



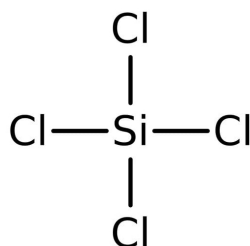
(ID Modèle = 454913)

Ineris - 227171 - 2814251 - v1.0

26/02/2025

## Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF) pour le tétrachlorure de silicium

N° CAS 10026-04-7



## **PRÉAMBULE**

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu des missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. L'Ineris, agissant en qualité de mandataire de la direction générale de la prévention des risques (DGPR) du ministère en charge de l'environnement, est responsable de l'établissement des valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF) en suivant la méthodologie nationale en vigueur. Néanmoins, sa responsabilité ne s'étend pas à la manière dont ce seuil est ensuite appliqué. L'Etat reste responsable en sa qualité de gestionnaire du risque vis-à-vis de toute entité ou personne externe.

Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION MILIEUX ET IMPACTS SUR LE VIVANT

Rédaction : TROISE Adrien

Vérification : ANDRES SANDRINE

Validation par le groupe d'experts toxicologues piloté par l'Ineris : 11/02/2025

Approbation : BOUDET-DEVIDAL CELINE - le 26/02/2025

Liste des personnes ayant participé à l'étude : TROISE Adrien

## Table des matières

1	RESUME .....	5
2	INTRODUCTION .....	8
3	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET USAGES .....	9
4	CLASSIFICATIONS.....	10
5	VALEURS OFFICIELLES EXISTANTES .....	11
6	DONNEES DE TOXICITE CHEZ L'HOMME.....	12
6.1	Données d'exposition accidentelle .....	12
6.2	Données expérimentales chez les volontaires sains.....	13
7	DONNEES DE TOXICITE CHEZ L'ANIMAL .....	13
7.1	Etude des effets létaux .....	13
7.1.1	Chez les rongeurs : Rat, Souris et Cobayes.....	13
7.1.2	Chez le lapin .....	16
7.1.3	Chez le chien .....	16
7.1.4	Chez les primates non humains .....	16
7.2	Etude des effets non létaux .....	16
7.2.1	Chez les rongeurs : Rat, Souris et Cobayes.....	16
7.2.2	Chez le lapin .....	16
7.2.3	Chez le chien .....	16
7.2.4	Chez les primates non humains .....	16
8	ANALYSE DES DONNEES DE TOXICITE .....	17
8.1	Analyse et modélisation des données de mortalité .....	17
8.1.1	Etudes qualitatives.....	17
8.1.2	Analyse quantitative.....	17
8.2	Analyse des effets non létaux.....	18
8.2.1	Synthèse des effets non létaux chez l'homme .....	18
8.2.2	Synthèse des effets non létaux chez l'animal.....	19
9	DETERMINATION DES SEUILS DE TOXICITE AIGUË.....	19
9.1	Choix des facteurs d'extrapolation .....	21
9.2	Seuils d'effets létaux chez l'homme.....	21
9.2.1	Choix de l'étude .....	21
9.2.2	Détermination des seuils .....	22
9.3	Seuils des effets irréversibles .....	23
9.3.1	Choix de l'étude .....	23
9.3.2	Détermination des seuils .....	23
9.4	Seuils des effets réversibles .....	24
9.5	Seuil de perception.....	24
10	CONCLUSION.....	25
11	REFERENCES .....	27
12	ANNEXES .....	28

## Résumé

Dans le cadre de la prévention des risques liés à des émissions accidentelles dans l'atmosphère de substances chimiques dangereuses, les gestionnaires de risques souhaitent disposer de seuils de toxicité aiguë qui seront le plus souvent utilisés associés à des scénarios d'accidents pour des études de dangers et pour l'élaboration de plans d'urgence.

Les définitions de ces seuils de toxicité ont été actées le 20 août 2003, entre les représentants de l'Administration, de l'Ineris et de l'Industrie Chimique et sont reprises dans la méthodologie révisée de décembre 2007.

Dans ce contexte, le ministère en charge de L'Environnement a demandé à l'Ineris de proposer des **seuils des effets létaux significatifs** (SELS), des **seuils des premiers effets létaux** (SPEL), des **seuils des effets irréversibles** (SEI), des **seuils des effets réversibles** (SER) et un **seuil de perception** (SP) pour le tétrachlorure de silicium.

### Pour citer ce document, utilisez la référence ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF) pour le tétrachlorure de silicium, N° CAS 10026-04-7, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 227171 - v1.0, 26/02/2025.

### Mots-clés :

Valeurs seuil de toxicité aiguë françaises ; VSTAF ; tétrachlorure de silicium ; CAS 10026-04-7

### Validation du rapport :

Le présent rapport a été établi par l'Ineris et amendé suite à son examen par le groupe d'experts toxicologues piloté par l'Ineris.

Le tableau suivant présente les différentes étapes de validation de ce rapport au sein du groupe d'experts toxicologues :

Date de la revue bibliographique	Octobre 2024
Soumission de la version projet aux experts par voie électronique	19/11/2024
Examen(s) par les experts	29/11/2024
Soumission de la version finale aux experts par voie électronique (si pertinent)	14/01/2025
Rapport amendé et finalisé	11/02/2025

# 1 RESUME

Dans le cadre de la prévention des risques liés à des émissions accidentelles dans l'atmosphère de substances chimiques dangereuses, les gestionnaires de risques souhaitent disposer de seuils de toxicité aiguë qui seront le plus souvent utilisés associés à des scénarios d'accidents pour des études de dangers et pour l'élaboration de plans d'urgence.

Les définitions de ces seuils de toxicité ont été actées le 20 août 2003, entre les représentants de l'Administration, de l'Ineris et de l'Industrie Chimique et sont reprises dans la méthodologie révisée de décembre 2007.

Dans ce contexte, l'Ineris agit au nom et pour le compte du ministère en charge de L'Environnement pour la détermination des **seuils des effets létaux significatifs** (SELS), des **"seuils des premiers effets létaux"** (SPEL), des **"seuils des effets irréversibles"** (SEI), des **"seuils des effets réversibles"** (SER) et du **"seuil de perception"** (SP), selon le mandat de la Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) en date du 26 septembre 2023. La DGPR a validé le choix du tétrachlorure de silicium pour l'établissement de VSTAF le 23/09/2024.

L'objet du présent rapport est la présentation des seuils de toxicité aiguë validés par le groupe d'experts toxicologues (issus du domaine public et privé, cf. annexe 2) piloté par l'Ineris, sur la base d'une proposition de l'Ineris.

*Les valeurs seuils de toxicité aiguë françaises pour le tétrachlorure de silicium ont été obtenues en ajustant celles de l'acide chlorhydrique par le rapport molaire « acide chlorhydrique/tétrachlorure de silicium », c'est-à-dire en divisant par 4 ces valeurs.*

## ◆ Seuils des effets létaux significatifs

Temps (min)	SELS	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1*	35 306	4 994
10	3 798	537
20	1 942	275
30	1 311	186
60	670	95
120	346	49
240	176	25
480	91	13

\* D'un point de vue toxicologique, il n'est pas pertinent de déterminer de valeur seuil pour un effet donné (létaux, irréversible ou réversible) pour des durées d'exposition inférieures à 10 minutes. Ceci s'explique en raison de la physiologie respiratoire et les apnées réflexes mis en jeu en cas d'exposition à des substances irritantes par inhalation.

Ainsi, la valeur du seuil de toxicité aiguë pour une exposition d'une minute est purement une donnée mathématique calculée sans réelle valeur toxicologique.

◆ **Seuils des premiers effets létaux**

Temps (min)	SPEL	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1*	19 443	2 750
10	2 298	325
20	1 202	170
30	831	118
60	424	60
120	226	32
240	113	16
480	62	8,8

◆ **Seuils des effets irréversibles**

Temps (min)	SEI	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1*	4 260	603
10	424	60
20	212	30
30	141	20
60	71	10
120	35	5
240	18	2,5
480	9,2	1,3

\* *D'un point de vue toxicologique, il n'est pas pertinent de déterminer de valeur seuil pour un effet donné (léta, irréversible ou réversible) pour des durées d'exposition inférieures à 10 minutes. Ceci s'explique en raison de la physiologie respiratoire et les apnées réflexes mis en jeu en cas d'exposition à des substances irritantes par inhalation.*

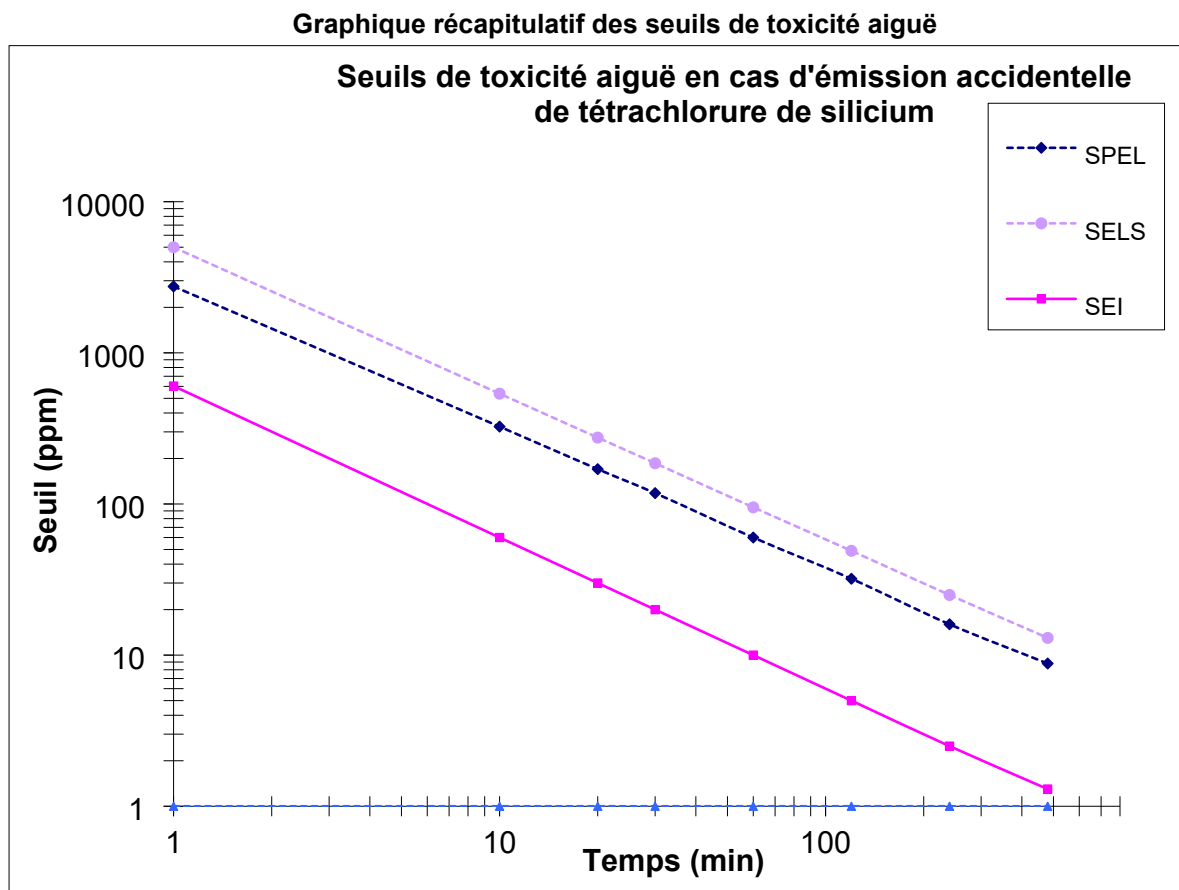
*Ainsi, la valeur du seuil de toxicité aiguë pour une exposition d'une minute est purement une donnée mathématique calculée sans réelle valeur toxicologique.*

◆ **Seuils des effets réversibles**

La détermination des SER n'a pas été possible compte tenu des études disponibles.

◆ **Seuil de perception**

Le tétrachlorure de silicium est un liquide incolore à l'odeur piquante dont la limite de détection olfactive est variable selon les individus de 1 à 5 ppm (7 à 35 mg.m<sup>-3</sup>) (NJ Health, 2010).



## 2 INTRODUCTION

Dans le cadre de la prévention des risques liés à des émissions accidentelles dans l'atmosphère de substances chimiques dangereuses, les gestionnaires de risques souhaitent disposer de seuils de toxicité aiguë qui seront le plus souvent utilisés associés à des scénarios d'accidents pour des études de dangers et pour l'élaboration de plans d'urgence.

Les définitions des seuils de toxicité ont été actées le 20 août 2003, entre les représentants de l'Administration, de l'Ineris et de l'Industrie Chimique et sont reprises dans la méthodologie révisée de décembre 2007.

Trois types d'effets toxiques ont été définis :

- ✓ les "*effets létaux*" qui correspondent à la survenue de décès,
- ✓ les "*effets irréversibles*" qui correspondent à la persistance dans le temps d'une atteinte lésionnelle ou fonctionnelle, directement consécutive à une exposition,
- ✓ les "*effets réversibles*" qui correspondent à un retour à l'état de santé antérieur à l'exposition.

Les couples concentration - durée d'exposition associés à ces effets permettent de déterminer les seuils de toxicité aiguë que sont :

- ✓ le « **seuil des effets létaux significatifs** » (SELS) correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle on pourrait observer 5% de mortalité au sein de la population exposée.
- ✓ le « **seuil des premiers effets létaux** » (SPEL) correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle on pourrait observer 1% de mortalité au sein de la population exposée.
- ✓ le « **seuil des effets irréversibles** » (SEI) correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle des effets irréversibles pourraient apparaître au sein de la population exposée.
- ✓ le « **seuil des effets réversibles** » (SER) correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle la population exposée pourrait présenter des effets réversibles.
- ✓ le « **seuil de perception** » (SP) correspond à la concentration dans l'air entraînant la détection sensorielle de la substance chimique par la population exposée.

**NB :** *Au sein de la population exposée, les sujets "hypersensibles" ne sont pas considérés (par exemple, les insuffisants respiratoires).*

Les seuils sont élaborés en suivant la « Méthodologie de détermination des seuils des effets létaux, des effets irréversibles, des effets réversibles et de perception lors d'émission accidentelle d'une substance chimique dans l'atmosphère » qui a été adoptée le 20 novembre 2003, révisée en décembre 2007 et consultable sur le Portail Substances Chimique de l'Ineris (<https://substances.ineris.fr/toxicologie>).



### 3 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET USAGES

Les principales caractéristiques physico-chimiques du tétrachlorure de silicium sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Paramètre	Valeur/description	Référence
Nom(s) chimique(s)	Tétrachlorure de silicium Tétrachlorosilane Chlorure de silicium (IV)	ECHA, 2021 ; ICSC, 2002 ; NJ Health, 2010 ; USCG, 1999
Nom IUPAC	silicon(4+) tetrachloride	
Numéro CAS	10026-04-7	
Numéro EINECS	233-054-0	
Formule chimique	Cl <sub>4</sub> Si	
Etat physique/apparence (température ambiante)	Liquide incolore	
Masse molaire	169,9 g.mol <sup>-1</sup>	
Tension de vapeur	26 000 - 29 200 Pa à 20°C	ECHA, 2021 ; ICSC, 2002 ; NJ Health, 2010 ; RIVM, 2023
Concentration de vapeur saturante à 20°C	1,81.10 <sup>6</sup> - 2,04.10 <sup>6</sup> mg.m <sup>-3</sup> 2,56.10 <sup>5</sup> - 2,88.10 <sup>5</sup> ppm	Voir formule †
Densité vapeur (air=1)	5,8 - 5,9	EGLE, 2022 ; NJ Health, 2010 ; USCG, 1999
Solubilité (eau)	Réagit violemment au contact de l'eau	ECHA, 2021 ; ICSC, 2002 ; NJ Health, 2010 ; NRC, 2012
Température d'ébullition	57 - 59 °C	ECHA, 2021 ; EGLE, 2022 ; NJ Health, 2010
Température de fusion	-70°C	ECHA, 2021 ; EGLE, 2022 ; NJ Health, 2010 ; USCG, 1999
Limite d'explosivité	Limite inférieure (LIE) : non applicable Limite supérieure (LSE) : non applicable	-
Conversion	$1 \text{ ppm} = \left[ \frac{\text{Masse molaire (g.mol}^{-1}\text{)}}{\frac{\text{Température (K)}}{273,15} \times 22,4} \right] \text{ mg.m}^{-3}$ <p>(A 20°C : 1 ppm = 7,07 mg.m<sup>-3</sup> / 1 mg.m<sup>-3</sup> = 0,141 ppm)</p>	

† Calcul de la concentration de vapeur saturante à 20°C :

$$C_{\text{vapeur saturante}} (\text{g.m}^{-3}) = (P * MM) / (R * T)$$

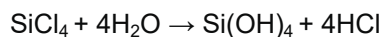
avec P (pression de vapeur) = 26 000 à 29 200 Pa  
MM (masse molaire) = 169,9 g.mol<sup>-1</sup>

R (constante des gaz parfaits) = 8,314 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

T (température) = 293,15 K

Le tétrachlorure de silicium est un liquide incolore à l'odeur piquante, principalement utilisé pour la fabrication de semi-conducteurs, de gels de silice et d'esters siliciques, de fibres optiques ou de polysilicium (ECHA, 2021 ; NRC, 2012).

Le tétrachlorure de silicium s'hydrolyse rapidement avec l'eau ou l'humidité de l'air pour former de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'acide orthosilicique (réaction exothermique) selon l'équation suivante :



En cas de libération accidentelle de tétrachlorure de silicium, l'acide chlorhydrique est la principale substance libérée et une quantité plus faible de tétrachlorure de silicium est retrouvée. Dans une étude destinée à évaluer la formation d'acide chlorhydrique à la suite de l'hydrolyse de tétrachlorure de silicium avec l'humidité de l'air, le pourcentage de tétrachlorure de silicium dans l'atmosphère d'essai était inférieur à 25% (pour une humidité relative de 35%). Les autres constituants, en plus de l'acide chlorhydrique, comprenaient des silanols et d'autres produits de condensation en faible quantité (Nakashima et al. 1996 ; Jean et al. 2006).

## 4 CLASSIFICATIONS

**Classification harmonisée du tétrachlorure de silicium (tableau 3 de l'annexe VI du règlement CLP) (consulté en octobre 2024, dernière adaptation en vigueur : 11<sup>ème</sup> ATP) ; Numéro index 014-002-00-4**

Classe et catégorie de danger	Mention de danger
Skin Irrit. 2	H315 : Provoque une irritation cutanée
Eye Irrit. 2	H319 : Provoque une sévère irritation des yeux
STOT SE 3	H335 : Peut irriter les voies respiratoires
<i>Mention additionnelle sur les dangers</i>	<i>EUH014 : Réagit violemment au contact de l'eau</i>

**Classification du dossier d'enregistrement REACH<sup>1</sup> du tétrachlorure de silicium (consulté en octobre 2024)**

Classe et catégorie de danger	Mention de danger
Acute Tox. 3	H301 : Toxique en cas d'ingestion
Acute Tox. 3	H331 : Toxique par inhalation
Skin Corr. 1A	H314 : Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
Eye Damage 1	H318 : Provoque de graves lésions des yeux
<i>Mentions additionnelles sur les dangers</i>	<i>EUH014 : Réagit violemment au contact de l'eau</i> <i>EUH071 : Corrosif pour les voies respiratoires</i>

<sup>1</sup> <https://chem.echa.europa.eu/100.030.037>

## 5 VALEURS OFFICIELLES EXISTANTES

- **Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)**

En **France**, la toxicité du tétrachlorure de silicium en situation accidentelle n'a pas encore fait l'objet d'un examen.

- **Valeurs seuils de l'AIHA (ERPG)<sup>2</sup>**

Aux **Etats-Unis**, l'**A.I.H.A.** (American Industrial Hygienist Association) publie des valeurs **ERPG** (Emergency Response Planning Guidelines) en cas d'émission de substances toxiques pour une exposition d'une heure.

L'A.I.H.A. définit trois seuils d'effets correspondant à trois niveaux : ERPG-1, ERPG-2, ERPG-3. Les définitions sont les suivantes :

- ✓ **ERPG-1** : concentration atmosphérique maximale en-dessous de laquelle il est probable que presque tous les individus pourraient être exposés jusqu'à une heure sans ressentir davantage que des légers effets transitoires ou détecter une odeur.
- ✓ **ERPG-2** : concentration atmosphérique maximale en-dessous de laquelle il est probable que presque tous les individus pourraient être exposés jusqu'à une heure sans ressentir ou développer d'effets irréversibles ou incapacitants.
- ✓ **ERPG-3** : concentration atmosphérique maximale en-dessous de laquelle il est probable que presque tous les individus pourraient être exposés jusqu'à une heure sans ressentir ou développer d'effet menaçant sa vie.

Pour le tétrachlorure de silicium, les valeurs des ERPG (2022) sont :

- ✓ **ERPG-1** : 0,75 ppm
- ✓ **ERPG-2** : 5 ppm
- ✓ **ERPG-3** : 37 ppm

- **Valeurs seuils du NRC (AEGL)<sup>3</sup>**

Le comité **AEGL** (Acute Exposure Guideline Levels) a publié au National Research Council (NRC) de 2012 les valeurs AEGL du tétrachlorure de silicium. Ces valeurs ont le statut d'AEGL finales. Les définitions de ces valeurs AEGL sont :

- ✓ **AEGL 1** : concentration d'une substance chimique dans l'air (exprimée en ppm ou mg/m<sup>3</sup>) au-dessus de laquelle la population générale, individus sensibles inclus, pourrait présenter des signes d'inconfort notable, d'irritation ou tout autre signe non-sensoriel et asymptotique. Ces effets sont transitoires, non-invalidants et réversibles après cessation de l'exposition.
- ✓ **AEGL 2** : concentration d'une substance chimique dans l'air (exprimée en ppm ou mg/m<sup>3</sup>) au-dessus de laquelle des effets irréversibles, des effets nocifs sévères ou des effets délétères à long terme pourraient être observés au sein de la population générale, individus sensibles inclus.
- ✓ **AEGL 3** : concentration d'une substance chimique dans l'air (exprimée en ppm ou mg/m<sup>3</sup>) au-dessus de laquelle des effets potentiellement mortels ou des décès pourraient survenir au sein de la population générale, individus sensibles inclus.

Les valeurs AEGL pour le tétrachlorure de silicium sont les suivantes :

Durée (min)	10	30	60	240	480
AEGL-1 (ppm)	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
AEGL-2 (ppm)	25	11	5,5	2,8	2,8
AEGL-3 (ppm)	160	53	25	6.5	6.5

*NB : Les valeurs AEGL pour le tétrachlorure de silicium ont été obtenues après ajustement molaire en divisant les valeurs AEGL de l'acide chlorhydrique par 4.*

<sup>2</sup> American Industrial Hygienist Association, <https://www.aiha.org/get-involved/aiha-guideline-foundation/erpgs> ; <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/4437>

<sup>3</sup> National research Council (NRC), <https://www.epa.gov/aegl/access-acute-exposure-guideline-levels-aegls-values>

- **Valeurs seuils du CDC (IDLH)<sup>4</sup>**

Une valeur seuil IDLH (1987) correspond à un niveau d'exposition maximale en milieu professionnel pour une durée de 30 minutes n'entravant pas l'évacuation des individus, ni n'induisant d'effets nocifs irréversibles.

Pour le tétrachlorure de silicium, aucune valeur IDLH n'est disponible.

- **Valeurs seuils du RIVM (LBW, AGW, VRW)<sup>5</sup>**

L'Institut National Néerlandais de la santé publique et de l'environnement (RIVM) établit des valeurs d'intervention en cas d'accident pour des durées d'exposition de 10 min à 8 heures. Les définitions de ces valeurs sont :

- ✓ LBW : concentration d'une substance au-dessus de laquelle la mort ou des conditions menaçant la vie peuvent survenir.
- ✓ AGW : concentration dans l'air au-dessus de laquelle des effets irréversibles ou d'autres effets graves sur la santé peuvent se produire, ou à laquelle des effets empêchant de fuir les lieux peuvent survenir en raison de l'exposition à la substance.
- ✓ VRW : concentration dans l'air qui est très probablement perçue comme une nuisance par la population exposée, ou au-dessus de laquelle des effets mineurs sur la santé sont possibles.

Pour le tétrachlorure de silicium, les valeurs LBW/AGW/VRW (RIVM, 2015) sont les suivantes :

Durée (min)	10	30	60	120	240	480
VRW (ppm)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
AGW (ppm)	28	13	8,3	5,2	3,2	3,2
LBW (ppm)	85	40	25	16	9,7	9,7

*NB : Les valeurs RIVM pour le tétrachlorure de silicium ont été obtenues après ajustement molaire en divisant les valeurs RIVM de l'acide chlorhydrique par 4.*

## 6 DONNEES DE TOXICITE CHEZ L'HOMME

### 6.1 Données d'exposition accidentelle

- ✓ **Kizer et al., 1984**

Un rejet accidentel de tétrachlorure de silicium a eu lieu en 1981 au sein d'une usine chimique au sud de San Francisco. Un camion a heurté une tuyauterie d'alimentation d'un réservoir de stockage de tétrachlorure de silicium. La substance s'est alors déversée sur le sol entraînant la formation d'un nuage gris-blanc qui s'est rapidement propagé. En raison de la difficulté d'accès de la source de la fuite, cette dernière n'a pas pu être arrêtée et environ 45 000 litres ont été déversés avant que la fuite n'ait pu être stoppée plusieurs heures après. Le nuage s'est élevé à 150 mètres d'altitude et s'est étendu sur près de 1600 mètres. Parmi les individus exposés, 28 personnes ont été examinées dans les hôpitaux locaux pour des irritations oculaires et des voies respiratoires. Aucun individu n'a été hospitalisé et aucun décès n'a été rapporté. Aucune concentration atmosphérique en tétrachlorure de silicium n'a été rapportée.

Il a été estimé que les individus ont été exposés pendant 10 à 20 minutes et un examen médical plus approfondi a mis en évidence un larmolement, une rhinorrhée, une brûlure de la bouche et de la gorge, des maux de tête, de la toux et une respiration sifflante. Les tests de la fonction respiratoire étaient normaux, excepté chez quatre patients où une légère bronchopneumopathie obstructive a été notée sans qu'il ait été possible d'attribuer cela à l'exposition ou au tabagisme de ces individus.

<sup>4</sup> Centers for Disease Control and Prevention (CDC), <https://www.cdc.gov/niosh/idlh/default.html>

<sup>5</sup> Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), <https://rvs.rivm.nl/onderwerpen/normen/rampen-en-incidenten/interventiewaarden>

✓ **Promisloff et al., 1990**

Trois policiers qui sont intervenus lors d'un déversement de produits chimiques en bordure de route ont présenté un bronchospasme. Les individus ont été exposés à des quantités inconnues d'hydroxyde de sodium, de tétrachlorure de silicium et d'acide chlorhydrique (issu de l'hydrolyse du tétrachlorure de silicium).

Cette hyperactivité bronchique peut survenir après une seule exposition à des concentrations élevées d'une substance irritante comme l'acide chlorhydrique. Les symptômes apparaissent dans les minutes ou les heures qui suivent l'exposition et peuvent persister sous forme d'hyperréactivité bronchique non spécifique pendant des mois ou des années (Bernstein, 1993).

✓ **Hoyle, 1982**

La fuite d'un réservoir de stockage de tétrachlorure de silicium a eu lieu en 1974 à l'usine Bulk terminal à Chicago. La fuite a duré 8 jours et des émissions pendant 20 jours ont été rapportées. Elle a entraîné le déversement de 3300 m<sup>2</sup> de tétrachlorure de silicium. Un nuage très important s'est formé jusqu'à 8 à 16 kilomètres de long. Les conséquences de cette fuite sont : un mort, 300 blessés et plus de 2000 évacuations.

✓ **Kapias et al., 2001**

En 1998, à Moses Lake, dans l'État de Washington, 14 tonnes de produits chimiques ont été libérées, formant un nuage de chlorure d'hydrogène, de tétrachlorure de silicium et de trichlorosilane qui a dérivé à 5 kilomètres au nord de l'usine. Six travailleurs ont été blessés lors de cet accident et 2 d'entre eux sont décédés quelques jours après.

✓ **ARIA, 2007**

Un rejet de tétrachlorure de silicium et de chlorure d'hydrogène s'est produit à Bitterfeld en Allemagne en 2007 dans une usine chimique. Un nuage d'acide chlorhydrique s'est formé et a dérivé hors du site. Des irritations ont été rapportées chez 7 employés de l'usine voisine, dont 5 ont été hospitalisés pour la nuit.

## 6.2 Données expérimentales chez les volontaires sains

Il n'existe pas de donnée de toxicité chez des volontaires sains dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques

# 7 DONNEES DE TOXICITE CHEZ L'ANIMAL

## 7.1 Etude des effets létaux

La cotation des études est effectuée selon les critères de classification de Klimisch et est reportée (cotation "x") associée à une brève justification de la valeur de l'indice retenue.

### 7.1.1 Chez les rongeurs : Rat, Souris et Cobayes

#### 7.1.1.1 Rats

- **ECHA, 2021 (Etude de 1997) ; Jean et al., 2006 ; Dow, 1997 - Cotation 1** (Protocole similaire aux lignes directrices OCDE, BPL, contrôle analytique des concentrations)
  - ✓ **Espèce étudiée** : rat Fischer 344

- ✓ **Conditions expérimentales** : Les animaux ont été exposés en corps entier dans une chambre d'exposition de 175 litres. Les vapeurs de tétrachlorure de silicium ont été générées en chauffant à 100°C la substance contenue dans un tube en J. Les vapeurs formées ont ensuite été introduites dans la chambre d'exposition via un flux d'air de 130 L/min. Les concentrations analytiques ont été mesurées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les signes cliniques ont été relevés quotidiennement et le poids corporel mesuré aux jours 1, 8 et 15. Un examen macroscopique a été réalisé à la mort des animaux ou à l'issue de la période d'observation.
- ✓ **Concentrations d'exposition** : 1209 - 1497 - 3051 ppm (nominale) 202 - 307 - 777 ppm (analytique)
- ✓ **Pureté de la substance** : 99,7 %
- ✓ **Temps d'exposition** : 60 minutes
- ✓ **Temps d'observation** : 14 jours
- ✓ **Sexe et nombre d'animaux par lot** : 5 mâles et 5 femelles
- ✓ **Lot témoin** : non
- ✓ **Résultats** : En raison de l'hydrolyse du tétrachlorure de silicium en acide chlorhydrique, les mesures analytiques ont mis en évidence que les concentrations de tétrachlorure de silicium détectées dans l'atmosphère d'essai étaient très inférieures aux concentrations nominales. Les concentrations en acide chlorhydrique mesurées dans les 3 groupes sont les suivantes : 3 485, 2 397 et 6 331 ppm. L'humidité relative dans l'atmosphère d'essai était comprise entre 43 et 51 %.

Des mortalités ont été observées à toutes les concentrations testées. Aucun animal n'est mort durant l'exposition. La majorité des mortalités a eu lieu dans les 7 premiers jours après l'exposition. Les auteurs ne rapportent pas de différence de sensibilité significative entre les mâles et les femelles. Les données individuelles de mortalité sont rapportées dans le tableau ci-dessous. Une CL<sub>50</sub> de 1 312 ppm (IC95% : 1006-1529) a été déterminée par les auteurs. En raison de l'hydrolyse du tétrachlorure de silicium en acide chlorhydrique, la CL<sub>50</sub> a été déterminée à partir des concentrations nominales en tétrachlorure de silicium.

Concernant les signes cliniques, les auteurs ont principalement rapporté des difficultés respiratoires. Une diminution du poids corporel a été observée chez les animaux exposés pendant la 1<sup>ère</sup> semaine d'observation. Les animaux survivants ont repris du poids en fin d'étude.

Les rats ayant survécu jusqu'à la fin de la période d'observation ont montré une atteinte et une décoloration des extrémités. De plus, une opacité cornéenne uni- ou bilatérale a été observée chez 6 d'entre eux. Une coloration anormale de la peau a été mise en évidence chez les rats exposés à 1209 ppm. Des narines obstruées ont été observées chez deux animaux exposés à 1497 ppm.

Les observations suivantes ont été rapportées à l'autopsie chez les rats morts pendant la période d'observation: coloration anormale de la peau (20/21), décoloration des extrémités (17/21), congestion hépatique (17/21), hémorragie et/ou congestion pulmonaire (16/21), opacité cornéenne uni- ou bilatérale (15/21), obstruction nasale (15/21), ectasie pulmonaire<sup>6</sup> (11/21), absence ou diminution de la graisse corporelle (11/21), présence de sang dans le tractus gastro-intestinal (10/21), déshydratation.

---

<sup>6</sup> L'ectasie pulmonaire désigne une dilatation anormale et permanente des structures pulmonaires, qu'il s'agisse des bronches ou des vaisseaux sanguins pulmonaires. Dans ce cas précis, il est question d'ectasie bronchique (également appelée bronchectasie).

Sexe	Concentration (ppm)	Mortalité	Délai d'apparition de la mortalité (jour après l'exposition)
Males	1 209	1/5	14
	1 497	5/5	6, 7, 7, 8, 8
	3 051	5/5	1, 1, 1, 1, 2
Femelles	1 209	2/5	9, 11
	1 497	3/5	7, 11, 12
	3 051	5/5	2, 2, 2, 3, 3

- Monsanto, 1978 ; ECHA, 2021 (Etude de 1978) - Cotation 4** (référence originale non disponible, peu de détails sur les conditions expérimentales)
  - ✓ **Espèce étudiée** : Sprague Dawley
  - ✓ **Conditions expérimentales** : la chambre d'exposition avait un volume de 35 litres et un débit d'air de 4 L/min.
  - ✓ **Concentrations d'exposition** : 488,3 mg.L<sup>-1</sup> de tétrachlorure de silicium
  - ✓ **Pureté de la substance** : -
  - ✓ **Temps d'exposition** : 15 minutes
  - ✓ **Temps d'observation** : -
  - ✓ **Sexe et nombre d'animaux par lot** : 6 mâles
  - ✓ **Lot témoin** : non
  - ✓ **Résultats** : Lors de l'exposition, les effets suivants ont été constatés chez les rats : larmoiement, salivation, difficultés respiratoires sévères. L'ensemble des animaux exposés est mort. Une sévère congestion pulmonaire ainsi qu'une opacité cornéenne ont été mises en évidence lors de l'examen macroscopique.
- ECHA, 2021 (Mellon, 1946) - Cotation 4** (référence originale non disponible, aucune information sur le protocole suivi et peu de détails expérimentaux)
  - ✓ **Espèce étudiée** : rat
  - ✓ **Conditions expérimentales** : -
  - ✓ **Concentrations d'exposition** : 23 400 - 46 800 ppm de tétrachlorure de silicium
  - ✓ **Pureté de la substance** : -
  - ✓ **Temps d'exposition** : 60 minutes
  - ✓ **Temps d'observation** : -
  - ✓ **Sexe et nombre d'animaux par lot** : 3 (sexe non renseigné)
  - ✓ **Lot témoin** : non
  - ✓ **Résultats** : Aucune mortalité n'a été rapportée à la concentration de 23 400 ppm, cependant l'ensemble des rats sont morts à la concentration de 46 800 ppm. Une nécrose cornéenne, un œdème pulmonaire et de sévères lésions rénales ont été rapportés à la concentration de 46 800 ppm.
- Carpenter et al., 1949 - Cotation 3** (référence originale disponible, très peu de détails sur les conditions expérimentales et les résultats)

Dans une étude chez 3 groupes de 6 rats (sexe non renseigné) exposés pendant 4 heures à une concentration de 8000 ppm de tétrachlorure de silicium, 2/6, 3/6 ou 4/6 morts ont respectivement été rapportés.

#### 7.1.1.2 *Souris*

Il n'existe pas de donnée de toxicité aiguë létale publiée dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques (OMS, IARC, US EPA, etc.).

#### 7.1.1.3 *Cobayes*

Il n'existe pas de donnée de toxicité aiguë létale publiée dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques (OMS, IARC, US EPA, etc.).

### 7.1.2 Chez le lapin

Il n'existe pas de donnée de toxicité aiguë létale publiée dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques (OMS, IARC, US EPA, etc.).

### 7.1.3 Chez le chien

Il n'existe pas de donnée de toxicité aiguë létale publiée dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques (OMS, IARC, US EPA, etc.).

### 7.1.4 Chez les primates non humains

Il n'existe pas de donnée de toxicité aiguë létale publiée dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques (OMS, IARC, US EPA, etc.).

## 7.2 Etude des effets non létaux

### 7.2.1 Chez les rongeurs : Rat, Souris et Cobayes

#### 7.2.1.1 *Rats*

Des opacités cornéennes uni- ou bilatérale, des difficultés respiratoires et des décolorations des extrémités ont été observées chez des animaux survivants dans l'étude de Jean et al., 2006 et sont rapportées au paragraphe 7.1.1.1. Il est à noter qu'il s'agit de concentrations induisant une mortalité sur d'autres individus.

#### 7.2.1.2 *Souris*

- **ECHA, 2021 (Etude de 1969) - Cotation 4** (référence originale non disponible, aucun détail sur les conditions expérimentales et les résultats)

Aucune mortalité n'a été rapporté chez des souris exposées à 15 mg/L de tétrachlorure de silicium.

#### 7.2.1.3 *Cobayes*

Il n'existe pas de donnée de toxicité aiguë non létale publiée dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques (OMS, IARC, US EPA, etc.).

### 7.2.2 Chez le lapin

Il n'existe pas de donnée de toxicité aiguë non létale publiée dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques (OMS, IARC, US EPA, etc.).

### 7.2.3 Chez le chien

Il n'existe pas de donnée de toxicité aiguë non létale publiée dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques (OMS, IARC, US EPA, etc.).

### 7.2.4 Chez les primates non humains

Il n'existe pas de donnée de toxicité aiguë non létale publiée dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques (OMS, IARC, US EPA, etc.).



## 8 ANALYSE DES DONNEES DE TOXICITE

Seules les études répondant à des critères de qualité suffisante (cotées 1 ou 2) ont été retenues.

### 8.1 Analyse et modélisation des données de mortalité

#### 8.1.1 Etudes qualitatives

Etudes (auteurs)	Espèce animale	Cotation	Justification
ECHA, 2021 ; Jean <i>et al.</i> , 2006	Rats (mâles et femelles)	1	Protocole similaire aux lignes directrices OCDE, BPL, contrôle analytique des concentrations

Une seule étude de toxicité aiguë de qualité satisfaisante est disponible. Il s'agit de l'étude Jean *et al.*, 2006 dans laquelle les rats (5 animaux par sexe et par concentration) ont été exposés à des concentrations de 1 209, 1 497 et 3 051 ppm pendant 60 minutes. Une CL<sub>50</sub> de 1 312 ppm (IC95% : 1 006-1 529) a été déterminée par les auteurs. Aucune différence de sensibilité significative n'a été observée entre les mâles et les femelles.

#### 8.1.2 Analyse quantitative

Cette analyse quantitative a été effectuée à partir des études retenues en § 8.1.1.

Le modèle statistique employé est le modèle « probit ». L'analyse probit permet de relier la proportion d'effets (ici mortalité) au niveau d'exposition, caractérisé par une concentration et une durée.

La probabilité que la substance induise un effet néfaste (mortalité) peut s'écrire :

$$p = F\left(\frac{\log(C) + m \log(\tau) - \mu}{\sigma}\right)$$

$p$  est donc la probabilité qu'un individu choisi au hasard et exposé à une concentration  $C$  de substance pendant un temps  $\tau$  présente une réponse (mortalité). L'hypothèse de ce modèle est que la tolérance d'un individu à une substance chimique est distribuée selon une loi Normale au sein de la population générale.

$F$  est la fonction de répartition de la loi Normale. Elle s'écrit :

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt$$

Pour faire fonctionner ce modèle mathématique, il convient de disposer des données suivantes :

$B$  : le nombre de groupe d'animaux (ou d'individus)

$C_i$  : la concentration d'exposition des animaux du groupe  $i$

$b_i$  : le nombre d'animaux (ou d'individus) dans le groupe  $i$  et exposés à la concentration  $C_i$

$y_i$  : le nombre d'animaux (ou d'individus) affectés par le traitement parmi les  $n_i$  exposés à la concentration  $C_i$

$\tau_i$  : le temps d'exposition du groupe  $i$ .

Sachant qu'un seul temps d'exposition est disponible, le logiciel probit permet d'obtenir une estimation de la valeur des CL<sub>50</sub>, CL<sub>05</sub> et CL<sub>01</sub> pour ce temps d'exposition. Les valeurs sont données en annexe. L'analyse a été effectuée à l'aide du modèle Probit standard couplée avec la loi de Haber en choisissant « n » = 1 pour l'extrapolation aux durées d'exposition plus importantes, et « n » = 3 pour l'extrapolation aux plus courtes durées d'exposition, comme cela est préconisé lorsqu'une seule durée d'exposition est disponible.

Le calcul des CL<sub>50</sub>, CL<sub>05</sub> et CL<sub>01</sub> en fonction du temps d'exposition, s'est basé sur l'estimation des paramètres de régression (m, μ et σ) ainsi obtenus par une analyse bayésienne. Les intervalles de confiance sont déterminés sous l'hypothèse d'une fonction de vraisemblance binomiale (Finney, 1971). L'annexe 3 donne les résultats obtenus par le logiciel standard-probit. Nous pouvons alors écrire :

$$CL1\% = \exp(\mu - 2,33\sigma - m\log(\tau))$$

$$CL5\% = \exp(\mu - 1,645\sigma - m\log(\tau))$$

$$CL50\% = \exp(\mu - m\log(\tau))$$

L'utilisation du logiciel de statistiques (MCSim<sup>®</sup>) a permis d'obtenir les paramètres des équations probit. L'équation probit établie, pour l'étude Jean *et al.*, 2006 est la suivante :

$$Y = -45,9 + 6,393 \log(C^n T)$$

Y est une fonction de l'équation probit.

La concentration est exprimée en ppm et la durée d'exposition en minutes.

## 8.2 Analyse des effets non létaux

### 8.2.1 Synthèse des effets non létaux chez l'homme

Concentration (ppm)	Durée (min)	Effets	Références
Inconnue	10 à 20 (estimé)	Larmolement, rhinorrhée, brûlure de la bouche et de la gorge, maux de tête, toux et respiration sifflante Légère bronchopneumopathie obstructive (origine discutable, probablement séquellaire à l'exposition à l'acide chlorhydrique)	Kizer <i>et al.</i> , 1984
	Inconnue	Hyperéactivité bronchique	Promisloff <i>et al.</i> , 1990
		Irritations	ARIA, 2007

## 8.2.2 Synthèse des effets non létaux chez l'animal

Concentration (ppm)	Durée (min)	Espèce	Effets	Références [Cotation de Klimisch]
1 209 1 497 3 051	60	Rat	Décoloration des extrémités, coloration anormale de la peau, opacité cornéenne uni- ou bilatérale et difficultés respiratoires observés chez des animaux survivants (mais il s'agit de concentrations induisant une mortalité sur d'autres individus)	ECHA, 2021 ; Jean <i>et al.</i> , 2006 [Cotation 1]

## 9 DETERMINATION DES SEUILS DE TOXICITE AIGUË

Le tétrachlorure de silicium est une substance corrosive pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. L'exposition aiguë par inhalation chez le rat induit un amaigrissement, une adipolyse, une rhinorrhée, des larmolements, une opacité cornéenne uni- ou bilatérale, une irritation buccale, oropharyngée, et des difficultés respiratoires (toux et bronchospasme). L'exposition a abouti à la mortalité de certains animaux. L'autopsie des animaux exposés au tétrachlorure de silicium a mis en évidence : une coloration anormale de la peau, une décoloration des extrémités, des opacité cornéenne uni- ou bilatérale, une obstruction nasale, des broncheectasies, une absence ou diminution de la graisse corporelle, la présence de sang dans le tractus gastro-intestinal, une hémorragie pulmonaire et une congestion hépatique.

Chez l'homme, les effets suivants résultant des propriétés corrosives de la substance ont été observés : larmolement, rhinorrhée, irritation buccale, oropharyngée, céphalées, toux et bronchospasme.

Le tétrachlorure de silicium s'hydrolyse rapidement avec l'eau ou l'humidité de l'air pour former de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'acide orthosilicique (réaction exothermique) selon l'équation suivante :  $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl}$ .

Pour une humidité relative de 43 à 51%, il a été montré que le pourcentage de tétrachlorure de silicium dans l'atmosphère d'essai était compris entre 10 et 50% (Dow, 1997 ; Jean *et al.*, 2006). Il est donc délicat de déterminer des concentrations létales pour le tétrachlorure de silicium (composé parent) en raison de la rapidité de la cinétique de la réaction d'hydrolyse formant de l'acide chlorhydrique.

Ceci est en accord avec les effets rapportés ci-dessus pour le tétrachlorure de silicium qui sont semblables à ceux constatés lors d'une exposition aiguë par inhalation à l'acide chlorhydrique (INERIS, 2003 ; NRC, 2012 ; RIVM, 2017, 2023) notamment les effets irritants oculaires (opacité cornéenne) et sur la muqueuse nasale ainsi que les effets pulmonaires (difficultés respiratoires, œdème, congestion, irritation).

Ainsi, la similitude des effets observés et la réaction d'hydrolyse ci-dessus suggère que la toxicité aiguë par inhalation du tétrachlorure de silicium est principalement due à un des produits d'hydrolyse formé avec l'humidité de l'air : l'acide chlorhydrique.

- **Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises de l'acide chlorhydrique :**

Les valeurs seuils de toxicité aiguë françaises suivantes ont été déterminées en 2007 pour l'acide chlorhydrique :

Type de seuil	Durée d'exposition (min)				
	1	10	20	30	60
<b>SELS (ppm)</b>	19 975	2 149	1 099	742	379
<b>SPEL (ppm)</b>	11 000	1 300	680	470	240
<b>SEI (ppm)</b>	2410	240	120	80	40
<b>SER (ppm)</b>	ND	ND	ND	ND	ND

Lors de la détermination des seuils de toxicité aiguë de l'acide chlorhydrique, les résultats des études disponibles sur la forme aérosol et gazeuse ont été analysés. Il a été mis en évidence que la forme gazeuse était plus toxique que les aérosols, les études réalisées pour l'acide chlorhydrique sous forme gazeuse ont donc été retenues pour l'établissement des valeurs seuils.

Historiquement, les valeurs seuils de toxicité aiguë françaises établies avant 2005 étaient déterminées pour des durées de 1, 10, 20, 30 et 60 minutes uniquement. C'est le cas par exemple du dioxyde d'azote, de l'acrylonitrile, de l'hydrazine, de la méthylamine ou du chlorure de vinyle. Par la suite, les durées d'exposition de 120, 240 et 480 minutes ont été ajoutées.

Ainsi, les valeurs seuils pour ces durées d'exposition ont été calculées pour l'acide chlorhydrique en se basant sur les équations Probit rapportées dans le rapport de valeurs seuils de toxicité aiguë de l'acide chlorhydrique (INERIS, 2003) :

- pour les SPEL :  $Y = 1,43 \log(\text{dose}) + 1,34 \log(\text{temps}) - 15,64$
- pour les SELS :  $Y = 2,47 \log(\text{concentration}) + 2,39 \log(\text{temps}) - 27,38$
- pour les SEI : point de départ (POD) de 723 ppm pour 10 minutes d'exposition et utilisation de la loi de Haber pour extrapoler aux autres durées d'exposition avec  $n = 1$

Les seuils suivants seraient donc obtenus pour les durées d'exposition de 120, 240 et 480 minutes :

Type de seuil	Durée d'exposition (min)		
	120	240	480
<b>SELS (ppm)</b>	195	100	50
<b>SPEL (ppm)</b>	130	65	35
<b>SEI (ppm)</b>	20	10	5
<b>SER (ppm)</b>	ND	ND	ND

- **Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises obtenues pour le tétrachlorure de silicium à partir des données sur le produit d'hydrolyse HCl**

Dans le cas d'une réaction d'hydrolyse totale, une mole de tétrachlorure de silicium forme 4 moles d'acide chlorhydrique. Les seuils obtenus pour le tétrachlorure de silicium à partir de ceux de l'acide chlorhydrique en divisant les valeurs par 4 seraient donc les suivants :

Type de seuil	Durée d'exposition (min)							
	1	10	20	30	60	120	240	480
<b>SELS (ppm)</b>	4994	537	275	186	95	49	25	13
<b>SPEL (ppm)</b>	2750	325	170	118	60	32	16	8,8
<b>SEI (ppm)</b>	603	60	30	20	10	5	2,5	1,3
<b>SER (ppm)</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Dans les paragraphes suivants, les valeurs seuils proposées ci-dessus déterminées en prenant en compte l'hydrolyse totale du tétrachlorure de silicium en acide chlorhydrique seront comparées à celles déterminées à partir des données expérimentales disponibles sur le tétrachlorure de silicium.

## 9.1 Choix des facteurs d'extrapolation

Au vu de la nature des effets locaux induits par l'inhalation de tétrachlorure de silicium, il est proposé de ne pas retenir de facteur d'incertitude inter-espèce pour l'extrapolation des données expérimentales de l'animal à l'homme comme cela est recommandé dans la méthodologie de détermination des valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (INERIS, 2007).

En l'absence de données spécifiques sur la variabilité intra-espèce du tétrachlorure de silicium chez l'homme et l'animal, un facteur par défaut de 3 pour la détermination des effets irréversibles et réversibles sont retenus conformément à la méthodologie française de détermination des seuils de toxicité aiguë (INERIS, 2007). Conformément à la méthodologie proposée par le projet ACUTEX (ACUTEX, 2006), un facteur d'incertitude intra-espèce par défaut de 1 pour la détermination des effets létaux s'applique.

## 9.2 Seuils d'effets létaux chez l'homme

### 9.2.1 Choix de l'étude

Une seule étude de toxicité aiguë de qualité satisfaisante est disponible. Il s'agit de l'étude Jean *et al.*, 2006 dans laquelle les rats (5 animaux par sexe et par concentration) ont été exposés à des concentrations de 1 209, 1 497 et 3 051 ppm pendant 60 minutes.

## 9.2.2 Détermination des seuils

L'annexe 3 donne les CL<sub>01</sub>, CL<sub>05</sub> et CL<sub>50</sub> pour tétrachlorure de silicium ainsi que leurs intervalles de confiance et pour des durées d'exposition de 1, 10, 20, 30, 60, 120, 240 et 480 minutes. Les valeurs obtenues pour les CL<sub>01</sub> et CL<sub>05</sub> sont les suivantes :

Temps (min)	CL <sub>01</sub> (ppm)	CL <sub>05</sub> (ppm)
1	3 571	3 972
10	1 657	1 844
20	1 315	1 463
30	1 149	1 278
60	912	1 015
120	456	507
240	228	254
480	114	127

Comme indiqué précédemment, en raison de la rapidité de la cinétique de la réaction d'hydrolyse formant de l'acide chlorhydrique, il est délicat de déterminer des concentrations létales pour le tétrachlorure de silicium (composé parent). Les calculs ci-dessus ont donc été effectués à partir des concentrations nominales.

La similitude des effets observés entre le tétrachlorure de silicium et son produit d'hydrolyse (l'acide chlorhydrique) suggère que la toxicité aiguë par inhalation du tétrachlorure de silicium est principalement due à l'acide chlorhydrique. Ainsi, dans le cas d'une réaction d'hydrolyse totale, une mole de tétrachlorure de silicium forme 4 moles d'acide chlorhydrique.

Les CL<sub>01</sub> et CL<sub>05</sub> pour le tétrachlorure de silicium ont donc été déterminés en divisant par 4 celles de l'acide chlorhydrique (INERIS, 2003). Les CL<sub>01</sub> et CL<sub>05</sub> ainsi obtenues sont inférieures (excepté pour la durée de 1 minute) à celles déterminées ci-dessus en utilisant les données de mortalité de l'étude de Jean (2006) sur le tétrachlorure de silicium.

Ainsi, compte tenu de la difficulté à déterminer des concentrations létales pour le tétrachlorure de silicium (composé parent) lors des essais et les seuils obtenues étant plus faibles, il est proposé de déterminer les valeurs seuils du tétrachlorure de silicium à partir de ceux de l'acide chlorhydrique comme cela est présenté ci-dessus.

Aucun facteur d'incertitude n'étant retenu (cf. paragraphe 9.1), ces valeurs sont proposées pour la fixation des seuils des effets létaux en cas d'émission accidentelle de tétrachlorure de silicium :

TEMPS (min)	SELS	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1	35 306	4 994
10	3 798	537
20	1 942	275
30	1 311	186
60	670	95
120	346	49
240	176	25
480	91	13

TEMPS (min)	SPEL	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1	19 443	2 750
10	2 298	325
20	1 202	170
30	831	118
60	424	60
120	226	32
240	113	16
480	62	8,8

### 9.3 Seuils des effets irréversibles

#### 9.3.1 Choix de l'étude

Une seule étude de toxicité aiguë de qualité satisfaisante est disponible. Il s'agit de l'étude Jean *et al.*, 2006 dans laquelle les rats (5 animaux par sexe et par concentration) ont été exposés à des concentrations de 1 209, 1 497 et 3 051 ppm pendant 60 minutes. Parmi les 10 rats ayant survécu jusqu'à la fin de la période d'observation, une opacité cornéenne uni ou bilatérale a été observée chez 6 d'entre eux.

#### 9.3.2 Détermination des seuils

Il a donc été noté qu'une exposition à une concentration de 1 209 ppm (plus faible concentration testée dans l'étude) pendant une heure induit une opacité cornéenne uni ou bilatérale chez les rats exposés. Le nombre de rats présentant cet effet à cette concentration n'est pas rapporté dans la publication.

Comme indiqué dans le paragraphe 9.1, un facteur d'incertitude de 3 est utilisé pour prendre en compte la variabilité intra-espèce. L'ajout d'un facteur inter-espèce n'est pas jugé nécessaire compte tenu de l'effet local qui est constaté.

Les valeurs suivantes sont proposées pour les seuils des effets irréversibles en cas d'émission accidentelle de tétrachlorure de silicium, en utilisant la méthodologie française avec les valeurs de n par défaut (n=1 pour les temps supérieurs à 60 minutes et n=3 pour les temps inférieurs à 60 min) :

TEMPS (min)	SEI	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1	11 156	1 578
10	5 175	732
20	4 108	581
30	3 592	508
60	2 849	403
120	1 425	202
240	712	101
480	356	50

De la même façon que pour les effets létaux, l'approche visant à se baser sur les valeurs seuils des effets irréversibles de l'acide chlorhydrique, en les divisant par 4, a été appliquée et cela conduit aux valeurs suivantes :

TEMPS (min)	SEI	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1	4 260	603
10	424	60
20	212	30
30	141	20
60	71	10
120	35	5
240	18	2,5
480	9,2	1,3

Compte tenu de la difficulté à déterminer des concentrations létales pour le tétrachlorure de silicium (composé parent) lors des essais et les seuils obtenus étant plus faibles, il est proposé de retenir les seuils des effets irréversibles calculés à partir de ceux de l'acide chlorhydrique.

#### 9.4 Seuils des effets réversibles

La détermination des SER n'a pas été possible compte tenu des études disponibles.

L'application de l'approche basée sur l'acide chlorhydrique n'a pas non plus été possible en raison de l'absence de seuils des effets réversibles français pour cette substance.

#### 9.5 Seuil de perception

Le tétrachlorure de silicium est un liquide incolore à l'odeur piquante dont la limite de détection olfactive est variable selon les individus de 1 à 5 ppm (7 à 35 mg.m<sup>-3</sup>) (NJ Health, 2010).



## 10 CONCLUSION

### ◆ Seuils des effets létaux

TEMPS (min)	SELS	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1*	35 306	4 994
10	3 798	537
20	1 942	275
30	1 311	186
60	670	95
120	346	49
240	176	25
480	91	13

TEMPS (min)	SPEL	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1*	19 443	2 750
10	2 298	325
20	1 202	170
30	831	118
60	424	60
120	226	32
240	113	16
480	62	8,8

---

\* D'un point de vue toxicologique, il n'est pas pertinent de déterminer de valeur seuil pour un effet donné (léta, irréversible ou réversible) pour des durées d'exposition inférieures à 10 minutes. Ceci s'explique en raison de la physiologie respiratoire et les apnées réflexes mis en jeu en cas d'exposition à des substances irritantes par inhalation.

Ainsi, la valeur du seuil de toxicité aiguë pour une exposition d'une minute est purement une donnée mathématique calculée sans réelle valeur toxicologique.

◆ **Seuils des effets irréversibles**

TEMPS (min)	SEI	
	mg.m <sup>-3</sup>	ppm
1*	4 260	603
10	424	60
20	212	30
30	141	20
60	71	10
120	35	5
240	18	2,5
480	9,2	1,3

◆ **Seuils des effets réversibles**

La détermination des SER n'a pas été possible compte tenu des études disponibles.

◆ **Seuil de perception**

Le tétrachlorure de silicium est un liquide incolore à l'odeur piquante dont la limite de détection olfactive est variable selon les individus de 1 à 5 ppm (7 à 35 mg.m<sup>-3</sup>) (NJ Health, 2010).

---

*\* D'un point de vue toxicologique, il n'est pas pertinent de déterminer de valeur seuil pour un effet donné (léta, irréversible ou réversible) pour des durées d'exposition inférieures à 10 minutes. Ceci s'explique en raison de la physiologie respiratoire et les apnées réflexes mis en jeu en cas d'exposition à des substances irritantes par inhalation.*

*Ainsi, la valeur du seuil de toxicité aiguë pour une exposition d'une minute est purement une donnée mathématique calculée sans réelle valeur toxicologique.*

## 11 REFERENCES

- ACUTEX** (2006) - Methodology to develop AETLs. Acute Exposure Project. *European Commission*.
- ARIA** (2007) - Fuite de tétrachlorure de silicium et de chlorure d'hydrogène dans une usine chimique. *Analyse, Recherche et Information sur les Accidents, Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels*.
- Bernstein J.A.** (1993) - Reactive Airways Dysfunction Syndrome (RADS). *DPICtions publication of the Drug & Poison Information Center, University of Cincinnati*, **12**, 2.
- Carpenter C.P., Smyth H.F., Jr. and Pozzani U.C.** (1949) - The assay of acute vapor toxicity, and the grading and interpretation of results on 96 chemical compounds. *J Ind Hyg Toxicol*, **31**, 6, 343-346.
- Dow** (1997) - An acute whole body inhalation toxicity study of silicon tetrachloride in Fischer 3444 rats, Report 1997-10000-42985. *Dow Corning Corporation*.
- ECHA** (2021) - REACH Registration Dossier of Silicon tetrachloride. *European Chemicals Agency*, <https://chem.echa.europa.eu/100.030.037>.
- EGLE** (2022) - Interoffice communication: File for Silicon tetrachloride (CAS # 10026-04-7). *Michigan department of environment, great lakes and energy*.
- Finney D.J.** (1971) - Probit Analysis. 3rd Edition, Cambridge University Press, Cambridge.
- Hoyle W.C.** (1982) - Bulk terminals: silicon tetrachloride incident, in: G.F. Bennett, S. Feates, L. Wilder (Eds.), *Hazardous Materials Spills Handbook*, McGraw-Hill, New York.
- ICSC** (2002) - International Chemical Safety Card of Silicon Tetrachloride. *International Labour Organization*.
- INERIS** (2003) - Seuils de Toxicité Aiguë, Acide chlorhydrique. *Institut national de l'environnement industriel et des risques*.
- INERIS** (2007) - Méthodologie de détermination des valeurs seuils de toxicité aiguë françaises en cas d'émission accidentelle de substances chimiques dans l'atmosphère N°DRC-07-82347-07520A. *Institut national de l'environnement industriel et des risques*.
- Jean P.A., Gallavan R.H., Kolesar G.B., Siddiqui W.H., Oxley J.A. and Meeks R.G.** (2006) - Chlorosilane acute inhalation toxicity and development of an LC50 prediction model. *Inhal Toxicol*, **18**, 8, 515-522.
- Kapias T., Griffiths R.F. and Stefanidis C.** (2001) - Spill behaviour using REACTPOOL. Part II. Results for accidental releases of silicon tetrachloride (SiCl<sub>4</sub>). *J Hazard Mater*, **81**, 3, 209-222.
- Kizer K.W., Garb L.G. and Hine C.H.** (1984) - Health effects of silicon tetrachloride. Report of an urban accident. *J Occup Med*, **26**, 1, 33-36.
- Klimisch H.J., Andreae M. and Tillmann U.** (1997) - A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data. *Regul Toxicol Pharmacol*, **25**, 1, 1-5.
- Monsanto** (1978) - Toxicity studies on silicon tetrachloride. *Monsanto Company*.
- NJ Health** (2010) - Hazardous Substance Fact Sheet, Silicon tetrachloride. *New Jersey Department of Health*.
- NRC** (2012) - Acute Exposure Guideline Levels for Silicon tetrachloride, Volume 11. *National Research Council, United States Environmental Protection Agency*.
- Promisloff R.A., Lenchner G.S., Phan A. and Cichelli A.V.** (1990) - Reactive airway dysfunction syndrome in three police officers following a roadside chemical spill. *Chest*, **98**, 4, 928-929.
- RIVM** (2017) - Probit function technical support document, Tetrachlorosilane. *Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu*.
- RIVM** (2023) - Interventiewaarden voor incidentbestrijding: interventiewaarden, stofdocumenten en handleiding - Silicon Tetrachloride. *Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu*, 550-552.
- USCG** (1999) - Chemical Hazard Response Information System (CHRIS) - Hazardous Chemical Data. *United States Coast Guard*.

## 12 ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Critères pour la cotation de Klimisch (1997)	1
Annexe 2	Liste des experts toxicologues ayant validé le rapport final	1
Annexe 3	Produit de sortie du logiciel (Jean <i>et al.</i> , 2006, rats mâles et femelles)	3

**Annexe 1**  
**Critères pour la cotation de Klimisch et al., 1997**

<b>Cotation</b>	<b>Catégorie de validité</b>
<b>1</b>	<b>Valide sans restriction</b>
- 1a	- Etude BPL respectant les tests standardisés (OCDE, EC, EPA, FDA, etc.)
- 1b	- Comparable à des tests standardisés ("guidelines")
- 1c	- Protocole en accord avec méthode standardisée nationale (AFNOR, DIN, etc.)
- 1d	- Protocole en accord avec d'autres méthodes standardisées scientifiquement acceptées, et suffisamment détaillé.
<b>2</b>	<b>Valide avec restriction</b>
- 2a	- Etude standardisée sans documentation détaillée
- 2b	- Etude standardisée avec restrictions acceptables
- 2c	- Comparable à une étude standardisée avec restrictions acceptables
- 2d	- Protocole en accord avec les méthodes standardisées nationales, avec restrictions acceptables
- 2e	- Etude bien documentée et en accord avec les principes scientifiques, acceptable pour l'évaluation
- 2f	- Méthode de calcul acceptée
- 2g	- Données provenant d'ouvrages de références et de collecte de données
<b>3</b>	<b>Non valide</b>
- 3a	- Document insuffisant pour l'évaluation
- 3b	- Déficiences méthodologiques significatives
- 3c	- Protocole inconcevable
<b>4</b>	<b>Non évaluable</b>
- 4a	- Résumé
- 4b	- Littérature secondaire
- 4c	- Référence originale non disponible
- 4d	- Référence originale dans un autre langage que la langage international
- 4e	- Documentation insuffisante pour l'évaluation

**Annexe 2**  
**Liste des experts toxicologues ayant validé le rapport final**

<b>Nom</b>	<b>Prénom</b>
BRAGENÇA	Coralie
COINTOT	Marie-Laure
FORLINI	Carole
GAOU	Isabelle
MONTEIL	Christelle
MULLOT	Jean-Ulrich

### Annexe 3

#### Produit de sortie du logiciel (Jean *et al.*, 2006, rats mâles et femelles)

Substance : Tétrachlorure de silicium

Espèce : Rats Fischer 344 (mâles et femelles)

Référence de l'étude : ECHA, 2021 ; Jean *et al.*, 2006

Durée d'exposition expérimentale (minutes) : 60

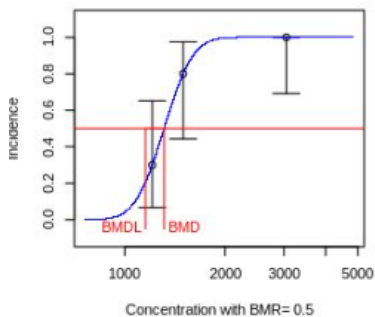
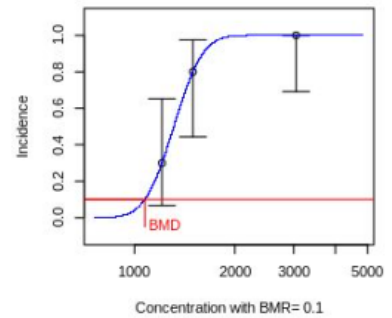
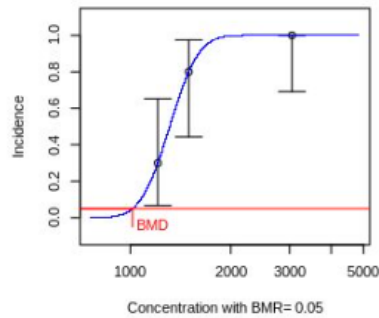
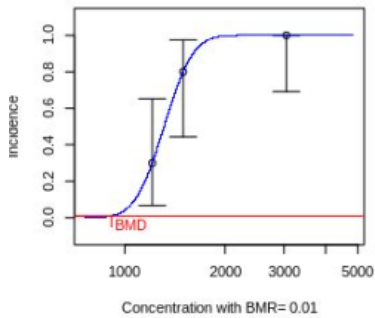
#### Données

#	Concentration	Sujets	Incidence
1	1209	10	3
2	1497	10	8
3	3051	10	10

#### Convergence de l'estimation des paramètres = convergé

#### Estimation des paramètres :

Paramètre	Estimation	Limite inf. IC	Limite sup. IC
pente ( $\beta$ )	6.393	2.216	11.29
intercept ( $\alpha$ )	-45.9	-81.09	-15.78



### Ajustement du modèle :

Maximum du log-vraisemblance = -11.11

#	Résidus standardisés
1	8.44e-05
2	3.19e-05
3	0.000588

Test du  $X^2$  = 3.534e-07

Qualité de l'ajustement = 0.9995

### Calcul de la Benchmark Dose (Indice de confiance = 0,95) :

Benchmark Response	BMD	BMDL
0.01	912.1	428.3
0.05	1015	579.8
0.1	1074	680.4
0.5	1312	1154



**Extrapolation de la Benchmark Dose (Indice de confiance = 0,95):**

Ces résultats ont été obtenus en considérant la constante C<sup>T</sup>, avec n=3 pour les durées inférieures aux données et n=1 pour les durées supérieures aux données.

Benchmark Response	Durée	BMD	BMDL
0.01	1	3571	1677
0.01	10	1657	778.3
0.01	20	1315	617.7
0.01	30	1149	539.6
0.01	60	912.1	428.3
0.01	120	456	214.1
0.01	240	228	107.1
0.01	480	114	53.54
0.05	1	3972	2270
0.05	10	1844	1054
0.05	20	1463	836.2
0.05	30	1278	730.5
0.05	60	1015	579.8
0.05	120	507.3	289.9
0.05	240	253.7	144.9
0.05	480	126.8	72.47
0.1	1	4204	2664
0.1	10	1952	1236
0.1	20	1549	981.3
0.1	30	1353	857.2
0.1	60	1074	680.4
0.1	120	537	340.2
0.1	240	268.5	170.1
0.1	480	134.2	85.05
0.5	1	5138	4519
0.5	10	2385	2097
0.5	20	1893	1665
0.5	30	1653	1454
0.5	60	1312	1154
0.5	120	656.2	577.1
0.5	240	328.1	288.6
0.5	480	164	144.3

