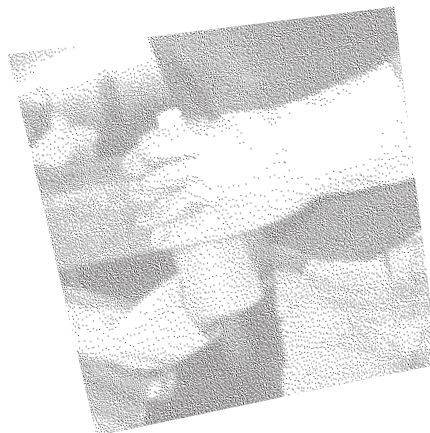


La substitution des solvants par le d-limonène

Denis Bégin
Michel Gérin

BILANS DE CONNAISSANCES



B-057

RAPPORT



Université de Montréal
Faculté de médecine
Département de médecine
du travail et d'hygiène du milieu

La substitution des solvants par le d-limonène

Denis Bégin et Michel Gérin
Département de médecine du travail et d'hygiène du milieu,
Université de Montréal

BILANS DE CONNAISSANCES

RAPPORT

Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

NOTE AU LECTEUR :

Depuis la parution de cette étude, l'IRSST a produit le Guide des respirateurs utilisés au Québec. Celui-ci est diffusé par la CSST et devient la référence québécoise en remplacement du guide de National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).

Janvier 2000



Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES *travaillent pour vous !*

MISSION

- ▶ Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.
- ▶ Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.
- ▶ Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

POUR EN SAVOIR PLUS...

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement.
www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CSST.

Abonnement : 1-877-221-7046

IRSST - Direction des communications
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
Télécopieur : 514 288-7636
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
juin 1999.

CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSST

**Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.**

Résumé

Le d-limonène est un hydrocarbure liquide appartenant à la famille des terpènes. Il est produit naturellement par divers végétaux, notamment les agrumes et représente le constituant principal des huiles extraites des pelures de ces fruits. Utilisé depuis cinquante ans comme arôme et flaveur, il prend maintenant depuis quelques années une importance croissante comme nettoyant et dégraissant. On le retrouve dans de nombreuses applications, notamment dans l'entretien mécanique, la fabrication de produits métalliques, le nettoyage du fuselage des avions et le nettoyage des modules de circuits imprimés. Rarement utilisé pur, il est formulé soit avec un agent tensioactif pour faciliter le rinçage à l'eau, soit en émulsion dans l'eau, soit en mélange avec un ou plusieurs autres solvants. L'application se fait par immersion, aspersion, pulvérisation ou au chiffon. Il est généralement nécessaire de rincer à l'eau et de sécher les pièces. Quelques études rapportent des niveaux d'exposition mesurés lors d'opérations de nettoyage/dégraissage qui variaient généralement de 1 à 50 mg/m³ sur 8 heures, mais pouvant atteindre quelques centaines de mg/m³ pour des opérations spécifiques de plus courte durée. Chez l'humain le d-limonène est absorbé facilement par les poumons et de façon moindre par la peau. Il est excrété principalement dans l'urine sous forme de composés hydroxylés conjugués. Le d-limonène est un irritant cutané; des dermatites de contact allergiques peuvent se développer lorsque le produit est dégradé par oxydation. La toxicité systémique du d-limonène est considérée comme faible chez l'humain. Le produit n'est pas génotoxique, ni tératogène ou foetotoxique. La cancérogénicité rénale observée chez certaines souches de rats mâles est reliée à un mécanisme spécifique à ce sous-groupe d'animaux et non transposable à l'humain. Bien qu'agréable, l'odeur du d-limonène semble constituer une gêne chez certains travailleurs. La Suède a promulgué une valeur limite d'exposition professionnelle de 150 mg/m³ (25 ppm) sur 8 heures et 300 mg/m³ (50 ppm) sur 15 minutes. Son point d'éclair de 48 °C fait qu'il est soumis à certaines restrictions quant à sa manipulation, son entreposage et son transport afin d'éviter les risques d'incendie. Bien que le produit soit photochimiquement réactif, ses effets sur l'environnement sont peu prononcés. Le recyclage du d-limonène est difficilement réalisable dans le cas des nettoyants semi-aqueux. L'ajout d'un antioxydant par le fabricant est essentiel pour prévenir sa dégradation par auto-oxydation. Les récipients de d-limonène doivent toujours être couverts. Le port de gants en caoutchouc (nitrile > butyle > alcool polyvinylique) est indispensable lors de sa manipulation.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Résumé..... | 1 |
| 1.0 Introduction..... | 5 |
| 2.0 Méthodologie..... | 5 |
| 3.0 Propriétés physico-chimique..... | 5 |
| 4.0 Production et utilisation..... | 6 |
| 4.1 Procédé de fabrication..... | 6 |
| 4.2 Fabricants..... | 7 |
| 4.3 Utilisations..... | 7 |
| 4.4 Aspects techniques de la mise en œuvre..... | 7 |
| 4.4.1 Les nettoyeurs semi-aqueux..... | 8 |
| 4.4.2 Dégraissage et nettoyage métallique..... | 9 |
| 4.4.3 Entretien des avions..... | 10 |
| 4.4.4 Électronique..... | 11 |
| 4.4.5 Autres domaines d'utilisation..... | 13 |
| 4.5 Coûts..... | 13 |
| 5.0 Exposition humaine..... | 14 |
| 6.0 Toxicocinétique..... | 16 |
| 7.0 Doses létales chez l'animal..... | 16 |
| 8.0 Effets chez l'humain..... | 17 |
| 8.1 Peau et yeux..... | 17 |
| 8.2 Système respiratoire..... | 18 |
| 8.3 Foie..... | 18 |
| 8.4 Rein..... | 18 |
| 8.5 Tractus gastro-intestinal..... | 18 |
| 8.6 Système nerveux..... | 19 |
| 9.0 Mutagénicité et génotoxicité..... | 19 |
| 10.0 Cancérogénicité..... | 19 |
| 11.0 Toxicologie de la reproduction et du développement..... | 20 |
| 12.0 Environnement..... | 20 |
| 12.1 Devenir environnemental..... | 20 |
| 12.2 Effets écologiques..... | 21 |
| 13.0 Réglementation..... | 22 |
| 13.1 Milieu de travail..... | 22 |
| 13.1.1 Norme d'exposition professionnelle établie..... | 22 |
| 13.1.2 Recommandations de limites d'exposition professionnelle..... | 22 |
| 13.1.3 Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail..... | 22 |
| 13.1.4 Règlement sur les établissements industriels et commerciaux..... | 22 |
| 13.2 Environnement..... | 23 |
| 13.2.1 Canada..... | 23 |
| 13.2.2 Québec..... | 23 |
| 13.2.3 Communauté urbaine de Montréal..... | 24 |
| 14.0 Prévention..... | 25 |
| 14.1 Premiers secours..... | 25 |

| | | |
|--------|---|----|
| 14.1.1 | Projection cutanée | 25 |
| 14.1.2 | Projection oculaire..... | 25 |
| 14.1.3 | Inhalation..... | 25 |
| 14.1.4 | Ingestion | 25 |
| 14.2 | Classification et moyens de lutte contre les incendies | 25 |
| 14.3 | Fuites accidentelles | 26 |
| 14.4 | Manipulation et stockage | 26 |
| 14.5 | Équipement de protection personnelle | 27 |
| 14.6 | Recyclage | 27 |
| 14.7 | Échantillonnage et analyse du d-limonène dans l'air des lieux de travail .. | 28 |
| 14.8 | Surveillance biologique..... | 28 |
| 14.9 | Surveillance médicale | 28 |
| 15.0 | Discussion | 28 |
| 15.1 | Aspect technique | 28 |
| 15.2 | Hygiène et toxicologie industrielles..... | 29 |
| 16.0 | Axes potentiels de recherche | 31 |
| 17.0 | Remerciement | 32 |
| 18.0 | Bibliographie..... | 32 |

Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I : Niveaux de d-limonène dans la zone respiratoire de travailleurs lors de courtes opérations de décapage..... | 15 |
| Tableau II : Perméabilité de divers polymères pour le d-limonène | 27 |

Annexes

| | |
|---|----|
| Annexe A : Propriétés physico-chimiques du d-limonène | 39 |
| Annexe B : Fabricants de d-limonène..... | 42 |

1.0 Introduction

Environ 200 000 travailleurs québécois sont exposés régulièrement aux solvants organiques (5). Leur inflammabilité, leur toxicité ou la protection de l'environnement, notamment le problème de la protection de la couche d'ozone, forcent les entreprises à travailler au remplacement de nombre d'entre eux. Un bilan de connaissance a été produit en 1995 pour aider les intervenants en santé, sécurité et environnement à trouver des produits pour remplacer les solvants classiques ou à trouver des procédés de rechange (33). De « nouveaux » solvants ont fait leur apparition dans les milieux de travail comme par exemple le d-limonène, les esters d'acides dicarboxyliques et la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Mis à part les fiches signalétiques fournies par les fabricants, les hygiénistes et médecins du travail et autres spécialistes de la santé, de la sécurité et de l'environnement ne possèdent que des données fragmentaires concernant ces substances. De plus, elles sont parfois présentées comme des substituts idéaux à tout point de vue. La présente monographie traite du d-limonène. Elle présente de façon synthétique et critique les connaissances sur les aspects santé et sécurité du travail, environnementaux et techniques de ce solvant, de manière à guider les spécialistes de l'hygiène du travail et de l'environnement dans leurs choix et décisions par rapport à cette substance. Ce bilan de connaissance permet également aux intervenants de la santé publique, particulièrement ceux de la santé au travail, d'apprécier la toxicité de cette substance.

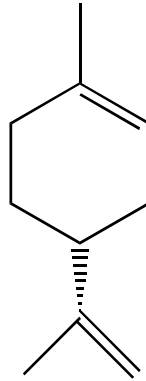
2.0 Méthodologie

Une recherche exhaustive dans les bases de données bibliographiques suivantes a permis d'identifier la plupart des articles scientifiques de première main et les rapports de recherche de la littérature dite « grise » : Medline, Toxline, PolTox, Current Contents, UnCover (CARL), USEPA Online Library System, ISST. Les banques de données factuelles suivantes ont servi à recueillir certaines données physico-chimiques et autres paramètres : ECDIN, SOLV-DB, RTECS, HSDB. L'utilisation d'Internet a permis notamment d'identifier des fournisseurs de d-limonène.

3.0 Propriétés physico-chimiques

Le limonène est un terpène. Les terpènes sont une classe de substances naturelles dont la structure moléculaire est formée de multiples de l'isoprène qui est une molécule à cinq carbones. Le limonène est un monoterpène formé de deux molécules d'isoprène. Le camphre et le caoutchouc naturel sont des exemples bien connus de terpènes. Le limonène est une molécule chirale. La chiralité est la propriété que possèdent certaines molécules de ne pas être identiques à leur image dans un miroir. Le limonène existe sous la forme de deux énantiomères. Seule la lumière polarisée peut différencier les deux formes. L'énantiomère d-limonène (le suffixe « d » signifie dextrogyre) dévie à droite le plan de la lumière polarisée. L'énantiomère l-limonène (le suffixe « l » signifie lévogyre) dévie le plan de polarisation vers la gauche. Le dipentène ou dl-limonène est le mélange racémique des deux molécules (d-limonène et l-limonène).

La structure moléculaire du d-limonène est la suivante :



Le d-limonène est un liquide incolore possédant une odeur brillante, fraîche et propre, caractéristique des agrumes. Ce terpène combustible est soluble dans les solvants organiques et la plupart des huiles mais pratiquement insoluble dans l'eau. Le d-limonène s'oxyde lentement en présence d'air. L'annexe A présente plusieurs propriétés physico-chimiques du d-limonène.

Il est à noter que les données présentées portent sur une large gamme de propriétés, y compris divers paramètres reliés aux aspects techniques spécialisés de la mise en oeuvre du produit (p. ex. propriétés diélectriques, viscosité, indice Kauri-butanol) ou à son devenir environnemental (p. ex. coefficient de partition octanol-eau) ou aux aspects santé-sécurité (p. ex. tension de vapeur, inflammabilité). Les données sont reproduites telles quelles des sources consultées, avec les unités d'origine. L'on note parfois des disparités entre diverses sources pour certaines propriétés (p. ex. point de fusion, tension de vapeur, seuil de détection olfactive) qui pourraient être explicables en partie par des différences de pureté des produits.

4.0 Production et utilisation

4.1 Procédé de fabrication

Le d-limonène est largement répandu dans la nature. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) rapporte que le d-limonène a été décelé dans plus de 300 huiles essentielles. Le d-limonène est un sous-produit de l'industrie des jus d'oranges, de citrons et de pamplemousses. Il est obtenu à partir de l'huile des pelures de ces agrumes dans laquelle sa concentration peut atteindre 97 % en poids (48). La récupération du d-limonène se fait par extraction selon deux méthodes. L'extracteur d'huile brune (« Brown Oil Extractor ») récupère l'huile avant l'extraction du jus alors que l'extracteur en ligne FMC (« FMC In Line Extractor ») récupère l'huile des fruits pendant le procédé d'extraction du jus (66). Il s'agit de procédés fonctionnant par bris mécanique des alvéoles contenant l'huile essentielle et qui sont situées dans l'épicarpe des fruits. Une émulsion aqueuse est ainsi obtenue, l'huile essentielle est ensuite séparée par centrifugation (48).

4.2 Fabricants

La plupart des grands producteurs de jus d'agrumes produisent également du d-limonène. Ces entreprises se retrouvent notamment en Floride et au Brésil. Elles fournissent le produit brut à d'autres sociétés qui purifient le d-limonène. Les sociétés Florida Chemical Company, Inc. et SCM GLIDCO Organics sont deux exemples de ce genre d'entreprises aux États-Unis. La firme Cedarome Canada Inc. de Brossard est un important fabricant de d-limonène au Québec (voir les adresses en annexe B).

Le d-limonène pur, non formulé, est rarement utilisé comme produit de nettoyage ou dégraissage. Plusieurs formulateurs ou distributeurs proposent sur le marché au Québec un certain nombre de mélanges adaptés à diverses utilisations (16).

4.3 Utilisations

Le d-limonène est utilisé depuis un demi siècle comme arôme dans les parfums, savons, crèmes, lotions et détergents et comme flaveur dans les aliments et boissons. Il servirait comme matière première dans la synthèse de résines terpéniques, pour la production de succédanés d'huiles essentielles et pour la fabrication d'édulcorants. Le d-limonène est homologué comme insecticide aux États-Unis (87). Mais c'est en raison de son utilisation récente comme dégraissant et nettoyant qu'il attire l'attention des spécialistes de la santé et de la sécurité du travail. En effet, depuis 1987, le Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone a entraîné le remplacement de plusieurs solvants comme le 1,1,1-trichloroéthane par d'autres solvants qui n'attaquent pas l'ozone stratosphérique (78). En conséquence le d-limonène est maintenant utilisé comme nettoyant des pâtes de soudage dans l'industrie de l'électronique et comme dégraissant de surfaces métalliques dans diverses industries de fabrication de produits métalliques ainsi que lors de travaux d'entretien mécanique (48; 54; 66). Il est utilisé en sérigraphie dans la formulation de nettoyants utilisés pour la régénération (dégravage) des écrans (88). Il est également utilisé en imprimerie offset pour le nettoyage des blanchets (89). Enfin le d-limonène est également utilisé dans la formulation de nettoyants pour les mains vendus chez les quincailliers (35; 82).

Le CIRC rapporte une production annuelle mondiale de d-limonène et d'huile d'orange (95% d-limonène) de 45 kilotonnes au début des années 90 (48).

4.4 Aspects techniques de la mise en œuvre

Seront traités, dans cette section, les aspects techniques de la mise en œuvre du d-limonène dans divers secteurs industriels ou procédés où il est utilisé comme dégraissant ou nettoyant. La couverture des secteurs n'est pas exhaustive, car seuls seront abordés les procédés ou secteurs exposant au d-limonène, de l'avis des auteurs, le plus grand nombre de travailleurs. Seront ainsi examinés successivement son utilisation pour le dégraissage et le nettoyage des surfaces métalliques dans la fabrication d'objets métalliques, pour l'entretien des avions, pour le nettoyage des modules de circuits

imprimés, comme solvant dans les opérations d'épissure ainsi que dans les laboratoires d'histopathologie et cytologie.

Le d-limonène est généralement considéré comme un bon solvant pour les huiles et graisses. L'indice Kauri-butanol (K_b) est l'une des façons de mesurer le pouvoir de solubilisation des solvants. Le K_b d'un solvant correspond au volume de l'échantillon en millilitres nécessaire pour produire un degré spécifique de turbidité lorsqu'on l'ajoute à 20 g d'une solution standard de gomme kauri (copal australien obtenu de *Dammara australis*) dans le butanol normal (23). Plus l'indice K_b est élevé plus le solvant possède un bon pouvoir de dissolution. Le d-limonène possède un K_b égal à 67 qui est intermédiaire entre celui des solvants chlorés comme le dichlorométhane ($K_b = 136$) ou le trichloroéthylène ($K_b = 129$) à haut pouvoir de dissolution et les hydrocarbures aliphatiques comme le solvant Stoddard ($K_b = 33$) dont le pouvoir de dissolution est faible (43).

Selon Callahan et Green, les terpènes en général peuvent être utilisés dans trois types de nettoyeurs. Dans la première catégorie, le terpène est utilisé dans sa forme pure avec l'ajout d'une petite quantité d'agent tensioactif pour accroître la solubilisation des salissures ioniques et faciliter le rinçage à l'eau. Dans la deuxième catégorie, on utilise une petite quantité de terpène (< 10 %) en suspension dans l'eau. Un agent tensioactif est ajouté pour garder le terpène en suspension et pour augmenter son pouvoir de nettoyage. Dans le troisième type de nettoyeur, le terpène est simplement mélangé avec un hydrocarbure aliphatique (8). Il existe des variantes à ces catégories. Un fabricant étasunien propose par exemple un mélange de d-limonène et d'alcool tétrahydrofurfurylique à être utilisé tel quel pour le nettoyage des modules de circuits imprimés (77). Il existe aussi des décapants aqueux à base de d-limonène mélangé avec des solvants oxygénés (13).

4.4.1 Les nettoyeurs semi-aqueux

On entend par nettoyeur semi-aqueux un système de nettoyage où la salissure est d'abord enlevée par un solvant en émulsion aqueuse suivi par un rinçage à l'eau. Le solvant de l'émulsion dissout les salissures organiques telles que les huiles et les graisses alors que l'eau dissout les composés ioniques. Les solvants utilisés pour les émulsions sont des hydrocarbures aliphatiques ou des terpènes. Le d-limonène a été utilisé depuis les débuts dans les nettoyeurs semi-aqueux mais les plaintes concernant son odeur et son point d'éclair relativement faible contribueraient à son élimination au profit de produits à base d'un autre terpène, le terpinéol moins odoriférant et possédant un point d'éclair plus élevé (25). Certains auteurs affirment que les nettoyeurs semi-aqueux laissent généralement un résidu sur les pièces (50). Karlberg et coll. ainsi que Nilsson et coll. notent que les produits de l'auto-oxydation du d-limonène se transforment éventuellement en polymère (56; 70). Ce polymère pourrait être la source du résidu visqueux décrié par les adversaires des nettoyeurs semi-aqueux. En effet les formulateurs de préparations à base de d-limonène y ajoutent un antioxydant pour prévenir la formation de produits d'auto-oxydation (53). Mais la teneur en agent

antioxydant peut être réduite par l'action de la chaleur (56). Les nettoyants semi-aqueux contenant du d-limonène pourraient ainsi souffrir de cette déplétion.

Les nettoyants semi-aqueux exigent l'utilisation d'une série de bains dans lesquels les pièces à nettoyer passent successivement. Les pièces sont d'abord trempées dans le premier bain contenant l'émulsion aqueuse de solvant puis dans un ou plusieurs bains de rinçage à l'eau. On augmente parfois l'efficacité des nettoyants semi-aqueux au moyen de tuyaux d'arrosage, en assurant la circulation du liquide ou par des ultrasons (25). Le bain contenant le solvant émulsionné peut également être chauffé modérément mais bien en deçà du point d'éclair du mélange (50). Rehm et coll. rapportent en effet que ces nettoyants sont généralement chauffés à une température ne dépassant pas 10 °C sous leur point d'éclair (80). Notons que les brouillards des nettoyants semi-aqueux sont inflammables et qu'il est bien connu que les liquides finement dispersés en aérosol peuvent prendre en feu à une température inférieure à leur point d'éclair (45).

4.4.2 Dégraissage et nettoyage métallique

Brown et coll. décrivent le remplacement du 1,1,1-trichloroéthane et du méthanol pour le nettoyage et le dégraissage d'implants orthopédiques en alliage de cobalt et molybdène. Les salissures à enlever comprennent des résidus de grenailage à l'abrasif, de l'huile, de la graisse et de l'adhésif. Les pièces doivent être subséquemment enduites d'un revêtement à base d'alliage de titane appliqué par pulvérisation au plasma. Le nettoyant substitutif est composé d'un mélange d'agents tensioactifs et de 25 % en poids de d-limonène que l'on dilue avec de l'eau avant l'utilisation. La nouvelle procédure de nettoyage des implants avec le nouveau solvant se fait par immersion avec agitation aux ultrasons suivi d'un rinçage à l'eau déionisée et d'un séchage au séchoir à air chaud. L'efficacité de nettoyage avec le nouveau produit a été comparée avec celle de l'ancien système au 1,1,1-trichloroéthane et méthanol en mesurant la force de tension du lien entre le revêtement de titane et le substrat, la contamination résiduelle sur le substrat après le nettoyage et les contaminants dans les solutions nettoyantes usées respectives. Les résultats indiquent que le produit à base de d-limonène peut nettoyer efficacement les implants tout en n'affectant pas l'adhérence du revêtement métallique (6).

Les auteurs d'un document d'Environnement Canada rapportent que le fabricant de meuble La-Z-Boy (Monroe, Michigan) a remplacé le 1,1,1-trichloroéthane utilisé en phase vapeur par un nettoyant à base de d-limonène utilisé en immersion pour le dégraissage de chaises en acier au carbone qui sont peintes par la suite par électrodéposition. Les pièces sont trempées de 5 à 10 minutes dans la cuve de lavage contenant de 8 à 10 % de nettoyant puis elle sont rincées pendant la même période de temps dans une deuxième cuve contenant de l'eau déionisée. La cuve de lavage est constituée de l'ancien appareil de dégraissage en phase vapeur modifié par La-Z-Boy pour fonctionner avec le nouveau nettoyant à la température de la pièce. Des systèmes de pulvérisation et des pompes d'alimentation ont été ajoutés aux réservoirs de lavage et de rinçage. Les salissures à enlever comprennent de l'huile et des particules métalliques. Le fabricant de mobilier rapporte une meilleure adhérence de la peinture

suite au nettoyage avec le d-limonène comparativement à l'ancien système de dégraissage en phase vapeur (24).

L'agence de protection de l'environnement de l'État de l'Ohio rapporte le cas de la société Perfection Finishers, une PME située à Wauseon, qui a remplacé le 1,1,1-trichloroéthane par un nettoyant à base de d-limonène pour ses opérations de dégraissage. Cette entreprise effectue du placage, de l'application de peinture, des travaux de finition et de décoration sur du verre, du plastique et du métal. La compagnie utilisait traditionnellement 242 litres de solvant halogéné par jour dans ses appareils de dégraissage en phase vapeur. Le nettoyant à base de d-limonène est maintenant utilisé dans un système de pulvérisation sur la ligne de montage. La compagnie rapporte une économie de plus de 40 000 \$ US par an (73).

La compagnie Bombardier (Valcourt, QC) produit des motomarines. Vingt-trois tonnes de dichlorométhane ont été utilisées en 1995 pour nettoyer manuellement les surfaces de polyester stratifié à la fibre de verre avant l'assemblage par collage. L'entreprise a remplacé le solvant halogéné par un produit à base de d-limonène, d'alcool et d'eau qui possède un point d'éclair de 100 °C (12).

4.4.3 Entretien des avions

L'organisme Industry Cooperative for Ozone Layer Protection (ICOLP), maintenant connu sous le nom de International Cooperative for Environmental Leadership (ICEL) (<http://www.icel.org/publicat.htm>), en collaboration avec le USEPA, propose de substituer des nettoyants semi-aqueux à base de d-limonène au 1,1,1-trichloroéthane pour le nettoyage de la surface externe du fuselage des avions. Les salissures à enlever sont notamment constituées d'huile hydraulique, de graisse et de carbone. Les nettoyants semi-aqueux peuvent être appliqués par pulvérisation, rincés à l'eau et séchés à l'air libre, à l'aide de chiffons ou à l'air comprimé. Les salissures plus tenaces comme la calamine exigent l'immersion des pièces à la température ambiante pour 0,5 à 4 heures. L'ICOLP recommande également l'utilisation de produits semi-aqueux à base de d-limonène pour le nettoyage au chiffon des substrats métalliques et des matériaux composites en graphite avant l'application d'adhésifs. La procédure consiste à nettoyer le substrat avec un chiffon de coton imbibé de nettoyant à base de d-limonène suivi d'un essuyage avec un chiffon propre et imbibé d'eau. Les procédures de travail doivent être modifiées pour prendre en compte la combustibilité des nettoyants semi-aqueux à base de d-limonène. Ces précautions n'étaient pas requises lors de l'utilisation du 1,1,1-trichloroéthane (49).

Groshart et coll. rapportent qu'un nettoyant à base de d-limonène (De-Solv-it de Orange Sol. Voir : <http://www.orange-sol.com>) s'est avéré être le meilleur décapant à cire comparativement aux quatre autres nettoyants suivants : (1) Exxon Exxate 1000, à base d'acétates décylques; (2) Bio-Tek # 140 Saf-Solv, probablement à base d'hydrocarbures aliphatiques; (3) 3-D Supreme, à base d'éther méthylique du dipropylène glycol; (4) Fremont 776, un nettoyant aqueux à base de métasilicate de sodium. La cire se trouve sur des pièces métalliques d'aéronefs de l'aviation étasunienne qui doivent être

nettoyées et subséquemment réparées ou subir un traitement par électrodéposition. Les nettoyeurs ont été testés en immersion avec agitation dans un réservoir de 440 litres (42).

4.4.4 Électronique

Le d-limonène est utilisé dans le nettoyage des modules de circuits imprimés depuis les années 80. Auparavant les modules étaient nettoyés avec des chlorofluorocarbures (CFC) et un alcool. Le brasage tendre des composants électroniques sur les modules de circuit imprimé constitue la source des salissures à éliminer. Ce brasage consiste à assembler deux pièces métallique en faisant fondre un métal d'apport qui assure le lien. On utilise à cet effet une pâte constituée traditionnellement de colophane dont les résidus doivent être subséquemment enlevés afin d'assurer notamment une bonne performance électrique des circuits. La colophane est constituée en majeure partie d'acide abiétique, un diterpène d'où l'utilité d'employer le d-limonène, lui-même un terpène, pour le nettoyage en raison de son affinité naturelle pour cette substance (66).

Le d-limonène utilisé pour le nettoyage des modules de circuits imprimés est employé sous forme de nettoyeur semi-aqueux. Il existe deux type de procédés pour le nettoyage des modules de circuits imprimés : les systèmes en continu et par lots. Dans le système en continu, les pièces sont transportées automatiquement du début à la fin du procédé. Elles sont d'abord soit immergées dans un réservoir contenant le nettoyeur et soumises à des jets de nettoyeur qui sont situés à l'intérieur du liquide ou directement aspergés de nettoyeur sans immersion. Les modules passent ensuite à travers un jet d'air pour enlever l'excès de nettoyeur et se retrouvent dans un réservoir d'eau de rinçage. Ils ressortent ensuite de nouveau à travers un jet d'air afin d'enlever le maximum d'eau puis sont séchés à l'aide d'air chaud où à l'infrarouge.

Dans le système par lot, les modules sont transportés manuellement par un opérateur d'abord dans un premier appareil de nettoyage de type lave-vaisselle sous atmosphère inerte où ils sont aspergés de nettoyeur. Les modules sont ensuite de nouveau transportés manuellement dans un autre appareil de type lave-vaisselle pour le rinçage à l'eau. L'opérateur transporte enfin les pièces dans un séchoir à air chaud.

Ces divers appareils sont conçus pour être à l'épreuve des incendies en raison du faible point d'éclair des préparations à base de d-limonène (66). Notons que l'étape de séchage est énergivore (62).

Zats et Harbour rapportent le cas de la société Honeywell à Glendale en Arizona qui désirait remplacer l'azéotrope formé par le CFC-113 (1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane) et l'éthanol pour le nettoyage de ses composants électroniques utilisés dans les satellites artificiels. La salissure à enlever est constituée d'une pâte de soudage à base de colophane. Honeywell a testé six solvants semi-aqueux. Son choix s'est porté sur deux nettoyeurs à base de d-limonène (Bioact EC-7^{md} et Bioact EC-7R^{md} de Petroferm). Les nouveaux nettoyeurs sont aussi performants sinon plus que l'ancien système de nettoyage selon les tests menés par la compagnie en regard de la propreté des composants, la force du lien époxydique entre les composants et les plaquettes de circuit

imprimé et l'adhérence du revêtement protecteur en polyuréthane (« conformal coating »). Certains composants en polyamides absorbent le d-limonène mais ce problème est réglé à l'étape du séchage (100).

La conversion a exigé l'achat d'appareils pour le nettoyage, le rinçage et le séchage. Le coût total de l'implantation du système de nettoyage de rechange s'est élevé à 240 000 \$ US auquel il faut ajouter 1 200 \$ US par année pour l'achat du nettoyant semi-aqueux. Honeywell a réduit sa consommation de solvant de 4,5 tonnes/an et rapporte une économie annuelle de 50 000 \$ US. Le projet de substitution s'est échelonné sur une période de 20 mois incluant l'évaluation des divers nettoyants, la mise en œuvre des nouveaux équipements et l'optimisation du procédé (100).

Greene et coll. rapportent le cas de la société AT&T qui utilise également le Bioact EC-7^{md} à base de d-limonène pour le nettoyage de ses modules de circuits imprimés. Les auteurs présentent notamment les schémas détaillés des appareils de lavage, de rinçage et de séchage pour la mise en œuvre de ce nettoyant semi-aqueux (41).

Meier rapporte les résultats d'une étude de la société AlliedSignal pour le compte de Sandia National Laboratories et Lawrence Livermore National Laboratories aux Etats-Unis dans laquelle sept produits nettoyants ont été testés pour le nettoyage de modules électroniques complexes. Auparavant les modules étaient nettoyés au trichloroéthylène, rincés à l'isopropanol et séchés au trichlorotrifluoroéthane (CFC). Tous les solvants sont appliqués manuellement par pulvérisation. Les salissures à enlever comprennent de la pâte de soudage, des composés facilitant le démoulage, des silicones, de la graisse et des huiles. Les nettoyants et procédés suivants ont été comparés au nettoyage traditionnel au trichloroéthylène :

- (1) un mélange aqueux de 5 % d'éthanolamine; rinçage à l'eau déionisée puis à l'isopropanol;
- (2) un mélange aqueux à base de N,N-diméthylacétamide; rinçage à l'eau déionisée puis à l'isopropanol;
- (3) le d-limonène avec des agents tensioactifs; rinçage à l'eau déionisée puis à l'isopropanol;
- (4) le d-limonène avec une substance pour séparer les phases; rinçage à l'isopropanol;
- (5) le d-limonène de grade alimentaire pur à 97 %; rinçage à l'isopropanol;
- (6) un hydrocarbure à base d'acétate octadécyclique; rinçage à l'isopropanol;
- (7) l'isopropanol pour le nettoyage et le rinçage.

La batterie de tests comprenait notamment une évaluation de l'efficacité du nettoyage par la détermination des quantités de résidus ioniques et organiques sur le substrat et dans les solvants après le nettoyage, des tests de compatibilité des solvants avec les matériaux des divers composants, une étude de la performance des modules suite à leur vieillissement accéléré et des tests de performance électrique.

Les nettoyants aqueux ou semi-aqueux ne pouvaient pas être choisis en raison de la présence de matériaux organiques qui absorbent l'eau. Le nettoyant à base d'acétate

octadécyclique et ceux avec du d-limonène et des additifs présentait des problèmes de rinçage. Le nettoyant à base de d-limonène de grade alimentaire a donc été choisi, suivi d'un rinçage à l'isopropanol. L'étape du séchage final au CFC a été éliminée en séchant les modules à l'azote et par le vide (65).

4.4.5 Autres domaines d'utilisation

Wilcox et Hunder proposent de remplacer le 1,1,1-trichloroéthane par un azéotrope formé de d-limonène et d'un « distillat de pétrole » hautement raffiné (composition non spécifiée) pour le nettoyage du revêtement isolant des câbles électriques lors de l'épissure. Le solvant doit pouvoir enlever des dépôts de matière carbonée, des huiles et de la buée sur l'isolant en polyéthylène ou en copolymère éthylène/propylène, sans affecter le substrat. Les auteurs ont étudié les neuf mélanges de solvants suivants : (1) CFC/acétone/hexane; (2) d-limonène/distillat de pétrole hautement raffiné; (3) terpène non spécifié/distillat de pétrole non spécifié; (4) d-limonène/distillat de pétrole alkylé; (5) terpène non spécifié/mélange d'hydrocarbures aliphatiques; (6) d-limonène/alcool amylique; (7) mélange d'hydrocarbures aliphatiques; (8) d-limonène; (9) 1,1,1-trichloroéthane. Dans le but d'effectuer ultérieurement une batterie de test poussée, les auteurs ont choisi le deuxième mélange de solvants comparativement aux huit autres en raison de son bon pouvoir nettoyant, de son point d'éclair élevé (62 °C) et de ses propriétés toxicologiques acceptables. Malgré que le mélange no. 2 s'évapore plus lentement que le 1,1,1-trichloroéthane (2 min. vs < 1 min.), les chercheurs rapportent que l'effet des torons mouillés avec ce solvant sur la performance électrique des épissures effectuées à froid est négligeable. La rigidité diélectrique du solvant serait également acceptable. Enfin, le solvant ne se serait pas enflammé spontanément dans une expérience pour simuler l'épissure à chaud qui consistait à soumettre l'isolant d'un câble mouillé avec le solvant à une torche au propane; le solvant aurait entretenu la combustion sans plus, la flamme s'éteignant en moins de dix secondes (99).

Langman a effectué une revue exhaustive de la littérature technique concernant l'utilisation du d-limonène pour le nettoyage et le déparaffinage dans la préparation des coupes histologiques en laboratoire de pathologie. Il rapporte que son propre laboratoire a substitué avec succès ce terpène au xylène dans cette application. Une ventilation locale efficace serait toutefois nécessaire pour prévenir les plaintes d'odeur et de maux de tête reliées à son utilisation (61). Notons par ailleurs que Bruun Rasmussen et coll. proposent de substituer des huiles végétales au xylène pour la même application (7).

4.5 Coûts

Un fabricant local de d-limonène rapporte un prix au litre de 1,25 \$ pour une quantité minimale de 200 litres (Cedarome Canada, 5 décembre 1997). Bien entendu, les prix des mélanges commerciaux proposés par les fournisseurs de solvants contenant du d-limonène varient selon la formulation.

5.0 Exposition humaine

On a estimé à 0,27 mg/kg de poids corporel la consommation journalière de d-limonène pour un adulte aux Etats-Unis. Cette dose de d-limonène provient naturellement des aliments et de son ajout comme flaveur (48).

Karlberg et Lindell rapportent des concentrations dans l'air de deux entreprises suédoises utilisant le d-limonène pour le dégraissage métallique avant l'application de peinture. Les dégraissants étaient constitués de d-limonène, d'eau et d'agents tensioactifs. Dans l'une des entreprises, les pièces étaient trempées dans une solution dégraissante contenant 6 % de d-limonène. Les concentrations aériennes de d-limonène autour du bac de dégraissage variaient de 0,9 à 6 mg/m³. Dans l'autre entreprise, les pièces étaient dégraissées manuellement dans un bac ouvert contenant 2 à 3 % de d-limonène mais aussi à l'aide d'un nettoyant contenant 7 % de d-limonène et appliqué à haute pression. Les concentrations moyennes pour l'ensemble de la journée étaient de l'ordre de 50 mg/m³ alors qu'elles pouvaient atteindre 80 à 100 mg/m³ lors du dégraissage manuel. Les concentrations moyennes étaient de 400 mg/m³ lors du nettoyage à haute pression (54). Les mêmes auteurs rapportent également des données de mesurage lors du nettoyage de modules de circuits imprimés dans un bac contenant 46 % de d-limonène. La concentration moyenne autour du bac était de 10 mg/m³ mais pouvaient atteindre 200 mg/m³ lors des manipulations (54). Finalement les auteurs suédois rapportent des données d'exposition au d-limonène dans les imprimeries. Les concentrations moyennes dans la première des études répertoriées étaient de 69,7 mg/m³ en poste fixe et 22,7 mg/m³ dans la zone respiratoire des travailleurs. Le nettoyant utilisé avait une teneur de 50 % de d-limonène. Dans la deuxième étude, les concentrations n'étaient que de 2 mg/m³ (54).

Kiefer et coll. rapportent 15 résultats de mesurage de limonène (isomères d- et l- non différenciés dans la méthode analytique utilisée) dans l'air des locaux de travail lors de travaux de dégraissage effectués dans une base de l'aviation étasunienne. Un nettoyant aqueux commercial (Citrikleen HD fabriqué par West Penetone Corporation) contenant notamment de 20 à 30 % de d-limonène est utilisé pour dégraisser des tubes d'aluminium, d'acier inoxydable et de titane ainsi que pour nettoyer des moyeux de roues d'avions en alliage d'aluminium et de magnésium. Le nettoyant est utilisé à la température de la pièce dans des bacs de dégraissage non ventilés d'une capacité de 379 litres pour le nettoyage des tubes et de 227 litres pour les moyeux. Les tubes sont immergés dans le Citrikleen HD pur pour une période de 10 à 30 minutes puis rincés à l'eau chaude. Les travailleurs utilisent également un nettoyant vaporisé à l'aide d'une bombe aérosol contenant de 70 à 80 % de d-limonène pour le nettoyage général des tables, équipement et tubes. Les moyeux sont immergés dans un mélange Citrikleen HD/eau (1:1) pour une période de 5 minutes puis vigoureusement récurés manuellement à la brosse en les maintenant dans le nettoyant. Les 6 résultats d'analyse pour les échantillons en poste fixe lors du dégraissage des tubes varient de 0,5 à 32,4 mg/m³ de limonène (temps d'échantillonnage : 211 à 442 min.). Les 6 résultats d'analyse des échantillonnages personnels lors des mêmes travaux varient de 0,8 à 29,0 mg/m³ de limonène (temps d'échantillonnage : 23 à 435 minutes). Le résultat le plus élevé dans la

zone respiratoire d'un travailleur ($29,0 \text{ mg/m}^3$) a été obtenu lors de l'utilisation de la bombe aérosol (temps d'échantillonnage : 35 min.). Le seul résultat d'échantillonnage en poste fixe pour le nettoyage des moyeux se situe à $64,4 \text{ mg/m}^3$ de limonène pour un temps d'échantillonnage de 70 minutes. Les 2 résultats de l'échantillonnage personnel lors de ce travail sont de $81,4$ et $635,7 \text{ mg/m}^3$ de limonène pour des temps d'échantillonnage de 60 et 59 min. respectivement. Le résultat le plus élevé de l'échantillonnage en zone respiratoire ($635,7 \text{ mg/m}^3$) a été obtenu lors du récurage des moyeux (58; 59).

Dans une étude financée par une organisation syndicale sous octroi de subvention du National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Clark et coll. ont mesuré l'exposition atmosphérique de travailleurs affectés au décapage de laques à base de nitrate de cellulose sur les surfaces métalliques à l'intérieur de cabines d'ascenseurs. Les travailleurs ont utilisé trois décapants différents contenant notamment du d-limonène en solution aqueuse. Les temps d'échantillonnage variaient de 10 à 16 minutes. Les résultats d'analyse de l'air échantillonné dans la zone respiratoire des travailleurs sont résumés dans le tableau I (13).

Tableau I
Niveaux de d-limonène dans la zone respiratoire
de travailleurs lors de courtes opérations de décapage (13)

| Décapant | Nombre d'échantillons | Fourchette de niveaux (mg/m^3) | Moyenne (mg/m^3) |
|----------|-----------------------|---|-----------------------------|
| No. 1 | 10 | 217 - 1 106 | 717 |
| No. 2 | 10 | 145 - 3 158 | 489 |
| No. 3 | 6 | 100 - 250 | 161 |

Weschler et coll. rapportent des niveaux de d-limonène mesurés à l'aide de dosimètres passifs à l'intérieur d'un complexe d'édifices à bureaux construit en 1985. Les temps d'échantillonnage étaient de 2 à 4 semaines. Les niveaux de limonène (isomère non spécifié) rapportés varient de 20 à $63 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (97).

Lioy et coll. rapportent des niveaux de limonène (isomère non spécifié) en poste fixe variant de $6,9$ à $53,9 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ mesurés dans 3 résidences étasuniennes (63).

Wallace et coll. rapportent des concentrations de limonène (isomère non spécifié) dans la zone respiratoire de citoyens de 45 résidences étasuniennes variant de 55 à $20 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ en février et juillet respectivement. Les concentration en poste fixe variaient de $37 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ en février à $7,9 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ en juillet à l'intérieur des mêmes résidences et de $1,6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ à non décelé à l'extérieur respectivement (95).

6.0 Toxicocinétique

Du d-limonène marqué au carbone 14 a été administré à deux volontaires à raison de 1,6 g par voie orale. Les sujets ont excrété de 55 à 83 % de la dose dans l'urine en moins de 48 heures. L'acide 8-hydroxy-p-menth-1-ène-9-yl-β-D-glucopyranosiduronic constituait le métabolite urinaire principal (48).

Pendant un exercice physique léger (50 W), Falk-Filipsson et coll. ont exposé huit volontaires de sexe masculin à des concentrations atmosphériques approximatives de 10, 225 et 450 mg/m³ de d-limonène lors de 3 périodes d'exposition de 2 heures espacées de 2 semaines chacune. L'absorption pulmonaire, calculée par la différence entre la quantité de solvant dans l'air inhalé et celle dans l'air exhalé, était élevée : 68 % de la dose administrée pour les deux concentrations les plus élevées et 63 % pour la plus faible concentration. Les auteurs ont déterminé 3 phases d'élimination sanguine : une phase initiale (0-15 min. après l'exposition), une phase intermédiaire d'élimination rapide (16-319 min. après l'exposition) et une phase terminale d'élimination lente (320-1 300 min. après l'exposition). Les demi-vies d'élimination sanguine du d-limonène étaient approximativement de 2,6 min. pour la phase initiale, 32 min. pour la phase intermédiaire et 750 min. pour la phase terminale. La demi-vie plus longue de cette dernière phase suggère une accumulation dans le tissu adipeux. Le d-limonène est métabolisé rapidement et quasi complètement : la clairance sanguine mesurée jusqu'à 21 heures après l'arrêt de l'exposition à 450 mg/m³ était de 1,1 L/kg·h. Environ 1 % du d-limonène absorbé est éliminé inchangé dans l'air expiré après l'arrêt de l'exposition. L'excrétion urinaire de d-limonène inchangé n'était que de 0,003 % de la dose initiale (29).

Falk et coll. ont exposé un volontaire de sexe masculin au d-limonène en immergeant sa main dans le solvant pendant deux heures. La concentration de d-limonène dans le sang artériel de la main non exposée 20 minutes après la fin de l'exposition était environ 0,14 μmol/L soit presque 5 fois plus faible que dans le sang d'un autre volontaire exposé par inhalation à une concentration atmosphérique de 10 mg/m³ de d-limonène pendant deux heures (27). On peut en conclure que pour le d-limonène l'absorption percutanée est relativement faible chez l'humain comparativement à la voie d'entrée pulmonaire.

Okabe et coll. rapportent que le d-limonène en faible concentration (1 %) augmente de façon marquée la pénétration transcutanée des gels de médicaments analgésiques et anti-inflammatoires lipophiles (indométhacine, kétoprofène) chez le rat (74). On pourrait ainsi s'attendre qu'en milieu de travail le d-limonène puisse agir de la même façon en favorisant la pénétration de certaines substances toxiques à travers la peau.

7.0 Doses létales chez l'animal

Les DL₅₀ du d-limonène par voie orale chez la souris et le rat sont généralement au delà de 5 g/kg de poids corporel. Les DL₅₀ par application cutanée chez le lapin sont également supérieures à 5 g/kg de poids corporel. Les DL₅₀ par voie intrapéritonéale

varient de 1,3 g/kg chez la souris à environ 4 g/kg chez le rat. La DL₅₀ par voie intraveineuse chez le rat est de 0,1 g/kg de poids corporel (54).

8.0 Effets chez l'humain

Dans cette section, les principales études chez l'humain ont été recensées. Certaines données animales les plus pertinentes sont également abordées brièvement.

8.1 Peau et yeux

Quelques minutes après le début de l'exposition, un volontaire dont la main a été immergée dans le d-limonène pour une période de 2 heures, a souffert de démangeaison avec sensations de douleur et de brûlure augmentant avec le temps. La démangeaison a diminué après la fin de l'exposition alors que la sensation de brûlure s'est intensifiée au moins pendant 10 autres minutes. La peau du revers de la main était enflée et érythémateuse après l'exposition. L'enflure est disparue 100 min. après l'exposition. Un purpura sévère s'est développé 6 heures après la fin de l'exposition atteignant son paroxysme après 1 à 2 jours et se maintenant pendant plusieurs semaines (27).

Karlberg et Lindell rapportent qu'elles n'ont trouvé aucune étude dans la littérature scientifique où une dermatite de contact allergique aurait été causée uniquement par le d-limonène (54). Karlberg et son équipe de recherche ont d'ailleurs démontré que la présence de produits d'auto-oxydation (1,2-époxy limonène, carvone, hydroperoxydes du limonène) dans le d-limonène est une condition nécessaire au développement de son pouvoir allergisant. Ces produits de dégradation du d-limonène apparaissent suite à une exposition prolongée du solvant à l'air libre (52; 55; 57). Par ailleurs la présence de l'agent antioxydant 2,6-di(ter-butyl)-p-crésol (aussi appelé BHT en anglais pour « butylated hydroxytoluene ») à une teneur de 0,1 à 0,2 % prévient la formation de produits d'oxydation dans le d-limonène pendant plusieurs mois. Or il semble que l'efficacité de l'antioxydant soit directement proportionnelle à la pureté du d-limonène et à la température. Le d-limonène sans antioxydant mais conservé à l'abri de la lumière et de l'air à une température de 4 à 6 °C pendant un an ne s'est pas oxydé (56).

Wakelin et coll. rapportent succinctement le cas d'un technicien de laboratoire d'histopathologie atteint d'une dermatite de contact qui aurait pour cause un solvant commercial contenant du d-limonène utilisé en remplacement du xylène employé traditionnellement dans son travail. Ce technicien avait travaillé en pathologie pendant 38 ans sans problème de peau. Des tests de contact cutané auraient démontré une allergie au dl-limonène (dipentène) ainsi qu'au solvant de substitution (94).

Von Burg affirme que le contact oculaire avec du d-limonène concentré peut causer de l'irritation et des brûlures (93).

8.2 Système respiratoire

Falk-Filipsson et coll. ont exposé 8 volontaires au d-limonène par inhalation pendant 2 heures aux concentrations suivantes : 10, 225, 450 mg/m³. Pendant l'exposition les volontaires fournissaient un effort physique équivalent à 50 W. Les sujets n'ont pas souffert d'irritation des voies respiratoires supérieures. Les auteurs rapportent une baisse statistiquement significative (- 2 %) de la capacité pulmonaire vitale après l'exposition chez les volontaires exposés à la plus forte concentration comparativement à la plus faible concentration. Ce changement de faible amplitude n'aurait pas de signification fonctionnelle d'après les auteurs. Les autres paramètres tels que le volume expiratoire maximum seconde, le volume résiduel et la capacité pulmonaire totale n'ont pas été affectés (29).

8.3 Foie

Les études des effets hépatiques du d-limonène chez l'animal sont particulièrement pertinentes car elles ont servi de base à l'établissement des recommandations de valeur limite d'exposition sur 8 heures de l'American Industrial Hygiene Association (AIHA) (2) et de la Suède (54). Les diverses manifestations portent sur des augmentations de poids du foie chez le rat et le chien, l'apparition de cellules à plusieurs noyaux et de cytomégalie chez la souris mâle. De plus l'on note une augmentation de la quantité de cytochrome P450 et de l'activité de plusieurs enzymes hépatiques, ainsi que du débit biliaire chez le rat (2; 54).

Karlberg et Lindell résument une étude japonaise dans laquelle du d-limonène (97 %) a été infusé directement dans le système biliaire de patients à raison de 5 à 29 ml de d-limonène afin de dissoudre leur calcul biliaire. Les auteurs ont noté une élévation passagère de l'aspartate aminotransférase (ASAT), de l'alanine aminotransférase (ALAT) et des phosphatases alcalines sériques pendant les infusions (54). Par contre, une autre étude nipponne, où l'on a administré par voie orale 20 g de d-limonène à 5 volontaires mâles, n'a provoqué aucun changement biochimique sanguin tel que les protéines totales, la bilirubine totale, le cholestérol total, l'ASAT, l'ALAT et les phosphatases alcalines dans le foie (54).

8.4 Rein

Les auteurs d'une étude japonaise, dans laquelle 5 volontaires ont ingéré une dose unique de 20 g de d-limonène, rapportent une faible protéinurie passagère (54).

La pertinence chez l'humain de la néphropathie à gouttelettes protéiques observée chez le rat mâle exposé au d-limonène est traitée dans la section sur la cancérogénicité.

8.5 Tractus gastro-intestinal

Dans les deux études chez l'humain citées par Karlberg et Lindell et rapportées dans la section sur les effets hépatiques, les auteurs rapportent de la nausée, des vomissements,

de la diarrhée, de la douleur abdominale haute ainsi qu'une élévation passagère de l'amylase sérique chez les volontaires ayant reçu le d-limonène par infusion biliaire. Les volontaires qui ont reçu 20 g de d-limonène par voie orale ont souffert de diarrhée et de ténésme (54).

8.6 Système nerveux

Dans l'étude de Falk-Filipsson et coll. où 8 volontaires ont été exposés à des concentrations atmosphériques allant jusqu'à 450 mg/m³ de d-limonène pendant 2 heures, les sujets n'ont rapporté aucun symptôme attribuable à un effet sur le système nerveux central (29).

9.0 Mutagénicité et génotoxicité

Le d-limonène et ses métabolites époxy n'ont montré aucune activité lors de tests de mutagenèse d'Ames sur diverses souches de *Salmonella Typhimurium*, avec ou sans activation métabolique. Divers essais sur des cultures cellulaires de mammifères notamment l'absence d'échange de chromatides sœurs et d'aberration chromosomique dans les cellules ovariennes de hamster, confirment l'absence de génotoxicité du produit (29; 48).

10.0 Cancérogénicité

Le US National Toxicology Program (NTP) a mené une étude de toxicité chronique du d-limonène par gavage chez deux espèces animales afin d'évaluer son potentiel cancérogène. Des doses de 0, 75 et 150 mg de d-limonène par kg de poids corporel ont été administrées à des groupes de 50 rats mâles, 5 jours par semaine pendant 103 semaines. Les rates ont reçu des dose de d-limonène de 0, 300 et 600 mg/kg de poids corporel. Des groupes de 50 souris mâles ont reçu des doses de d-limonène de 0, 250 et 500 mg/kg de poids corporel alors que les souris femelles ont reçu des doses de 0, 500 et 1 000 mg/kg de poids corporel. Le NTP rapporte une augmentation significative en fonction de la dose de l'hyperplasie, des adénomes et des adénocarcinomes des cellules tubulaires rénales uniquement chez le rat mâle (72).

Les tumeurs observées chez les rats mâles sont apparues subséquemment à la survenue d'une néphropathie à gouttelettes protéiques. Cette maladie ne s'est pas manifestée chez le rat femelle ni chez la souris mâle ou femelle. Le rat mâle produit de grandes quantités d'une protéine de faible poids moléculaire appelée α_{2u} -globuline. Lors de l'administration de d-limonène, cette protéine s'accumule dans le segment 2 du tubule proximal du néphron du rat mâle, entraînant la formation de gouttelettes protéiques. Le mécanisme à la base de cette accumulation protéique semble être une liaison réversible d'un métabolite du d-limonène, l'époxy-1,2-limonène, avec l' α_{2u} -globuline. Ce complexe serait plus résistant à l'hydrolyse enzymatique lysosomiale que la protéine native, entraînant ainsi son accumulation. La néphropathie qui en résulte est associée à une augmentation de la prolifération compensatoire des cellules du tubule rénal. Ce phénomène serait associé à la formation des tumeurs rénales par la promotion de cellules

initiées spontanément ou par une mutagenèse spontanée accrue. Ce mécanisme de formation des tumeurs rénales par le d-limonène semble impossible chez l'humain en raison de l'absence de ce type de protéine chez l'homme. En conséquence, il est généralement conclu que les effets rénaux observés ne sont pas transposables à l'homme (44; 48; 54). Le CIRC classe le d-limonène dans le groupe 3 (non classable quant à son potentiel cancérigène pour l'humain) (48).

Crowell et Gould rapportent que le d-limonène empêche l'apparition de divers types de cancers chez les rongeurs et évoquent même son utilisation thérapeutique pour les tumeurs chez l'humain (17).

11.0 Toxicologie de la reproduction et du développement

Des études chez la rate (591 et 2 869 mg/kg du 9^e au 15^e jour de gestation), la souris femelle (591 et 2 363 mg/kg du 7^e au 12^e jour de gestation) et la lapine (250, 500 et 1 000 mg/kg du 6^e au 18^e jour de gestation) exposées au d-limonène par voie orale n'ont pas démontré de potentiel tératogène ou foetotoxique sauf à des doses provoquant de la toxicité maternelle (54).

Le taux de survie d'embryons de grenouilles exposés à des concentrations allant jusqu'à 114 ppm de d-limonène dans l'eau n'a pas été affecté par ce traitement (46).

12.0 Environnement

12.1 Devenir environnemental

Le d-limonène est une substance ubiquiste dans l'environnement. Le CIRC rapporte la teneur de ce terpène dans une grande variété d'aliments et d'espèces végétales (48). Il a été décelé dans l'atmosphère urbaine et forestière, l'air ambiant intérieur, les sédiments estuariens, les boues d'épuration et dans l'eau de consommation (93).

S'il est déversé sur le sol extérieur humide ou sec, le d-limonène devrait se volatiliser rapidement mais son adsorption pourrait atténuer ce phénomène. Cette évaporation devrait se produire également lors d'un déversement dans les cours d'eau. Un phénomène de bioaccumulation chez le poisson pourrait être observé car le d-limonène possède un coefficient de partage octanol/eau élevé. La demi-vie de volatilisation dans une rivière type a été estimée à 3,4 heures. Le d-limonène rejeté dans l'atmosphère extérieure devrait se dégrader rapidement en réagissant avec les radicaux hydroxyles, l'ozone troposphérique et pendant la nuit avec les radicaux nitrates. Les demi-vies calculées pour ces trois processus ont été estimées à 2,3 – 2,6 heures, 25 – 26 minutes et 3,1 minutes respectivement (86). Le potentiel de formation d'ozone urbain du d-limonène a été estimé à 0,95. À titre de comparaison, le même paramètre pour l'éthylène est égal à 1 (67). Le d-limonène est considéré par le South Coast Air Quality Management District (SCAQMD) en Californie comme l'un des solvants les plus photochimiquement réactif (50). Par ailleurs la société AccuReg considère que la présence de d-limonène dans l'atmosphère pourrait contribuer à la diminution globale de

l'ozone troposphérique et favoriser ainsi la suppression du smog photochimique. Cette entreprise base son argumentation sur le fait que le d-limonène réagit plus rapidement avec l'ozone troposphérique déjà présent dans l'atmosphère et avec les précurseurs de l'ozone (NO_x) qu'avec les radicaux hydroxyles (1).

AccuReg cite plusieurs études expérimentales où les auteurs ont provoqué la biodégradation du d-limonène à l'aide de bactéries (p. ex. : pseudomonas, bactéries intestinales, *Bacillus stearothermophilus*) (1).

Le USEPA estime que le d-limonène devrait être stable dans l'eau parce que sa structure ne contient pas de fonction chimique hydrolysable et que le cycle de type cyclohexène qui la caractérise est connu pour être résistant à l'hydrolyse (87). Callahan et Green considèrent néanmoins que le d-limonène est biodégradable mais il faut que ses effluents fassent l'objet d'un traitement biologique par boues activées (8).

12.2 Effets écologiques

Le d-limonène est pratiquement non toxique lorsqu'il est administré de manière subaiguë dans le régime alimentaire de la caille. Le USEPA rapporte en effet une concentration létale 50 (CL_{50}) plus élevée que 5 620 ppm de d-limonène chez cet oiseau. Le d-limonène est légèrement toxique lorsqu'il est administré de manière aiguë à la truite arc-en-ciel : le USEPA rapporte une CL_{50} de 80 ppm de d-limonène chez ce poisson. Le d-limonène est qualifié « légèrement toxique » par le USEPA de manière aiguë chez la daphnie : cet organisme rapporte une CL_{50} égale à 39 ppm de d-limonène chez ce petit crustacé (87).

Callahan et Green rapportent les résultats d'une autre étude de toxicité aiguë aquatique effectuée par le USEPA. Cette étude rapporte une CL_{50} de 782 $\mu\text{g/L}$ de d-limonène chez le vairon et la daphnie mais pas d'effet significatif tel que le retard de croissance chez une espèce d'algue (8).

Von Burg résume diverses études concernant la toxicité environnementale du limonène. Notons que cet auteur ne différencie pas les deux isomères optiques du terpène en question dans la présentation des études recensées. À titre d'exemple, il note que le limonène n'a eu aucun effet sur la croissance, l'alimentation et le changement en chrysalide de la larve de chenille lors d'une administration à raison de 0,1 % dans l'alimentation. Par contre, une concentration deux fois plus élevée a inhibé le passage de la larve en chrysalide. Von Burg affirme également que le d-limonène, en concentration relativement faible, inhibe la germination des tubercules et retarde la croissance des champignons de la pomme de terre (93).

13.0 Réglementation

13.1 Milieu de travail

13.1.1 Norme d'exposition professionnelle établie

À notre connaissance, la Suède est le seul pays ayant promulgué une norme d'exposition en milieu de travail pour le d-limonène. Ce pays scandinave fixe la concentration moyenne admissible de d-limonène pour une journée de travail à 150 mg/m³ et à 300 mg/m³ sur 15 minutes (84). Par ailleurs l'agence suédoise de contrôle des substances chimiques (« Swedish National Chemicals Inspectorate ») considère le d-limonène comme une substance allergène (76).

13.1.2 Recommandations de limites d'exposition professionnelle

L'AIHA recommande de limiter l'exposition au d-limonène à une concentration moyenne pondérée sur 8 heures de travail de 166 mg/m³ (30 ppm). Cette recommandation a été dérivée à partir des doses sans effets observés (« No Observed Effects Levels » = NOEL) établis pour les effets hépatiques chroniques (cytomégalie et présence de cellules possédant un nombre anormal de noyaux) observés chez la souris mâle et la diminution de la survie observée chez la rate dans l'étude du US National Toxicology Program (2; 72).

Missick propose une valeur limite pondérée sur 8 heures de travail de 556 mg/m³ (100 ppm) de d-limonène en raison du fait qu'elle concorde avec la recommandation de NIOSH et de l'Occupational Safety and Health Administration (OSHA) aux États-Unis pour la térébenthine, un autre terpène (66).

13.1.3 Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT)

Le d-limonène est un « produit contrôlé » en vertu du Règlement sur les produits contrôlés (36). Le Service du répertoire toxicologique de la Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec (CSST) a assigné au d-limonène la classification B3 (liquide combustible) et D2B (irritant des yeux et de la peau) du SIMDUT (34).

Le Règlement sur les produits contrôlés exige que la fiche signalétique de toute préparation commerciale contenant plus de un pour-cent de d-limonène fasse mention de la présence de cette substance (34).

13.1.4 Règlement sur les établissements industriels et commerciaux

Les articles suivants du Règlement sur les établissements industriels et commerciaux peuvent s'appliquer aux solvants en général (37) : 9.3.4, 9.4.3, 10.1.1, 10.1.3, 10.1.5, 10.2.1, 10.2.2. L'article 10.1.3 du Règlement stipule notamment que les liquides combustibles doivent être entreposés et manipulés conformément à la norme

« Flammable and Combustible Liquids Code NFPA 30 - 1969 ». Les règles de l'art de l'hygiène industrielle exigent cependant de se conformer à la dernière version de cette norme (69).

13.2 Environnement

13.2.1 Canada

13.2.1.1 Liste intérieure des substances (LIS)

Le d-limonène fait partie de la LIS (26). La LIS a été créée pour répondre à l'une des exigences de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (LCPE). Les substances qui font partie de la LIS comprennent celles qui, entre le 1^{er} janvier 1984 et le 31 décembre 1986, ont été fabriquées ou importées au Canada à raison d'au moins 100 kg par année ou qui servaient à des fins de fabrication commerciale au Canada. Les substances qui n'apparaissent pas sur la LIS sont considérées « nouvelles » au Canada et doivent en conséquence être déclarées en vertu de la LCPE (Règlement concernant la déclaration des substances nouvelles ; Règlement sur les renseignements concernant les substances nouvelles).

13.2.1.2 Règlement sur le transport des matières dangereuses (TMD)

Le TMD ne réglemente spécifiquement que le dipentène (NIP : 2052), c'est-à-dire le mélange racémique du limonène. Le dipentène est classé parmi les « liquides inflammables (non-polaires / non-miscibles à l'eau) » par Transport Canada (CANUTEC) parce que son point d'éclair est inférieur à 60,5 °C. La même classification s'applique pour les « hydrocarbures terpéniques, n.s.a. » (NIP : 2319), catégorie sous laquelle certains classent le d-limonène (9).

13.2.1.3 Substances d'intérêt prioritaire

La LCPE exige que les ministres fédéraux de l'Environnement et de la Santé établissent une liste de substances dont la toxicité doit être évaluée prioritairement conformément à la Loi. Le d-limonène ne figure pas sur la première ni la deuxième liste des substances d'intérêt prioritaire qui comprennent au total 69 substances ou familles de substances (15). Il n'apparaît pas non plus dans la liste de plus de 600 substances toxiques considérées par Santé Canada et Environnement Canada pour choisir les substances de la deuxième liste des substances d'intérêt prioritaire (60).

13.2.2 Québec

13.2.2.1 Règlement sur la qualité de l'atmosphère

Le d-limonène n'est pas un « solvant organique photochimiquement réactif » en vertu de la définition restrictive qu'en donne le Règlement sur la qualité de l'atmosphère (38). En conséquence l'article 12c de ce règlement portant sur les émissions de composés

organiques s'applique à savoir qu'il est légalement possible d'émettre dans l'atmosphère plus de 1 400 kilogrammes par jour ou 200 kilogrammes par heure de d-limonène dans le cas où ce solvant n'est pas soumis à un procédé de cuisson ou n'entre pas en contact avec une flamme. Le projet de modification de ce règlement n'a toujours pas été adopté (39).

13.2.2.2 Règlement sur les matières dangereuses

Le nouveau Règlement (québécois) sur les matières dangereuses indique qu'une substance est considérée comme « matière toxique » si elle est toxique en vertu du Règlement (canadien) sur les produits contrôlés (SIMDUT) (36; 40). Le Ministère de l'environnement et de la faune (MEF) se réfère au Service du répertoire toxicologique de la CSST pour la classification SIMDUT (St-Laurent, S., conversation téléphonique, 19 juin 1997). Le d-limonène étant classé B3 et D2B par la CSST (voir plus haut), il doit être considéré comme « matière toxique » en vertu de l'article 3 du Règlement sur les matières dangereuses. Il va sans dire que le d-limonène contaminé doit être également considéré comme une matière toxique. Pensons par exemple aux boues résiduelles d'une opération de dégraissage métallique.

13.2.3 *Communauté urbaine de Montréal (CUM)*

13.2.3.1 Règlement relatif à l'assainissement de l'air (Règlement 90)

Le d-limonène utilisé dans certaines activités commerciales et industrielles telles que l'application de substances organiques au pistolet et le dégraissage de surfaces métalliques, est assujéti à l'article 6 du Règlement 90 (18). Cette disposition du Règlement impose une réduction de l'émission de 90 % ou une émission maximale de 5 kg/heure par usine.

13.2.3.2 Règlement relatif aux rejets des eaux usées dans les réseaux d'égout et les cours d'eau (Règlement 87)

L'article 7, alinéa 1 du Règlement 87 interdit le rejet de substances inflammables dans un réseau d'égout ou dans un cours d'eau (19). Le d-limonène est considéré comme une substance combustible mais non inflammable en vertu du SIMDUT. Il semble toutefois que le Service de l'environnement de la CUM considérerait que le d-limonène est couvert par cet article « dans l'esprit du Règlement » (Bourassa, Y., conversation téléphonique, 16 juin 1997). En conséquence, selon cette interprétation, il serait interdit de rejeter du d-limonène dans un réseau d'égout ou dans un cours d'eau sur le territoire de la CUM.

L'article 11, alinéa 5 du Règlement 87 stipule qu'il est interdit de rejeter dans un égout pluvial un « liquide ou une substance dont la demande biochimique en oxygène 5 jours (BOD_5) est supérieure à 30 milligrammes par litre » (19). Or on rapporte que la BOD_5 des terpènes incluant le d-limonène est exceptionnellement élevée (32). En conséquence cet article s'appliquerait au d-limonène.

14.0 Prévention

14.1 Premiers secours

Le traitement pour une intoxication aiguë au d-limonène est de nature générale. En effet la base de données POISINDEX (Micromedex Inc., Denver, CO) utilisée par le Centre antipoison du Québec réfère à un traitement général de support pour les irritants lorsqu'on l'interroge pour une intoxication au d-limonène (Blais, R., M.D., conversation téléphonique, 27 février 1998). L'urgentiste ne dispose donc pas de protocole de traitement d'intoxication spécifique au d-limonène.

14.1.1 Projection cutanée

Toute projection cutanée exige le déshabillage et l'enlèvement rapide du d-limonène à l'aide d'un absorbant par essuyage. Un lavage léger et complet de la partie contaminée avec de l'eau et un savon non abrasif est indiqué. La consultation médicale sera nécessaire si l'irritation persiste (10).

14.1.2 Projection oculaire

La projection oculaire de d-limonène exige l'irrigation immédiate de l'œil contaminé uniquement avec de l'eau tiède en abondance pendant vingt minutes en maintenant la paupière ouverte. Il faut prendre soin de ne pas faire ruisseler l'eau contaminée dans l'œil non touché. Si l'irritation persiste, il faut consulter un médecin immédiatement (10).

14.1.3 Inhalation

Lors d'une intoxication par inhalation de vapeurs ou de brouillards de d-limonène, il faut d'abord enlever la source de contamination et amener la victime à l'air frais. La consultation médicale immédiate est indiquée (10).

14.1.4 Ingestion

Lorsqu'une personne a ingéré du d-limonène en quantité importante, le CCHST recommande d'abord de rincer complètement la bouche de la victime avec de l'eau. Il ne faut pas provoquer le vomissement. La victime devrait boire entre 240 et 300 ml d'eau. S'il y a vomissement spontané, il faut rincer la bouche et recommencer la prise d'eau. La consultation médicale immédiate est recommandée (10).

14.2 Classification et moyens de lutte contre les incendies

Le d-limonène est un liquide combustible d'après la National Fire Protection Association (NFPA). Ce n'est donc pas un solvant qui s'enflamme facilement, terme réservé aux liquides dont le point d'éclair est inférieur à 37,8 °C (69). La classification NFPA pour le d-limonène est la suivante (79) :

Health = 0 : Pas plus dangereux qu'un matériau combustible ordinaire en présence de feu;

Flammability = 2 : Doit être chauffé modérément pour qu'il y ait ignition;

Reactivity = 0 : Normalement stable.

Pour une explication détaillée du système de classification NFPA, le lecteur est référé au site Internet de l'Université du Kentucky à l'adresse W3 suivante : <http://www.chem.uky.edu/resources/nfpa.html>

Lorsque le d-limonène s'enflamme, il y a production de monoxyde et dioxyde de carbone. Le CCHST recommande l'utilisation des agents de suppression du feu suivants pour lutter contre un incendie de d-limonène : poudre chimique, mousse, jet ou brouillard d'eau (10).

14.3 Fuites accidentelles

En cas d'une fuite accidentelle de d-limonène, il faut d'abord éliminer toute source d'ignition. Le personnel affecté au nettoyage doit porter des équipements de protection personnelle (voir plus loin). Il faut également ventiler les locaux et restreindre l'accès aux lieux concernés jusqu'à ce que le nettoyage soit complété. Le CCHST recommande d'empêcher le liquide de se rendre dans les égouts, dans les cours d'eau ou les espaces confinés. Colmater ou réduire la fuite s'il est possible de le faire de façon sécuritaire. Contenir le déversement à l'aide de terre, sable ou matériau absorbant non combustible et ne réagissant pas avec le liquide. L'absorbant imbibé de liquide récupéré doit être placé dans des contenants couverts et proprement étiquetés. Rincer la surface nettoyée à l'eau (10).

14.4 Manipulation et stockage

En plus des consignes de manipulation et de stockage de tout liquide combustible énoncées dans la norme NFPA 30 (« Flammable and Combustible Liquids Code ») (69), il est particulièrement conseillé d'éviter l'exposition prolongée du d-limonène à l'air libre en prenant soin de recouvrir les contenants afin d'empêcher son auto-oxydation. Le stockage dans un endroit frais est également suggéré pour prévenir sa dégradation (52).

Un fabricant étasunien expédie son d-limonène dans des barils d'acier (3,8, 18,9 ou 208 litres) possédant un revêtement intérieur en époxy (31). Un fabricant local de d-limonène utilise des barils d'acier avec un revêtement intérieur en polyéthylène (Lapointe, G., Cedarome Canada, Brossard, conversation téléphonique, 4 mars 1998). Gustafson recommande l'utilisation de Viton^{md} (copolymère du fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène) pour les joints d'étanchéité alors que le chlorure de polyvinyle tressé de nylon^{md} (polyamide) serait le matériau de choix pour les boyaux mis en contact avec le d-limonène (43).

14.5 Équipement de protection personnelle

Johnson et Anderson ont compilé des données sur la résistance de divers matériaux utilisés pour la fabrication de vêtements de protection. Le tableau II donne les temps de claquage de divers polymères mis en contact avec le d-limonène (51).

Tableau II
Perméabilité de divers polymères pour le d-limonène (51)

| Matériaux | Temps de claquage (heure) | Température (°C) | Épaisseur des matériaux (mm) |
|---------------------------------|---------------------------|------------------|------------------------------|
| Caoutchouc butyle ¹ | > 8,00 | 23 | 20 |
| Néoprène ^{md 2} | > 1,08 | 23 | 50 |
| Caoutchouc nitrile ³ | > 20,00 | 23 | 40 |
| Alcool polyvinylique | > 8,00 | 23 | 30 |

¹ copolymère de l'isobutylène et d'isoprène

² polychloroprène

³ copolymère du butadiène et de l'acrylonitrile

On peut donc en conclure que le caoutchouc nitrile semble être le polymère de choix pour les vêtements de protection résistant au d-limonène. Gustafson recommande d'ailleurs le port de gants en caoutchouc nitrile pour la manipulation de ce solvant (43).

14.6 Recyclage

Les dégraissants à base de mélanges de d-limonène et d'hydrocarbures peuvent être recyclés par distillation sous vide. L'utilisation du vide serait nécessaire en raison de l'instabilité thermique du d-limonène à haute température, favorisant sa polymérisation. L'utilisation du vide permet d'employer une température de distillation plus faible que celle exigée à la pression normale. De plus le d-limonène aurait tendance à former des hydroperoxydes de sorte qu'il est conseillé de le récupérer sous atmosphère d'azote afin de diminuer le risque de déflagration (8).

Par ailleurs les dégraissants à base de d-limonène émulsionné dans l'eau et souillés d'huile et de graisse minérales ne sont pas recyclables. En effet il est possible de séparer les hydrocarbures du d-limonène, les hydrocarbures de l'eau ou le d-limonène de l'eau mais il est impossible de séparer le mélange des trois à un coût raisonnable. Le d-limonène de ces nettoyants dissout littéralement les hydrocarbures de sorte que cette salissure ne peut être écrémée. La filtration est également impraticable en raison de la similitude chimique du d-limonène et des huiles et graisses minérales (32). Gustafson semble affirmer le contraire en suggérant l'utilisation de filtres à cartouche pour éliminer les huiles et graisses et ainsi prolonger l'efficacité de nettoyage du d-limonène (43).

Deux entreprises locales de recyclage de solvants ont affirmé ne pas recycler actuellement de d-limonène parce qu'elles n'auraient pas eu de demande à cet effet (M. Lemire, Solu-Rec, Waterloo, 98/02/23; R. Mainville, Anachemia, Ville St-Pierre,

98/02/24). Une de ces entreprises a laissé entendre qu'elle favoriserait plutôt la réutilisation du d-limonène souillé comme combustible dans les cimenteries étasuniennes.

14.7 Échantillonnage et analyse du d-limonène dans l'air des lieux de travail

OSHA possède une méthode d'échantillonnage et d'analyse partiellement validée pour le limonène. L'échantillonnage se fait sur charbon actif à un débit de 0,2 L/min. pour un volume total de 10 L. Le disulfure de carbone est utilisé pour la désorption. La chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme est employée pour l'analyse (85). Cette méthode ne différencie pas les composés énantiomorphes.

Karlbert et Lindell rapportent qu'il existe une méthode suédoise d'échantillonnage des terpènes à l'aide de dosimètres passifs (54).

14.8 Surveillance biologique

La surveillance biologique de l'exposition aux monoterpènes comme le d-limonène pourrait se faire par leur dosage dans le sang le matin suivant le quart de travail avant le prochain quart ou après la fin de semaine de préférence à la fin du quart de travail (28). Il n'existe cependant pas de valeur de référence.

14.9 Surveillance médicale

L'Institut de recherche et de sécurité (INRS) de France recommande à l'examen clinique d'embauche et aux visites périodiques de rechercher les « signes d'irritation cutanée, oculaire ou respiratoire et des signes d'atteinte neurologique centrale tels que céphalées, asthénie, somnolence, troubles de la mémoire ou de concentration » (14). Les tests épicutanés ne sont pas recommandés de façon préventive (3).

15.0 Discussion

15.1 Aspect technique

Le d-limonène provient d'une source renouvelable, les pelures d'agrumes. Il est utilisé depuis longtemps comme arôme et comme flaveur. Son emploi comme solvant industriel a connu un développement important suite à l'adoption du Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone en 1987. C'est un nettoyant et un dégraissant efficace surtout employé en remplacement des solvants halogénés tels que le CFC-113 et le 1,1,1-trichloroéthane. L'utilisation du d-limonène exige cependant un changement des procédés de production et des méthodes de travail en raison des ses caractéristiques physico-chimiques différentes des solvants halogénés qu'il remplace.

Le d-limonène est souvent employé en émulsion dans l'eau pour faciliter le rinçage ou en mélange avec d'autres solvants pour améliorer ses propriétés nettoyantes et diminuer les coûts. Les nettoyants à base de d-limonène ont parfois tendance à laisser un résidu visqueux sur les pièces de sorte que l'étape de rinçage est parfois incontournable. Le d-limonène a une tension de vapeur beaucoup plus faible que les solvants traditionnels employés dans le nettoyage et le dégraissage. Il faut donc également introduire une étape de séchage dans le procédé de production (50).

Dans les entreprises qui employaient auparavant des solvants halogénés, l'utilisation du d-limonène a introduit un nouveau danger, celui des incendies. En conséquence l'emploi du d-limonène peut impliquer des coûts importants d'achat d'équipement et de gestion du risque des incendies. Ces coûts sont contrebalancés par l'augmentation graduelle du prix des solvants halogénés et du coût de leur gestion, réduisant d'autant plus la période d'amortissement financier relative à l'achat des nouveaux équipements (6).

Le d-limonène n'est pas facilement recyclable; cela dépend de la nature de la salissure à enlever. Il pourrait cependant être réutilisé comme combustible dans les cimenteries.

La stabilité des préparations à base de d-limonène peut également causer problème en raison de sa propension à l'auto-oxydation, particulièrement lorsqu'exposées à l'air libre et à la chaleur, rendant le produit moins efficace (56). L'ajout d'un antioxydant prévient l'auto-oxydation pour un certain temps. Le stockage au frais, dans des récipients fermés hermétiquement, en l'absence d'air et à la noirceur est recommandé (56).

Le d-limonène ne serait pas facilement biodégradable selon le USEPA (87). Il peut néanmoins être dégradé si les effluents qui en contiennent font l'objet d'un traitement biologique par boues activées (8). Le d-limonène est un COV photochimiquement réactif. Cependant les niveaux d'émission dans l'air atmosphérique devraient être peu élevés en raison de sa faible tension de vapeur (43).

15.2 Hygiène et toxicologie industrielles

À faible dose le d-limonène est non toxique chez l'humain. Il est en effet classé dans la catégorie GRAS (« Generally Recognized as Safe » = généralement considéré sans danger) par l'administration étasunienne des aliments et drogues (91; 92). L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et l'Organisation mondiale de la santé (OMS) recommandent une dose journalière acceptable maximum de 1,5 mg/kg de poids corporel pour le d-limonène (30).

En milieu de travail les niveaux d'exposition au d-limonène peuvent être très élevés sur de courtes périodes particulièrement lors du récurage manuel de pièces métalliques dans des bacs de trempage ou à l'occasion de travaux effectués en espace clos (13; 58).

Chez l'humain le d-limonène est absorbé rapidement par voie pulmonaire et métabolisé également rapidement (29). Le d-limonène passe à travers la peau humaine mais

beaucoup plus lentement que par la voie pulmonaire (27). Le d-limonène a été testé avec succès comme agent de promotion de la pénétration transcutanée de médicaments lipophiles (74). Il pourrait donc favoriser la pénétration percutanée de solvants utilisés concurremment en milieu de travail mais cela n'a pas été vérifié.

La toxicité aiguë du d-limonène est faible chez le rat et la souris par voie orale ainsi que par voie cutanée chez le lapin. Elle est également faible par voie intrapéritonéale chez la souris et le rat. Par contre le d-limonène est modérément toxique par voie intraveineuse chez le rat (54).

Le contact direct et prolongé (2 heures) du d-limonène sur la peau provoque chez l'humain des démangeaisons et de l'enflure érythémateuse, se transformant par la suite en purpura sévère persistant pendant plusieurs semaines (27).

Le d-limonène pur n'est pas allergène. Par contre le d-limonène exposé à l'air libre s'oxyde et provoque l'allergie. Les produits d'auto-oxydation du d-limonène sont responsables du phénomène. Il n'y a cependant pas de sensibilisation croisée entre les produits d'auto-oxydation et le d-limonène lui-même (55). Chang et coll. suggèrent aux dermatologues d'inclure le d-limonène oxydé dans la batterie de tests épicutanés pour le dépistage de l'agent causal chez les patients atteints d'eczéma aux mains (11).

Des volontaires exposés pendant deux heures à des concentrations atmosphériques de d-limonène allant jusqu'à 450 mg/m^3 n'ont pas souffert d'irritation des voies respiratoires ni de symptômes d'atteinte du système nerveux central (29).

Suite à une revue exhaustive de la littérature, Karlberg et Lindell concluent que le foie est l'organe cible principal chez l'animal sauf chez le rat mâle où le rein est l'organe cible. L'AIHA base d'ailleurs sa recommandation de valeur limite d'exposition professionnelle (166 mg/m^3 , 8 h) sur un NOEL de 250 mg/kg pour des effets hépatiques chez la souris observés dans une étude de toxicité chronique du NTP (2).

Le d-limonène n'est pas mutagène (98). C'est un cancérogène chez le rat mâle par un mécanisme épigénétique de toxicité qui ne s'applique pas à l'humain.

Le d-limonène n'est pas tératogène ni foetotoxique chez la rate, la souris et la lapine (54).

Du point de vue de la santé et de la sécurité du travail, les trois principaux aspects suivants sont à surveiller dans les entreprises qui utilisent le d-limonène : le contact cutané, le risque d'incendie et la maîtrise de l'exposition aérienne.

Afin de prévenir l'irritation grave de la peau et la sensibilisation, il est impérieux que les travailleurs utilisent les moyens de protection personnelle appropriés, notamment des gants en caoutchouc nitrile ou au moins ceux en caoutchouc butyle ou en alcool polyvinylique (51).

Pour prévenir les incendies, le d-limonène doit être utilisé dans des équipements conçus pour les solvants combustibles particulièrement lorsque des brouillards sont générés par projection de nettoyants contenant ce terpène. Ce type d'installations doit être conforme à la Norme sur la pulvérisation de matières inflammables et combustibles (NFPA 33) (68). Certains appareils mettent en œuvre le d-limonène sous atmosphère inerte (66). L'utilisation d'un gaz inerte a le double avantage de prévenir les incendies et l'auto-oxydation du d-limonène.

Pour prévenir les niveaux de d-limonène importants dans la zone respiratoire des travailleurs, il est essentiel d'assurer une ventilation générale et locale adéquate, particulièrement lorsque des travailleurs sont amenés à travailler manuellement au dessus d'un bac contenant du d-limonène. À cet effet, M. Grady Russell, hygiéniste industriel, rend disponible dans Internet un formulaire de calcul en temps réel du taux de ventilation nécessaire pour maintenir la concentration d'une substance à un niveau prédéterminé (<http://www.mindspring.com/~gradyr/ih/ventilation.html>). Ce petit programme informatique permet à l'utilisateur de se donner rapidement une idée grossière du niveau de ventilation requis dans une situation particulière.

Mentionnons enfin que l'odeur du d-limonène est une question controversée : elle peut être agréable en très faible quantité mais repoussante à forte concentration. L'installation d'un système de ventilation pour évacuer les vapeurs de d-limonène à la source semble avoir réglé ce problème dans les laboratoires de pathologie qui ont substitué le d-limonène au xylène (61).

16.0 Axes potentiels de recherche

La présence de produits d'auto-oxydation dans le d-limonène favorise le développement d'allergies. Cela milite en faveur d'une recherche poussée sur l'influence de ces produits de dégradation sur la toxicité générale de ce terpène. Il serait même utile d'élaborer des méthodes d'échantillonnage et d'analyse de ces produits d'oxydation dans l'air des locaux de travail (54).

On sait que le d-limonène a été utilisé pour favoriser la pénétration transcutanée de médicaments lipophiles. Il serait intéressant d'examiner la possibilité pour ce solvant de favoriser la pénétration de solvants utilisés concurremment en milieu de travail dans des mélanges commerciaux de dégraissants par exemple.

Karlberg et coll. ont démontré l'importance de la présence d'antioxydants pour prévenir la dégradation du d-limonène. Un seul antioxydant a été évalué : le BHT. On sait par ailleurs que d'autres antioxydants sont utilisés par certains fabricants pour préserver le d-limonène, le tocophérol par exemple (Acros Organics, Fairlawn, NJ). Une étude comparative de divers antioxydants pourrait être menée afin de déterminer la substance la plus susceptible de prévenir la formation des produits de dégradation allergisants.

Karlberg et Lindell suggèrent d'étudier la toxicité hépatique du d-limonène par la voie respiratoire car leur revue de la littérature aurait démontré certains effets sur cet organe

par d'autres voies. Ces auteurs suggèrent également d'effectuer des études par inhalation sur la reprotoxicité du d-limonène chez l'animal (54).

Des commentaires contradictoires sont véhiculés concernant l'odeur du d-limonène en milieu de travail : certains travailleurs aiment sa senteur alors que celle-ci répugne à d'autres. Le seuil olfactif ne semble pas établi clairement. Une étude systématique pourrait être menée auprès de volontaires pour déterminer si l'intensité et la qualité de l'odeur dépendent du niveau d'impureté dans le d-limonène et varient de façon notable selon les individus et selon la durée de l'exposition.

17.0 Remerciement

Les auteurs remercient le D^r Jules Brodeur, professeur émérite au Département de médecine du travail et d'hygiène du milieu de l'Université de Montréal pour sa relecture critique de la partie toxicologique de cette monographie.

18.0 Bibliographie

- [1] AccuReg Inc. (1997) **d-Limonene - Detailed Safety, Toxicology, Biodegradation & Regulation Report**. Florida Chemical Company, Inc. (<http://www.floridachemical.com/datasheets/dlimone.html>), Winter Haven, FL
 - [2] AIHA (1993) **Workplace Environmental Exposure Level Guides: d-Limonene**. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, VA
 - [3] Andlauer, P. (1975) **L'exercice de la médecine du travail**. Flammarion Médecine-Sciences, Paris. p. 627.
 - [4] Barton, A.F.M. (1991) **CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters**. CRC Press, Boca Raton, FL
 - [5] Bégin, D. (1995) Utilisation des solvants et exposition professionnelle au Québec. **Travail et Santé** 11(2):13-15
 - [6] Brown, L.M.; Springer, J.; Bower, M. (1992) Chemical substitution for 1,1,1-trichloroethane and methanol in an industrial cleaning operation. **Journal of Hazardous Materials** 29(2):179-188
 - [7] Bruun Rasmussen, B.; Norring Hjort, K.; Mellerup, I.; Sether, G.; Christense (1992) Vegetable oils instead of xylene in tissue processing. **Acta Pathologica Microbiologica et Immunologica Scandinavica** 100(9):827-831
 - [8] Callahan, M.S.; Green, B. (1995) **Hazardous Solvent Source Reduction**. McGraw-Hill, New York
 - [9] CANUTEC (1996) **Guide Nord-Américain des mesures d'urgence**. Transport Canada (http://www.tc.gc.ca/canutec/french/guide/toc/toc_f.htm), Ottawa
 - [10] CCOHS (1997) **CCINFO CD-ROM No. 97-3 CHEMINFO : d-Limonene**. Canadian Centre for Occupational Health and Safety, Hamilton
 - [11] Chang, Y.C.; Karlberg, A.T.; Maiback, H.I. (1997) Allergic contact dermatitis from oxidized *d*-limonene. **Contact Dermatitis** 37(6):308-309
 - [12] CHEMinfo Services Inc. (1997) **Dichloromethane (DCM) Uses in Canada: Review of Control Options and Regulatory Requirements**. Environment Canada, Environmental Protection Branch, Commercial Chemicals Division, North Vancouver, BC
-

- [13] Clark, N.; Monioudis, H.; Goldberg, M.; Jones, W. (1997) **An Assessment of Metal Maintenance Workers' Solvent Exposures**. The Center to Protect Workers' Rights, Washington, DC
- [14] Clavel, T.; Falcy, M.; Hesbert, A.; Jargot, D.; Protois, J.C.; Reynier, M.; Schneider, O. (1994) Dipentène - Fiche toxicologique No. 227. **Cahiers de notes documentaires** (155, 2e trimestre):265-268
- [15] Conover, S.A.M.; présidente (1995) **Rapport de la Commission consultative sur la deuxième liste des substances d'intérêt prioritaire dans le cadre de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (LCPE)**. Environnement Canada, Hull
- [16] CRIQ (1997) **Répertoire des produits disponibles au Québec**. Centre de recherche industrielle du Québec, Sainte-Foy
- [17] Crowell, P.L.; Gould, M.N. (1994) Chemoprevention and Therapy of Cancer by d-Limonene. **Critical Review in Oncogenesis** 5(1):1-22
- [18] CUM (1987) **Règlement relatif à l'assainissement de l'air et remplaçant les règlements 44 et 44-1 de la Communauté (Règlement 90)**. Communauté urbaine de Montréal, Montréal
- [19] CUM (1988) **Règlement relatif aux rejets des eaux usées dans les réseaux d'égout et des cours d'eau (Règlement 87)**. Communauté urbaine de Montréal, Montréal
- [20] Devos, M.; Patte, F.; Rouault, J.; Laffort, P.; Van Gemert, L.J. (1990) **Standardized Human Olfactory Thresholds**. IRL Press at Oxford University Press, Oxford. p. 165.
- [21] Duval, C.; Duval, R. (1978) **Dictionnaire de la chimie et de ses applications**. Technique et documentation, Paris
- [22] ECDIN (1997) **Environmental Chemicals Data and Information Network**. Commission of European Communities, Joint Research Centre, Environmental Research Programme, Ispra Establishment (<http://ulisse.etoit.eudra.org/Ecdin/Ecdin.html>), Ispra, Italia
- [23] Ellis, W.E. (1986) **Solvents**. Ed. D. Brezinski; T.J. Miranda, Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia
- [24] Energy Pathways Inc. (1994) **L'élimination progressive du méthylchloroforme au Canada: Les étapes à entreprendre afin de minimiser les difficultés de transition**. Environnement Canada; Division de l'évaluation des produits chimiques commerciaux; Programme de protection de la couche d'ozone, Ottawa
- [25] Energy Pathways Inc.; H.W. Quinn Associates (1993) **Reference Document: VOC Emissions from Solvent Degreasing**. Environment Canada; Chemical User Industries Section; Chemical Industries Division; Industrial Sectors Branch; Environmental Protection Service, Hull
- [26] Environnement Canada (1992) **Liste intérieure des substances**. Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (Disque optique compact A2 (92-4)), Hamilton
- [27] Falk, A.; Fischer, T.; Hagberg, M. (1991) Purpuric rash caused by dermal exposure to d-limonene. **Contact Dermatitis** 25(3):198-199
- [28] Falk-Filipsson, A. (1995) Toxicokinetics and acute effects of inhalation exposure to monoterpenes in man. **Arbete och Hälsa** (3):1-56
-

- [29] Falk-Filipsson, A.; Löf, A.; Hagberg, M.; Wigaeus Hjelm, E.; Wang, Z. (1993) d-Limonene Exposure to Humans by Inhalation: Uptake, Distribution, Elimination, and Effects on the Pulmonary Function. **Journal of Toxicology and Environmental Health** **38**(1):77-88
- [30] FAO/WHO (1993) Limonene. **WHO Food Additives Series** **30**:35-79
- [31] FCC (1997) **d-Limonene - Data Sheet - Safety Sheet**. Florida Chemical Company, Inc. (<http://www.floricachemical.com>), Winter Haven, FL
- [32] FDEP (1995) **Fact Sheet No. 6 : Terpene Cleaners**. Florida Department of Environmental Protection, Pollution Prevention Program (<http://www.dep.state.fl.us/waste/programs/p2/28.htm>), Tallahassee, FL
- [33] Gérin, M.; Bégin, D.; Goupil, J.; Garneau, R.; Sacks, S. (1995) **Substitution des solvants en milieu de travail : élaboration d'un outil pour l'intervention**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (rapport no. R-098), Montréal
- [34] Giroux, D.; Malo, S. (1997) **SIMDUT - Classification de certaines substances chimiques**. Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec, Service du répertoire toxicologique (Document No. : RT-12), Montréal
- [35] Gojo (1997) **Gojo Natural Orange Lotion Hand Cleaner with Pumice (Stock No. 0955CN)**. Gojo Industries, Inc., Akron, OH
- [36] Gouvernement du Canada (1988) Règlement sur les produits contrôlés (DORS/88-66). **Gazette du Canada Partie II** **122**(2):551-589
- [37] Gouvernement du Québec (1983) **Règlement sur les établissements industriels et commerciaux (R.R.Q., c. S-2.1, r. 9)**. Éditeur officiel, Québec
- [38] Gouvernement du Québec (1993) **Règlement sur la qualité de l'atmosphère (c. Q-2, r.20)**. Éditeur officiel, Québec
- [39] Gouvernement du Québec (1995) **Projet de règlement modifiant le règlement sur la qualité de l'atmosphère (R.20). Version technique finale**. Direction de la coordination réglementaire, Direction générale des politiques; Ministère de l'Environnement et de la Faune, Sainte-Foy
- [40] Gouvernement du Québec (1997) Règlement sur les matières dangereuses et modifiant diverses dispositions réglementaires. **Gazette officielle du Québec** **129**(45):6681-6714
- [41] Greene, S.; Dixon, B.; Kuo, Y.S.; Hagner, L.; Pickering, R.; Makovitch, T.; Riza, F.; Szymanowski, R.; Tashjian, G.; Wenger, G.; Andersen, S.O. (1991) **Aqueous and Semi-Aqueous Alternatives for CFC-113 and Methyl Chloroform Cleaning of Printed Circuit Board Assemblies**. United States Environmental Protection Agency (EPA/400/1-91/016), Washington, DC
- [42] Groshart, E.; Bohnert, G.; Carpenter, C.; Evanoff, S.; Golden, J.; Hollingsworth, G.; Holm, S.; Oborny, M.; Riza, F.; Stephenson, R.; Andersen, S.O. (1991) **Alternatives for CFC-113 and Methyl Chloroform in Metal Cleaning**. United States Environmental Protection Agency (EPA/400/1-91/019), Washington, DC
- [43] Gustafson, R. (1998) One Fruity Formula. **Parts Cleaning** **2**(3):18-19
- [44] Hard, G.C.; Whysner, J. (1994) Risk Assessment of d-Limonene: An Example of Male Rat-Specific Renal Tumorigens. **Critical Reviews in Toxicology** **24**(3):231-254
- [45] Harihara Iyer, C.R. (1973) *Substances inflammables*. In: **Encyclopédie de médecine, d'hygiène et de sécurité du travail - Volume 1**, pp. 857-860. Bureau international du travail, Genève
-

- [46] Holck, A.R.; Estep, J.E.; Hemeyer, R.D. (1991) Teratogenicity of d-limonene to *Xenopus* embryos. **Journal of the American College of Toxicology** 10:624
- [47] Huntsman (1995) **JEFFSOL™ Carbonates Comparative Solvents Data**. Huntsman Corporation, Houston, TX
- [48] IARC (1993) *d-Limonene*. In: **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 56**, pp. 135-162. International Agency for Research on Cancer, Lyon
- [49] ICOLP (1993) **Eliminating CFC-113 and Methyl Chloroform in Aircraft Maintenance Procedures**. Industry Cooperative for Ozone Layer Protection; United States Environmental Protection Agency (EPA-430-B-93-006), Washington, DC
- [50] IRTA (1994) **Alternatives to Chlorinated Solvents in Cleaning Applications**. Institute for Research and Technical Assistance, Santa Monica, CA
- [51] Johnson, J.S.; Anderson, K.J. (1990) **Chemical Protective Clothing - Volume 2 : Product and Performance Information**. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, Virginia
- [52] Karlberg, A.T.; Boman, A.; Melin, B. (1991) Animal experiments on the Allergenicity of d-limonene - The citrus solvent. **Annals of Occupational Hygiene** 35(4):419-426
- [53] Karlberg, A.T.; Dooms-Goossens, A. (1997) Contact allergy to oxidized *d*-limonene among dermatitis patients. **Contact Dermatitis** 36(4):201-206
- [54] Karlberg, A.T.; Lindell, B. (1993) Limonene. **Arbete Och Hälsa** (35):207-246
- [55] Karlberg, A.T.; Magnusson, K.; Nilsson, U. (1992) Air oxidation of d-limonene (the citrus solvent) creates potent allergens. **Contact Dermatitis** 26(5):332-340
- [56] Karlberg, A.T.; Magnusson, K.; Nilsson, U. (1994) Influence of an Anti-Oxidant on the Formation of Allergenic Compounds During Auto-Oxidation of d-Limonene. **Annals of Occupational Hygiene** 38(2):199-207
- [57] Karlberg, A.T.; Shao, L.P.; Nilsson, U.; Gafvert, E.; Nilsson, J.L.G. (1994) Hydroperoxides in oxidized d-limonene identified as potent contact allergens. **Archives of Dermatological Research** 286(2):97-103
- [58] Kiefer, M.; Bresler, F.; Salisbury, S. (1993) **NIOSH Health Hazard Evaluation Report HETA 92-0101-2341 Robins Air Force Base, Warner Robins (Georgia)**. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati
- [59] Kiefer, M.; Bresler, F.; Salisbury, S.; Pendergrass, S. (1994) Investigation of d-Limonene Use During Aircraft Maintenance Degreasing Operations. **Applied Occupational and Environmental Hygiene** 9(5):303-311
- [60] Koniecki, D.; Newhook, R.; Long, G.; Conilh de Beyssac, B.; Socha, A. (1997) Screening Candidate Substances for the Second Priority Substances List Under the Canadian Environmental Protection Act. **Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews Part C of Journal of Environmental Science and Health** C15(1):41-59
- [61] Langman, J.M. (1995) d-Limonene: Is It A Safe, Effective Alternative to Xylene? **Journal of Histotechnology** 18(2):131-137
- [62] Lea, C. (1991) *The Replacement of CFC-113 in the Electronics Assembly Sector (Document No.16)*. In: **United Nations Environment Programme Workshop on the Implementation of the Montreal Protocol for the Protection of the Ozone Layer**,
-

Heliopolis/Cairo-Egypt, 9-12 December 1991, United Nations Environment Programme, Industry and Environment Programme Activity Centre, Paris

[63] Liroy, P.J.; Wallace, L.; Pellizzari, E. (1991) Indoor/Outdoor, and Personal Monitor and Breath Analysis Relationships for Selected Volatile Organic Compounds Measured at Three Homes During New Jersey TEAM. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology** 1(1):45-61

[64] Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. (1993) **Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals**. Lewis Publishers, Boca Raton, FL

[65] Meier, G.J. (1993) *Non-Aqueous Cleaning Solvent Substitution*. In: **National Technology Transfer Conference and Exposition (4th)**, Anaheim, CA, 7-9 December 1993, pp. 223-231. United States Department of Energy, Washington, DC

[66] Missick, P. (1993) **Health and Safety Impacts of Citrus-Based Terpenes in Printed Circuit Board Cleaning (Technical Report No. 6)**. Toxics Use Reduction Institute; University of Massachusetts, Lowell

[67] NCMS (1997) **SOLV-DB**. National Center for Manufacturing Sciences (<http://solvdb.ncms.org/index.html>), Ann Arbor

[68] NFPA (1995) **NFPA 33 : Norme sur la pulvérisation de matières inflammables et combustibles**. National Fire Protection Association (traduction commanditée par la Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec), Quincy, MA

[69] NFPA (1996) **Flammable and Combustible Liquids Code - NFPA 30**. National Fire Protection Association, Quincy, MA

[70] Nilsson, U.; Bergh, M.; Shao, L.P.; Karlberg, A.T. (1996) Analysis of Contact Allergenic Compounds in Oxidized d-Limonene. **Chromatographia** 42(3/4):199-205

[71] NIOSH (1997) **Registry of Toxic Effects of Chemical Substances**. Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (Disque optique compact numéro C2 (97-3)), Hamilton

[72] NTP (1990) **Toxicology and Carcinogenesis Studies of d-Limonene (CAS No. 5989-27-5) in F344/N Rats and B6C3F₁ Mice (Gavage Studies)**. United States Department of Health and Human Services; Public Health Service; National Institutes of Health; National Toxicology Program, Technical Report Series No. 347, Research Triangle Park, NC

[73] OEPA (1992) **Pollution Prevention Case Studies in Ohio's Lake Erie Basin**. Ohio Environmental Protection Agency; Pollution Prevention Section; Division of Hazardous Waste Management, Columbus, OH

[74] Okabe, H.; Obata, Y.; Takayama, K.; Nagai, T. (1990) Percutaneous absorption enhancing effect and skin irritation of monocyclic monoterpenes. **Drug Design and Delivery** 6(3):229-238

[75] Olsen, E. (1991) **SUBTEC Version UK 1.0**. EnPro ApS, National Institute of Occupational Health, Danish Working Environment Service, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen

[76] Oredsson, B. (1993) **Sensitizing Substances (KEMI Report No. 3/93)**. Ed. L. Freij, The Swedish National Chemicals Inspectorate, Stockholm

[77] Petroferm (1996) **Material Safety Data Sheet : Synergy CCS**. Petroferm Inc., Fernandina Beach, FL

- [78] PNUE (1987) **Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone - Acte final**. Programme des Nations unies pour l'environnement, Nairobi
- [79] Pohanish, R.P.; Greene, S.A. (1996) **Hazardous materials handbook**. Van Nostrand Reinhold, New York, NY
- [80] Rehm, R.; Anderson, E.; Duletsky, S.; O'Brian, T.; Rollins, H. (1982) **Preliminary Analysis of Possible Substitutes for 1,1,1-Trichloroethane, Tetrachloroethene, Dichloromethane, Tetrachloromethane, Trichloroethene, and Trichlorotrifluoroethane. Draft Final Report**. Ed. V.K. Steiner, United States Environmental Protection Agency; Office of Toxics Integration; Office of Pesticides and Toxic Substances (Contract No. 68-02-3168 Task No. 54), Washington, DC
- [81] Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. (1986) **Organic Solvents - Physical Properties and Methods of Purification**. Ed. A. Weissberger, John Wiley & Sons, New York, NY
- [82] Rona (1997) **Nettoyant aux agrumes pour les mains (Rona No. 2012027)**. Rona Dismat, Service de prévention, Boucherville
- [83] Ryals, J.; Kuo, A. (1997) **d-Limonene technical grade**. AllChem Industries, Inc. (<http://www.allchem.com/specs/d'limone.html>), Gainesville, FL
- [84] SNBOHS (1994) **Occupational exposure limit values : ordinance of the Swedish National Board of Occupational Safety and Health containing provisions on occupational exposure limit values, together with general recommendations on the implementation of the provisions**. Swedish National Board of Occupational Safety and Health, Solna
- [85] Stewart, E.D. (1994) **Limonene**. United States Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration, OSHA Salt Lake Technical Center, Organic Service Branch II (<http://www.osha-slc.gov>), Salt Lake City, UT
- [86] US National Library of Medicine (1997) **Hazardous Substances Data Bank (HSDB)**. Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (Disque optique compact D2, 97-2), Hamilton
- [87] USEPA (1994) **Reregistration Eligibility Decision (RED) : Limonene**. United States Environmental Protection Agency; Prevention, Pesticides And Toxic Substances (EPA 738-R-94-034), Washington, DC
- [88] USEPA (1996) **Designing Solutions for Screen Printers - An Evaluation of Screen Reclamation Systems**. United States Environmental Protection Agency; Prevention, Pesticides, And Toxic Substances (EPA 744-F-96-010), Washington, DC
- [89] USEPA (1997) **EPA Solutions for Lithographic Printers : An Evaluation of Substitute Blanket Washes**. United States Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Design for the Environment Lithography Project (EPA 744-F-96-009), Washington, DC
- [90] USEPA (1997) **Waste Minimization Prioritization Tool - Beta Test Version 1.0 - User's Guide and System Documentation**. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response and Office of Pollution Prevention and Toxics (EPA530-R-97-019), Washington, DC
-

- [91] USFDA (1997) **Code of Federal Regulations Title 21, Section 170.30 - Eligibility for classification as generally recognized as safe (GRAS)**. United States Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Washington, DC
- [92] USFDA (1997) **Code of Federal Regulations Title 21, Volume 3, Part 182 Substances Generally Recognized as Safe, Section 182.60 Synthetic flavoring substances and adjuvants**. United States Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Washington, DC
- [93] Von Burg, R. (1995) Toxicology Update : Limonene. **Journal of Applied Toxicology** **15**(6):495-499
- [94] Wakelin, S.H.; McFadden, J.P.; Leonard, J.N.; Rycroft, R.J. (1998) Allergic contact dermatitis from d-limonene in a laboratory technician. **Contact Dermatitis** **38**(3):164-165
- [95] Wallace, L.; Nelson, W.; Ziegenfus, R.; Pellizzari, E.; Michael, L.; Whitmore, R.; Zelon, H.; Hartwell, T.; Perritt, R.; Westerdahl, D. (1991) The Los Angeles team study: personal exposures, indoor-outdoor air concentrations, and breath concentrations of 25 volatile organic compounds. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology** **1**(2):157-192
- [96] Weast, R.C.; Astle, M.J. (1982) **CRC Handbook of Chemistry and Physics. 63rd Edition**. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
- [97] Weschler, C.J.; Shields, H.C.; Rainer, D. (1990) Concentrations of Volatile Organic Compounds in a Building with Health and Comfort Complaints. **American Industrial Hygiene Association Journal** **51**(5):261-268
- [98] Whysner, J.; Williams, G.M. (1996) d-Limonene Mechanistic Data and Risk Assessment: Absolute Species-Specific Cytotoxicity, Enhanced Cell Proliferation, and Tumor Promotion. **Pharmacology and Therapeutics** **71**(1-2):127-136
- [99] Wilcox, D.P.; Hunder, D.N. (1991) Cable Cleaning Solvents: Environmental Issues and Effective Replacements. **IEEE Transactions on Power Delivery** **7**(2):1023-1026
- [100] Zatz, M.; Harbour, S. (1997) **Identifying alternative solvents to protect the ozone layer: case studies from around the world**. United Nations Environment Programme, Industry and Environment, OzonAction Programme, Paris
-

Annexe A
Propriétés physico-chimiques du d-limonène

| Propriété | Valeur | Référence |
|-------------------------------|--|--------------------------|
| Synonymes | d-limonène; | (71) |
| | R-1-méthyl-4-(1-méthyléthényl) cyclohexène; | |
| | D-(+)-limonène; | |
| | (R)-(+)-limonène; | |
| | (+)-4-isopropényl-1-méthylcyclohexène; | (21) |
| | p-mentha-1,8-diène; | |
| | Carvène; | |
| | Citrène; | |
| | Hespéridène ; | |
| | (+)-1-Méthyl-4-(1-méthyléthényl) cyclohexène | (81) |
| Numéro CAS | 5989-27-5 | (71) |
| Numéro NIP (Dipentène) | 2052 | (9) |
| Numéro RTECS | GW6360000 | (71) |
| Numéro EINECS | 227-813-5 | (22) |
| Formule moléculaire | C ₁₀ H ₁₆ | (71) |
| Masse moléculaire | 136,24 | (96) |
| État physique | liquide | (48) |
| Apparence | transparent | Répertoire toxicologique |
| Couleur | incolore | (48) |
| Odeur | semblable au citron | (72) |
| Seuil de détection olfactive | 2,5 mg/m ³ | (20) |
| | 0,005 mg/m ³ (1 ppb) | (58) |
| Densité | 0,8411 entre 4 et 20 °C | (96) |
| Poids spécifique | 0,8411 (eau = 1) | Répertoire toxicologique |
| Angle de rotation observé (α) | +125,6 ° | (96) |
| | 126,1 ° @ 20 °C | (81) |
| Point de fusion | -74,3 °C | (96) |
| | -96,9 °C | (81) |
| Point d'ébullition | 178,6 °C | (96) |
| Tension de vapeur | < 3 mm Hg @ 14 °C | (2) |
| | 2 mm Hg @ 20 °C | (83) |
| | 0,19 kPa @ 20 °C (calculé) | (54) |
| | 275,64 Pa @ 25 °C (calculé) | (64) |
| | 267,0 Pa @ 25 °C (cité) | (64) |
| | 277,0 Pa @ 25 °C (calculé) | (64) |
| | 20,0 Torr (2,67 kPa) @ 68,2 °C | (81) |

| Propriété | Valeur | Référence |
|---|--|------------------------------|
| Tension de vapeur (suite) | 200,0 Torr (26,66 kPa) @ 128,5 °C | (81) |
| Densité de vapeur | 4,7 (air = 1) | (2) |
| Concentration de vapeur saturante | 21945 mg/m ³ (3947 ppm) @ 14 °C | (2) |
| Taux d'évaporation (acétate de butyle normal = 1) | 0,17 0,25 | (75) (50) |
| Point d'éclair (pur) | 48 °C | (2; 54) |
| Limite inférieure d'inflammabilité | 0,7 % Vol. @ 150 °C | (2) |
| Limite supérieure d'inflammabilité | 6,1 % Vol. @ 150 °C | (2) |
| Température d'auto-ignition | 237 °C | (93) |
| Coefficient de partage octanol/eau (log K _{ow}) | 5,50 (estimé) 4,232 4,83 4,57 (dipentène) | (64) (93) (67) (90) |
| Solubilité dans l'eau | 13,8 mg/L @ 25 °C 13,49 mg/L @ 25 °C | (64; 93) (64) |
| Solubilité dans les autres liquides | éthanol, éther éthylique et autres solvants organiques | (54; 96) |
| Paramètre de solubilité de Hildebrand (δ) | 17,4 MPa ^{1/2} (dipentène) | (4) |
| Paramètres de solubilité De Hansen | δd : 8,0 (cal/cm ³) ^{1/2} ou 16,4 MPa ^{1/2} δp : 0,1 (cal/cm ³) ^{1/2} ou 0,2 MPa ^{1/2} δh : 0,1 (cal/cm ³) ^{1/2} ou 0,2 MPa ^{1/2} δo : 8,0 (cal/cm ³) ^{1/2} ou 16,4 MPa ^{1/2} | (47) |
| Stabilité | Stable | (2) |
| Incompatibilité | agents oxydants | (2) |
| Réactivité | réaction vive avec les agents oxydants; les métaux sont insensibles à son action | (14) |
| Polymérisation | oui : formation d'un film en présence d'air | (14) |
| Constante diélectrique | 2,375 @ 25 °C | (67; 81) |
| Rigidité diélectrique | 25 kV (ASTM D877) | (83) |
| Indice Kauri-butanol | 62,7 67 | (83) (43) |
| Coefficient de Henry | 2725 Pa.m ³ /mole (calculé) | (64) |

| Propriété | Valeur | Référence |
|---------------------------------|---|----------------------|
| Coefficient de Henry (suite) | 0,380 atm.m ³ /mole @ 25 °C (calculé) | (86) |
| Température critique | 387 °C | (75) |
| Chaleur latente de vaporisation | 11,5 kcal/mole (48,1 kJ/mole) @ 25 °C | (67; 81) |
| Chaleur de combustion | -1473,9 kcal/mole (-6166,8 kJ/mole) | (81) |
| Tension superficielle | 26,87 dyne/cm 28,53 dyne/cm (0,02853 N/m) @ 10,9 °C 27,31 dyne/cm (0,02731 N/m) @ 23,1 °C | (67) (81) (81) |
| Viscosité | 0,923 cP @ 20 °C | (67) |
| Coefficient de viscosité | 0,923 cP (9,23 x 10 ⁻⁴ kg/m,s) @ 25 °C | (81) |
| Indice de réfraction | 1,4730 @ 20 °C | (96) |
| Facteur de conversion @ 25 °C | 1 ppm = 5,56 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,177 ppm | (54) |

Annexe B
Fabricants de d-limonène *

Cedarome Canada Inc.
3650, boul. Matte
Brossard, Québec J4Y 2Z2
Canada

Téléphone : 450-444-5515
Télécopie : 450-444-8858

Florida Chemical Company, Inc.
351, Winter Haven Blvd, N.E.
Winter Haven, FL 33881-9432

Téléphone : 941-294-8483
Télécopie : 941-294-7783
Courriel : info@floridachemical.com
<http://www.floridachemical.com>

SCM GLIDCO Organics
P.O. Box 389
Jacksonville, FL 32201

Téléphone : 904-768-5800
Télécopie : 904-768-2200

* Liste non exhaustive
