acide nitrique concentré n'a que peu d'effets sur le béryllium tandis que, dilué, il attaque lentement le métal.

Les solutions concentrées d'alcalis agissent à chaud sur le béryllium avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydroxyde de béryllium.

Le béryllium est un très bon réducteur. Il réagit avec les halogénures alcalins fondus libérant le métal alcalin. Il ne réduit pas les halogénures d'alcalinoterreux, mais réduit ceux d'aluminium ou d'éléments plus lourds (or, argent, cuivre, étain, plomb...).

Chimiquement, le béryllium est très proche de l'aluminium.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/jour ; 40 h/semaine) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le béryllium et ses composés.

- France :
0,002 mg/m³, exprimé en Be (VME)
- États-Unis (ACGIH) :
0,002 mg/m³, en Be (TLV-TWA)
L'ACGIH a proposé en 2005 d'abaisser à 0,00002 mg/m³ soit 0,02 µg/m³ la valeur limite de moyenne d'exposition (TLV-TWA) (Notice of intended changes) [8].
- Allemagne (Valeurs TRK) :
0,005 mg/m³, en Be, pour le béryllium et ses composés (meulage du béryllium et de ses alliages),
0,002 mg/m³, en Be, pour le béryllium et ses composés (autres).

Nom	N° CAS	État physique	Mmol (g)	T. fusion (°C)	T. ébullition (°C)	D20/4	Solubilité
Be	7440-41-7		9,012	1278	> 2500	1,9	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Soluble dans les acides concentrés.
Oxyde BeO	1304-56-9	Poudre amorphe ou cristaux blancs	25,01	2530-2547	3780-3900	3,016	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques.
Chlorure Be Cl ₂	7787-47-5	Cristaux blancs à jaunâtres	79,92	399,2 - 405	482,3	1,90	Très soluble dans l'eau : 151 g/l à 20°. Soluble dans l'alcool, l'éther, le disulfure de carbone, la pyridine. Insoluble dans l'acétone, le toluène.
Fluorure BeF ₂	7787-49-7	Masse vitreuse hygroscopique incolore ou solide blanc	47,01	545-555	1160 1175	1,99	Très soluble dans l'eau. Soluble dans l'acide sulfurique. Peu soluble dans l'éthanol.
Hydroxyde Be (OH) ₂	13327-32-7	Poudre amorphe ou cristaux blancs	43,03	Se décompose à 138 °C		1,92	Légèrement soluble dans l'eau 3,44 mg/l. Soluble dans les solutions concentrées chaudes d'acides ou de soude.
Nitrate Be(NO ₃) ₂	13597-99-4	Solide blanc	133	60	Se décompose à 142 °C	1,56	Très soluble dans l'eau.
Sulfate, tétrahydrate Be SO ₄ , 4H ₂ O	7787-56-6	Cristaux incolores	177,13	Se décompose à 540 °C		1,713 à 10,5	Très soluble dans l'eau 391 g/l à 20°.

Tableau I. Propriétés physiques du béryllium et de certains de ses composés

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR ET ÉVALUATION DE LA CONTAMINATION SURFACIQUE

- Prélèvement par pompage de l'atmosphère sur filtre en cassette. Mise en solution du filtre dans la cassette par des acides adaptés. Dosage par spectrométrie d'absorption [18 à 21].
- Contamination surfacique [22].

RISQUES

RISQUES D'INCENDIE

Sous forme finement divisée, le béryllium est un produit modérément inflammable. Dans un espace confiné, un nuage de poussières du métal peut exploser en présence d'une source d'ignition.

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont les poudres spéciales pour feux de métaux ou, à défaut, d'autres poudres inertes.

En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion du béryllium et de ses composés, les intervenants seront équipés de combinaisons spéciales et d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

Toxicocinétique – Métabolisme [4, 9 à 14]

Les composés du béryllium sont essentiellement absorbés par inhalation, distribués surtout au niveau du squelette et des muscles et éliminés sans transformation dans l'urine. Les composés non absorbés restent au niveau des poumons et des ganglions lymphatiques pulmonaires puis sont éliminés dans les fèces.

Absorption

L'absorption du béryllium et de ses composés se fait principalement par la voie respiratoire, suite à l'inhalation de fumées ou de poussières ; le taux d'absorption n'a cependant pas été quantifié chez l'homme. Les études réalisées chez l'animal montrent que l'absorption pulmonaire dépend de la taille des particules, de leur forme et de leur solubilité :

- une fraction des composés insolubles est éliminée rapidement par l'activité mucociliaire ou la phagocytose des particules, le reste est retenu longtemps dans les poumons avant d'être progressivement libéré dans le sang ;
- pour les composés solubles non ionisés, l'absorption pulmonaire se fait rapidement, en 1 à 4 jours, par dissolution dans les fluides ; une proportion variable passe dans le sang. Les composés solubles ionisés précipitent dans le tissu pulmonaire et se comportent comme des particules insolubles.

Dans tous les cas, l'absorption pulmonaire varie avec l'espèce (plus rapide chez le hamster que chez le rat) et le sexe (plus rapide chez le mâle que chez la femelle).

Le béryllium et ses composés ne sont que très faiblement absorbés par la voie digestive. La quantité absorbée (< 1%) dépend de la dose et de la solubilité ; elle est limitée par la formation de phosphate colloïdal insoluble dans l'environ-

nement alcalin de l'intestin. Une absorption gastro-intestinale peut se produire après une exposition inhalatoire par clairance mucociliaire et déglutition.

L'absorption par voie cutanée est également faible en raison de la fixation du béryllium à certains constituants de l'épiderme (protéines et acides nucléiques) pour former des complexes peu diffusibles.

Distribution

Dans l'organisme, le béryllium est transporté soit sous forme de phosphate colloïdal, adsorbé sur des protéines plasmatiques (pré-albumine ou immunoglobulines chez l'homme), soit fixé sur la membrane des lymphocytes.

Après inhalation pendant 3 heures, les composés les plus solubles (chlorure de béryllium, par exemple) sont retrouvés, chez le rat, en majorité dans les poumons et les ganglions trachéo-bronchiques (60%) ; le reste de la dose absorbée est réparti entre le squelette (13,5%), les muscles (9,5%), le sang (5%), le foie (0,9%), les reins (1,5%), la rate (0,1%), le cœur (0,4%) et le cerveau (1,4%) ; après 17 jours, il en reste 6,8% dans le squelette et moins de 0,0005% dans les organes. Les composés moins solubles restent au niveau des poumons et des ganglions pulmonaires.

Par voie orale chez l'animal, la faible proportion de béryllium absorbée est transportée par le sang essentiellement vers le tractus gastro-intestinal, le foie, les reins, les poumons et les os.

Un passage transplacentaire a été montré chez le rat et la souris après injection in vivo de chlorure de béryllium ; en revanche, le passage dans le lait maternel est extrêmement faible.

Métabolisme

Le béryllium et ses composés ne sont pas métabolisés ; les sels solubles peuvent être transformés en composés moins solubles dans les poumons.

Élimination

L'élimination des composés du béryllium déposés dans les poumons se fait en deux phases :

- la première (env. 30% de la charge corporelle chez le rat) a une demi-vie de 2,5 jours ; elle passe par la clairance mucociliaire et une déglutition du béryllium menant à une élimination essentiellement fécale ;
- la seconde, beaucoup plus longue, correspond à la libération et/ou à la dissolution progressive du béryllium stocké dans les poumons et le squelette ; l'excrétion urinaire y est plus importante. La mobilisation et l'excrétion du béryllium peuvent se poursuivre pendant plusieurs années et persister longtemps après l'exposition. Il en découle des demi-vies biologiques extrêmement longues : chez l'homme, elles sont de 450 jours dans le squelette, 270 jours dans le foie et plusieurs années dans les poumons. Après exposition sur le lieu de travail, l'excrétion urinaire est signe d'une exposition mais n'est pas en corrélation avec la sévérité de la béryllose chronique ; elle reflète le béryllium libéré et non la charge corporelle totale.

Les études par voie orale utilisant du chlorure de béryllium radiomarqué chez le rat, la souris, le chien et le singe montrent qu'une grande majorité de la dose ingérée est éliminée dans les fèces ; moins de 1% des molécules radiomarquées administrées est retrouvé dans les urines.

Après passage cutané, plus de 90% du composé soluble (nitrate de béryllium) absorbés sont éliminés dans les urines.

Mode d'action

Le béryllium inhibe un certain nombre d'enzymes critiques pour le métabolisme, en particulier la phosphatase alcaline, l'adénosine triphosphatase et la hyaluronidase.

Toxicité expérimentale [4, 9 à 14]

Aiguë

La cible du béryllium est le système respiratoire où il provoque une pneumonie chimique sévère.

Les CL 50/DL 50 de certains composés du béryllium sont données dans le tableau II.

La plus grande toxicité des composés fluorés serait due à la présence de l'ion fluor ; les différences entre les autres composés seraient dues à des différences de solubilité et de taille des particules.

Voie	Espèce	Composé du béryllium	CL 50/DL 50 (mg Béryllium)
Inhalation	Rat	Sulfate	0,15 mg/m ³ /4 h
		Phosphate	0,86 mg/m ³ /4 h
	Souris	Acétate	3 mg/m ³ /2 h
	Cobaye	Phosphate	4,02 mg/m ³ /4 h
Orale	Rat	Oxyfluorure	18,3 mg/kg
		Fluorure	18,8 mg/kg
		Sulfate	120 mg/kg
		Chlorure	200 mg/kg
	Souris	Fluorure	18-20 mg/kg
		Sulfate	140 mg/kg

Tableau II. CL 50/DL 50 de certains composés du Béryllium

La cible principale, après une exposition de l'animal par inhalation, est le système respiratoire (développement d'une pneumonie chimique aiguë sévère avec inflammation et épaississement de la paroi alvéolaire, fibrose et hyperplasie épithéliale) ; un effet compensatoire cardiovasculaire a été montré chez le chien et le singe (augmentation de la taille du cœur, baisse de la tension artérielle). La pneumonie est accompagnée d'une perte de poids et de modifications immunologiques (augmentation des lymphocytes dans le liquide broncho-alvéolaire, hyperplasie lymphoïde modérée des ganglions trachéo-bronchiques par activation des cellules B et T), typiques d'une hypersensibilité retardée. À des concentrations létales, on observe des modifications prolifératives du foie, des reins et de la rate.

Par voie orale à forte concentration, les composés du béryllium induisent uniquement une irritation gastro-intestinale.

L'administration intradermique de composés solubles du béryllium au cobaye engendre une réaction d'hypersensibilité retardée lors du dépôt cutané ultérieur de ces mêmes composés ; l'implantation sous-cutanée induit chez le porc l'apparition de granulomes.

Subchronique et chronique

Une exposition subchronique par inhalation intensifie l'emphysème et l'inflammation pulmonaires (infiltrats lymphocytaires bronchiques, abcès, lésions granuloma-

teuses, fibrose, prolifération de l'épithélium alvéolaire) et provoque l'apparition d'une anémie macrocytaire chez plusieurs espèces animales.

Par voie orale, le béryllium induit, en se fixant au phosphate gastro-intestinal, une carence en phosphate au niveau osseux et une ostéoporose chez le rat (35-840 mg béryllium/kg/jour sous forme carbonate de béryllium pendant 28 jours). La fragilité osseuse augmente avec la concentration en béryllium.

Génotoxicité

Les composés solubles du béryllium sont génotoxiques in vitro.

In vitro, les résultats sont variables selon les composés et selon les souches utilisées :

- résultats généralement négatifs en mutation génique sur micro-organismes (sulfate, nitrate, chlorure, oxyde) ; un résultat douteux sur E. Coli (chlorure) ;
- résultats positifs d'essais de recombinaisons bactériennes (sulfate, nitrate) ;
- résultats positifs de tests de mutations géniques, aberrations chromosomiques ou échanges entre chromatides sœurs sur cellules de mammifères (sulfate, nitrate, chlorure). Enfin, on observe des cassures simple brin de l'ADN avec l'oxyde et des transformations cellulaires avec le sulfate et l'oxyde.

In vivo, le sulfate de béryllium administré par gavage (116 mg/kg) n'induit pas la formation de micronoyau dans la moelle osseuse de la souris, malgré une toxicité évidente après 24 heures.

Effet cancérigène [12]

Le béryllium est cancérigène chez l'animal par inhalation ou instillation intratrachéale mais pas par voie orale. Le béryllium et ses composés sont classés cancérigènes catégorie 2 (R 49) au niveau de l'Union européenne ; le CIRC les a classés cancérigènes pour l'homme (classe 1).

Le béryllium induit :

- par inhalation chez le rat, des adénocarcinomes (minéral et sulfate de béryllium), des tumeurs épithéliales malignes en fonction de la dose (chlorure et oxyde de béryllium) ; quelques-unes de ces tumeurs développent des métastases dans les ganglions lymphatiques trachéo-bronchiques et dans la plèvre ainsi que dans les surrénales, les reins, le foie, le pancréas et le cerveau ;
- par administration intratrachéale chez le rat, des adénocarcinomes et des adénomes pulmonaires (béryllium métal, alliage béryllium-aluminium, hydroxyde et oxyde de béryllium) ;
- par voie intraveineuse chez le lapin, des ostéosarcomes (métal, silicate, oxyde et phosphate de béryllium).

Les tumeurs se développent après 9 mois d'exposition même quand la durée d'exposition est faible (3 mois) ; la réponse primaire est une hyperplasie observée après 1 mois d'exposition.

Le béryllium n'est pas cancérigène par voie orale.

Effets sur la reproduction [12, 14]

L'oxyde de béryllium, injecté par voie intratrachéale, ne modifie pas la fertilité du rat. Administré par voie orale, le sulfate de béryllium (nourriture, 0,3 et 2,8 mg Be/kg/j) diminue, chez le mâle, le poids relatif des testicules sans effet histologique ; aucun effet n'a été montré chez la femelle.

L'oxyde, le sulfate et le chlorure de béryllium sont foëto-toxiques par instillation intratrachéale ou injection intrapleurale (augmentation de la létalité, baisse de poids, anomalies internes et retard de développement neurologique).

Toxicité sur l'homme

Le béryllium est un produit très toxique chez l'homme ; il agit principalement par un mécanisme d'hypersensibilité à médiation cellulaire.

Aiguë et subaiguë [12, 15]

Les intoxications aiguës ou subaiguës, liées essentiellement à l'inhalation d'aérosols solides ou liquides, se caractérisent avant tout par des troubles respiratoires. Ceux-ci sont plus ou moins importants selon le type d'exposition et le composé en cause. Le béryllium métal est moins irritant que ses sels ou son oxyde. On observe les manifestations suivantes :

- irritations rhino-pharyngées, parfois trachéo-bronchiques, avec rhinite, larmolement, toux sèche avec sensation de brûlure, qui peuvent régresser rapidement après cessation de l'exposition ;
- broncho-pneumopathie aiguë, avec dyspnée importante, toux, douleurs rétro-sternales et atteinte de l'état général (fièvre modérée, asthénie) ; image radiologique de fibrose diffuse des deux poumons avec aspect micronodulaire prédominant aux bases ; l'évolution est généralement favorable en trois à quatre mois mais des complications sont possibles (oedème aigu ou fibrose pulmonaires) ; des cas mortels ont été signalés.

La forme grave peut apparaître pour des expositions à 0,1-0,5 mg Be/m³ dans le cas de sels solubles (fluorure ou sulfate), à 1-3 mg Be/m³ dans le cas d'oxyde très réactif (calciné à basse température), à 30 mg Be/m³ dans le cas d'oxyde peu réactif.

Une dermatose de contact apparaît en quelques semaines. Les lésions sont initialement érythémateuses ou papulo-vésiculeuses, elles évoluent ensuite vers un granulome sous-cutané ou une nécrose à cicatrisation lente. Ces lésions sont rares si les mesures de prévention sont respectées. Des dermatoses allergiques peuvent apparaître quelques semaines après seulement quelques semaines d'exposition.

L'exposition à un brouillard de composé soluble, particulièrement de fluorure, peut entraîner des troubles oculaires (oedème des paupières, conjonctivite douloureuse avec photophobie).

Chronique [12, 15]

Une pneumopathie chronique « retardée » (« béryllose »), accompagnée parfois de signes cutanés et de manifestations rénales, peut être provoquée par une exposition prolongée à des concentrations faibles de béryllium ou de ses composés minéraux. Les signes apparaissent progressivement mais peuvent être déclenchés par différents facteurs (infection intercurrente, intervention chirurgicale, grossesse...). Les signes pulmonaires sont précédés par des manifestations générales (amaigrissement, inappétence...) et sont caractérisés par une toux, une dyspnée d'effort puis de repos, une cyanose, avec retentissement cardiaque secondaire : signes de cœur droit et de cœur pulmonaire chronique. Plusieurs examens complémentaires permettent de confirmer le diagnostic :

- les épreuves fonctionnelles respiratoires peuvent être normales ou révéler un syndrome restrictif, obstructif ou mixte. La diffusion de l'oxyde de carbone objective de façon précoce l'augmentation du gradient alvéolo-capillaire ;
- les signes radiologiques précèdent souvent la clinique et révèlent des infiltrats parenchymateux diffus et réticulonodulaire ainsi que des adénopathies hilaires bilatérales ;
- la biopsie pulmonaire chirurgicale ou transbronchique objective une fibrose, un épaississement des septa interalvéolaires, un infiltrat composé de cellules mononucléées riches en lymphocytes, des granulomes non caséux riches en cellules géantes et épithélioïdes.

Des complications peuvent survenir : défaillance cardiaque, pneumothorax spontané... L'évolution peut se terminer par un syndrome gravissime d'insuffisance cardiorespiratoire.

Dans certains cas, le diagnostic avec une affection générale « la sarcoïdose » peut être délicat ; en plus des examens mentionnés ci-dessus, il serait utile de disposer d'un test de transformation lymphoblastique (TTL). Le TTL reste négatif en cas de sarcoïdose. Malheureusement sa réalisation est actuellement difficile.

On a signalé des cas de granulomes cutanés pouvant évoluer vers une ulcération et des atteintes rénales (granulomatose interstitielle souvent asymptomatique, hyperuricémie, lithiase).

Effet cancérigène [12, 15]

Les résultats de différentes études épidémiologiques ont conduit le CIRC, en 1993, à classer le béryllium et ses composés dans les substances cancérigènes pour l'homme (classe 1).

Le béryllium provoque une augmentation des tumeurs pulmonaires chez les salariés de la production et du raffinage de béryllium. Cette augmentation est particulièrement significative chez les travailleurs exposés dans les années 1950, alors que les concentrations atmosphériques étaient élevées. Le risque de pneumoconiose dans ces entreprises était également élevé.

En attendant les résultats d'une étude épidémiologique élargie, lancée sur des bases méthodologiques sûres, on doit, en raison des résultats expérimentaux, considérer le béryllium comme probablement cancérigène pour l'homme.

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.

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail (modifiés par le décret n° 2003-1254 du 23 décembre 2003 – JO du 28 décembre 2003).
- 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.

3. Prévention du risque cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction

- Articles R. 231-56 à R. 231-56-11 du Code du travail.

4. Douches

- Arrêté du 23 juillet 1947 modifié pris en application de l'article R. 232-2-4 du Code du travail (fluorure double de sodium et de béryllium).

5. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 12 janvier 1995 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au *JO*).

6. 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.

7. 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° 33.

8. Surveillance médicale spéciale

- Arrêté du 11 juillet 1977 (*JO* du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au *JO*).

9. Classification et étiquetage

a) du béryllium et de ses composés

- Arrêté du 20 avril 1994 (*JO* du 8 mai 1994) pour le béryllium et arrêté du 9 novembre 2004 (*JO* du 18 novembre 2004) pour les composés du béryllium, qui prévoient la classification suivante :

Béryllium et oxyde de béryllium :

Cancérogène, Cat. 2, R 49

Très toxique, R 26

Toxique, R 25-48/23

Irritant, R 36/37/38

Sensibilisant, R 43

Autres composés du béryllium (à l'exclusion des silicates d'aluminium et de béryllium) :

Cancérogène, Cat. 2, R 49

Très toxique, R 26

Toxique, R 25-48/23

Irritant, R 36/37/38

Sensibilisant, R 43

Dangereux pour l'environnement, R 51-53

- #### b) des préparations contenant du béryllium ou des composés du béryllium :

- Arrêté du 9 novembre 2004 (*JO* du 18 novembre 2004).

10. Travaux interdits

- Salariés sous contrat à durée déterminée, salariés des entreprises de travail temporaire : arrêté du 8 octobre 1990 modifié (*JO* du 9 novembre 1990) et circulaire DRT n° 90/24 du 26 novembre 1990 (non parue au *JO*).

11. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (*JO* 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° 1130 : fabrication de substances et préparations très toxiques
- n° 1131 : emploi ou stockage de substances et préparations très toxiques
- n° 1171 : fabrication industrielle de substances dangereuses pour l'environnement – A ou B – très toxiques et/ou toxiques pour les organismes aquatiques
- n° 1173 : stockage et emploi de substances dangereuses pour l'environnement – B – toxiques pour les organismes aquatiques

PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 du Code de la santé publique (décret n° 2004-802 du 29 juillet 2004 relatif à certaines substances et préparations vénéneuses – *JO* du 8 août 2004), articles R.1342-1 à R.1342-12 (décret n° 2003-462 du 21 mai 2003 relatif à certaines substances et préparations dangereuses – *JO* du 27 mai 2003) :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. 9) ;
 - cession réglementée (art. R. 5132-58 et 5132-59).
- **Limitation d'emploi :** arrêté du 7 août 1997 (*JO* du 17 août 1997) : limitation de la vente au grand public.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

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

- ADR, RID, ADN
- Béryllium en poudre
N° ONU : 1567
Classe : 6.1
Groupe d'emballage : II
- Nitrate de béryllium
N° ONU : 2464
Classe : 5.1
Groupe d'emballage : II
- Composés du béryllium n.s.a.
N° ONU : 1566
Classe : 6.1
Groupe d'emballage : III

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

En raison de la grande toxicité du béryllium et de ses composés, notamment de leur cancérigénicité chez l'homme,

des mesures sévères de prévention lors de leur stockage et de leur manipulation seront appliquées (cf. dispositions réglementaires du Code du travail relatives à la prévention du risque cancérigène).

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

- Stocker le béryllium et ses composés dans des locaux spéciaux, frais et bien ventilés, à l'écart des produits incompatibles (acides, bases, oxydants).
- La zone de stockage devra être balisée par une signalisation rappelant la nature des produits stockés et des risques qu'ils présentent. Seul le personnel autorisé et informé pourra y pénétrer.
- Le sol et les murs des locaux de stockage seront lisses, faciles à nettoyer en cas de contamination accidentelle.
- Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel les produits ne puissent se répandre au-dehors.
- Prévoir un contrôle de la teneur en béryllium de l'atmosphère et des surfaces.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Prévoir à proximité immédiate des locaux des équipements de protection individuelle adaptés à la disposition des personnes autorisées à intervenir dans ces locaux en cas d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où sont utilisés le béryllium ou ses composés. En outre :

- Instruire le personnel des dangers présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales feront l'objet d'exercices d'entraînement.
- Réduire l'utilisation du béryllium ou de ses composés (lorsqu'elle est susceptible de conduire à une exposition) en le remplaçant, lorsque cela est techniquement possible, par un autre matériau.
- Limiter au strict besoin de l'activité le nombre de personnes susceptibles d'être exposées au béryllium et à ses composés.
- Limiter les quantités de produit dans les ateliers. Contrôler la circulation du béryllium ou de ses composés dans l'entreprise.
- Éviter la formation de poussières, brouillards, aérosols ou fumées. Choisir de préférence les procédés de travail par voie humide. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Si cela est techniquement impossible, prévoir une aspiration des émissions au niveau du poste de travail 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.

- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en béryllium.
- Contrôler également les surfaces sur lesquelles le métal ou ses composés sont susceptibles de se déposer ; les maintenir en parfait état de propreté par des nettoyages fréquents (lavage ou aspiration mécanique).
- Éviter tout contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : combinaison de travail avec capuche, bottes, gants et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : lavage soigneux des mains après manipulation, passage à la douche et changement de vêtements après le travail, rangement séparé des vêtements de ville et des vêtements de travail ; ces derniers devront rester dans l'entreprise. L'employeur assurera l'entretien et le lavage fréquent des vêtements de travail.
- En cas de fuite ou de déversement accidentel même minime, récupérer immédiatement le produit solide par aspiration mécanique ou, s'il s'agit d'une solution, après l'avoir recouvert de matériau absorbant inerte. Laver ensuite à l'eau la surface ayant été souillée. Si la contamination est importante, évacuer le personnel. Dans tous les cas, ne faire intervenir que des opérateurs entraînés munis d'équipements de protection individuels adaptés.
- Ne pas rejeter dans l'environnement.
- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet, convenablement étiquetés, et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

À l'embauchage et aux examens systématiques

- À l'embauchage, écarter les sujets présentant une atteinte respiratoire ou dermatologique chronique, ou ceux ayant eu une allergie au béryllium ou à ses dérivés.
- Une radiographie pulmonaire et un bilan fonctionnel respiratoire sont souhaitables.
- Aux examens systématiques, qui pourront être effectués tous les 3 ou 6 mois selon l'importance de l'exposition, rechercher des signes généraux, cutanés ou respiratoires d'intoxication. On pourra répéter les examens complémentaires, notamment les examens fonctionnels respiratoires.
- Le métabolisme et le mode d'action du béryllium impliquent qu'il ne peut y avoir de corrélation entre les teneurs biologiques et une symptomatologie. Le taux de béryllium urinaire dans la population générale est inférieur à 0,9 µg/l, le taux sanguin est lui inférieur à 1 µg/l [16].

En cas d'accident

- En cas de contact cutané, retirer les vêtements souillés et laver à grande eau pendant quinze minutes. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant dix à quinze minutes. Consulter un ophtalmologiste s'il apparaît une douleur, une rougeur oculaire ou une gêne visuelle.

- En cas d'inhalation, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires.
- En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de le faire vomir.
- Dans les deux derniers cas, placer la victime en position latérale de sécurité si elle est inconsciente ; en cas d'arrêt

respiratoire, commencer la respiration assistée, transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier où pourront être entrepris une aspiration gastrique éventuelle, une surveillance ainsi qu'un traitement symptomatique.

BIBLIOGRAPHIE

1. KIRK-OTHMER – Encyclopedia of Chemical technology, 4^e ed, vol. 4. *New York, Wiley - Interscience Publication, 1992, pp. 126-144.*
2. Beryllium compounds, Beryllium chloride, Beryllium hydroxide, Beryllium fluoride, Beryllium nitrate, Beryllium phosphate, Beryllium sulfate - In : Base de données HSDB, 2003. *Consultables sur le site <http://toxnet.nlm.nih.gov/ggi-bin/sis>.*
3. Béryllium – carbonate, chlorure, fluorure, nitrate, oxyde – International chemical safety cards. ICSC 0226 – 1351 – 1353 – 1354 – 1355 – 1352 – 1325 UNEP/ILO/WHO. Programme international sur la sécurité des substances chimiques. *Commission européenne, 1999 et 2000. Consultables sur le site <http://www.inchem.org/documents/icsc>.*
4. Beryllium – International Programme on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria 106, ILO WHO, 1990. Consultable sur le site <http://www.inchem.org/documents/ehc/106.htm>.*
5. Le béryllium – Le point des connaissances sur... *INRS, ED 5020, 2003.*
6. Le béryllium – IRSST – Conférence internationale de la recherche sur le béryllium. 8-11 mars 2005. Québec – Recueil des présentations. *Consultable sur le site <http://www.irsst.qe.ca>*
7. Beryllium in Patty's toxicology, 5^e ed, vol. 2. *New York, John Wiley and sons, 2001, pp. 177-211.*
8. Beryllium and compounds in TLVs and BEIs. *Cincinnati, ACGIH, 2005.*
9. World Health Organization – Beryllium And Beryllium Compounds. *Concise International Chemical Assessment. Document 32, 2001. Consultable sur le site <http://www.inchem.org/pages/cicads.html>.*
10. Office of Environmental Health Hazard Assessment – Public Health Goals For Chemicals In Drinking Water. *Beryllium and Beryllium Compounds, California, 2003. Consultable sur le site <http://www.oehha.org/water/phg/pdf/bepgh92303.pdf>.*
11. Beryllium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicity Profile Information Sheet, 2002. *Consultable sur le site <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>.*
12. Beryllium and Beryllium Compounds. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 1993, vol. 58, pp. 41-117.*
13. Toxicity Summary for Beryllium. Risk Assessment Information Service Toxicity Profiles, 1992. *Consultable sur le site http://risk.lsd.ornl.gov/tox/rap_toxp.shtml.*
14. Toxicological Review of Beryllium and Compounds (CAS No. 7440-41-7). *Environmental Protection Agency, 1998. Consultable sur le site <http://www.epa.gov/toxprofiles>.*
15. FALCY M. – Béryllium et dérivés. Encyclopédie médico-chirurgicale, Intoxications. *Fascicule 16-002 B10, 2003, 4 p.*
16. Banque de données BIOTOX. *Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.*
17. DION C. et PERRAULT G. – Nettoyage et décontamination des lieux de travail où il y a présence de béryllium – Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec. *IRRSST – CSST. Québec, 2003, 20 p. (version en anglais, 2005).*
18. Norme NF X 43-265 (1,2,3). Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par SAA avec plasma à couplage inductif. *AFNOR, juin 2003.*
19. Norme X 43-275. Dosage des éléments présents dans les particules d'aérosols par spectrométrie d'absorption. *AFNOR, juin 2002.*
20. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 003. Métaux et métalloïdes. Mise à jour 27/01/05. *INRS. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.*
21. Health and Safety Executive. Methods for the determination of hazardous substances (MDHS) Method 29/2, avril 1996. *Consultable sur le site <http://www.hse.gov.uk>.*
22. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 095. Prélèvements surfaciques des métaux et métalloïdes. *INRS. À paraître en 2006. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.*
23. Cuves et réservoirs - Recommandations CNAM R 276. *INRS.*