

ENSP
ECOLE NATIONALE DE
LA SANTE PUBLIQUE

RENNES



Mémoire de fin d'études

Ingénieur du Génie Sanitaire

Date du Jury : **27 septembre 2007**

**Risques sanitaires encourus par une
population vivant au voisinage d'une
unité de fonderie de zinc et liés à la
présence de thallium et d'antimoine**

Hélène IMBERT

Ingénieur INSA Toulouse

Référent professionnel : Nicolas SAUTHIER (IGS CIRE Midi-Pyrénées)

Référent pédagogique : Jean CARRE

Remerciements

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à tous les membres de la CIRE Midi-Pyrénées :

- Nicolas Sauthier, pour m'avoir encadrée et orientée durant ces quatre mois ;
- Valérie Schwoebel pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe ;
- Marion avec qui j'ai partagé un bureau, la problématique UMICORE et de bons moments ;
- Anne, Anne-Cécile, Cécile, Jérôme et Martine qui ont contribué à rendre ce stage agréable.

Je remercie également Jean Carré, professeur à l'ENSP, pour son aide à distance.

Je pense évidemment à Axelle et Anne-Laure pour la relecture et la richesse de nos multiples échanges...

Enfin, que tous les gens qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire soient ici remerciés.

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
1 L'ANTIMOINE DANS L'ENVIRONNEMENT : GENERALITES	3
1.1 L'antimoine et ses propriétés.....	3
1.2 Les différentes formes chimiques de l'antimoine.....	3
1.2.1 Les formes inorganiques	3
1.2.2 Les formes organiques.....	4
1.3 Les différentes sources d'antimoine dans l'environnement	4
1.3.1 Sources naturelles.....	4
1.3.2 Sources anthropiques	4
1.4 Géochimie de l'antimoine et mécanismes de transfert	5
1.4.1 Comportement dans l'air	5
1.4.2 Comportement dans les sols	5
1.4.3 Comportement dans l'eau	6
1.4.4 Passage d'un compartiment à un autre	6
1.4.5 Bioconcentration chez les organismes vivants	6
1.5 Valeurs réglementaires	7
1.5.1 Dans les sols.....	7
1.5.2 Dans l'eau	8
1.5.3 En milieu de travail	8
1.6 Concentrations en antimoine dans des milieux contaminés	8
2 LE THALLIUM DANS L'ENVIRONNEMENT : GENERALITES.....	9
2.1 Le thallium et ses propriétés.....	9
2.2 Les différentes formes chimiques.....	9
2.3 Les différentes sources de thallium dans l'environnement	9
2.3.1 Sources naturelles.....	9
2.3.2 Sources anthropiques	10
2.4 Géochimie du thallium et mécanismes de transfert	10
2.4.1 Comportement dans l'air	10
2.4.2 Comportement dans les sols	10
2.4.3 Comportement dans l'eau	11
2.4.4 Passage d'un compartiment à un autre	11
2.4.5 Bioconcentration chez les organismes vivants	11
2.5 Valeurs réglementaires	12
2.5.1 Dans les sols.....	12
2.5.2 Dans l'eau	12
2.5.3 En milieu de travail	13
2.6 Concentrations en thallium en milieux contaminés.....	13
3 CONNAISSANCES A PROPOS DU SITE DE VIVIEZ	14
3.1 Contexte industriel.....	14
3.1.1 UMICORE : production de zinc.....	15
3.1.2 Les sources de pollution identifiées sur la zone d'étude	17
3.1.3 Autres industries du site	18
3.1.4 La centrale thermique de Boisse-Penchat	18

3.2	Contexte environnemental	18
3.2.1	Généralités	18
3.2.2	Une géomorphologie particulière	18
3.2.3	Géologie, hydrogéologie et hydrologie locale.....	18
3.2.4	Caractéristiques des sols	20
3.3	Contexte populationnel	20
4	EVALUATION DES RISQUES SANITAIRES	22
4.1	Identification des dangers et relations dose-réponse de l'antimoine	22
4.1.1	Toxico-dynamique.....	22
4.1.2	Effets sur la santé	24
4.1.3	Relations dose-réponse	25
4.2	Identification des dangers et relations dose-réponse du thallium	27
4.2.1	Toxico-dynamique.....	27
4.2.2	Effets sur la santé	29
4.2.3	Relations dose-réponse	31
4.3	Estimation des expositions.....	32
4.3.1	Schéma conceptuel	32
4.3.2	Identification des voies d'exposition aux polluants	32
4.3.3	Populations vulnérables	33
4.3.4	Modalités d'exposition.....	33
4.3.5	Variables d'exposition	34
4.3.6	Scénarii d'exposition	36
4.3.7	Doses d'exposition.....	37
4.4	Caractérisation du risque.....	38
4.4.1	Présentation de l'arbre décisionnel du guide de gestion des sites et sols pollués	38
4.4.2	Détermination d'une gamme de concentrations reliée à des niveaux de risque ..	39
4.5	Analyse de la méthode et des incertitudes	42
4.5.1	La méthode.....	42
4.5.2	Les incertitudes.....	42
4.6	Discussion des résultats.....	44
5	QUELLES MESURES PEUT-ON PROPOSER A UNE POPULATION EXPOSEE A CES POLLUANTS ?	46
	CONCLUSION	49
	BIBLIOGRAPHIE	51
	LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	56
	LISTE DES ANNEXES.....	I

Liste des sigles utilisés

AFSSA	: Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
APT	: Tartrate de Potassium et d'Antimoine
AQT	: Apport Quotidien Tolérable
AST	: Tartrate de Sodium et d'Antimoine
ATSDR	: Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BCF	: Facteurs de Bioconcentration
BRGM	: Bureau de Recherches de Géologiques et Minières
CIRC	: Centre International de Recherche contre le Cancer
CIRE	: Cellule Inter Régionale d'Epidémiologie
DJE	: Dose Journalière d'Exposition
DJT	: Dose Journalière Tolérable
DL	: Dose Létale
EDR	: Etude Détaillée des Risques
EQRS	: Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires
ERS	: Evaluation des Risques Sanitaires
ESR	: Etude Simplifiée des Risques
ICPE	: Installation Classée pour la Protection de l'Environnement
ICRP	: International Commission on Radiological Protection
IEM	: Interprétation de l'Etat des Milieux
INERIS	: Institut National de l'Environnement industriel et des RISques
INRA	: Institut National de Recherche Agronomique
INRS	: Institut National de Recherche et de Sécurité
LOAEL	: Low Observed Adverse Effect Level
MCL	: Maximum Contaminant Level
MEDD	: Ministère de l'Environnement et du Développement Durable
NOAEL	: No Observed Adverse Effect Level
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
QD	: Quotient de Danger
RfC	: Concentration de Référence
RfD	: Dose de Référence
SNAM	: Société Nouvelle d'Affinage des Métaux
US EPA	: Agence de Protection de l'Environnement Américaine
VCI	: Valeur de Constat d'Impact
VME	: Valeur Moyenne d'Exposition
VTR	: Valeur Toxicologique de Référence

INTRODUCTION

La commune de Viviez (1 427 habitants) située à proximité de Decazeville dans l'Aveyron s'est développée au sein d'un bassin houiller dans la vallée du Lot. Le contexte géologique du site a favorisé près de 150 ans d'activité industrielle et minière.

Localisée dans le bassin du Riou Mort, affluent du Lot, l'usine UMICORE produisait essentiellement du zinc à partir de minerais extraits dans la région. Les minerais contenaient environ 50% de zinc mais aussi du cadmium, du cuivre, du plomb, de l'argent et du soufre [1]¹. L'extraction et la purification du zinc par électrolyse étaient réalisées en plusieurs phases et conduisaient à la formation de boues chargées en éléments métalliques.

L'activité de préparation du zinc a cessé en 1987 pour laisser place à la seule activité de laminage dans une nouvelle unité de production. Toutefois, la contamination résiduelle du site liée aux activités historiques demeure importante, notamment du fait de la présence de zones de stockage des résidus d'extraction mais également de la contamination des sols, des nappes et des cours d'eau aux alentours.

De nombreuses études de caractérisation ont été menées sur certaines zones du site depuis les années 1980, se limitant, pour la plupart, aux impacts liés au cadmium et au zinc, et, dans une moindre mesure, au cuivre et au plomb.

En 2003, consécutivement aux résultats de l'Etude Simplifiée des Risques (ESR) qui avait mis en évidence la présence de huit zones contaminées, une Etude Détaillée des Risques (EDR) a été réalisée. Les calculs de risques pour la santé humaine ont permis d'identifier principalement trois métaux toxiques - l'arsenic, le cadmium et le plomb - qui s'avèrent engendrer des risques sanitaires inacceptables pour les travailleurs et les habitants résidant autour du site. Ces risques sont notamment en lien avec l'ingestion et l'inhalation de sol de surface et de poussières sur les lieux de l'entreprise, dans les jardins et la consommation d'aliments autoproduits et concernent les habitants de Viviez et du Crouzet.

L'étude de la situation a conduit la Cellule Inter Régionale d'Epidémiologie (CIRE) à s'interroger sur la pertinence de conduire une étude d'imprégnation au cadmium et un dépistage du plomb dans la population riveraine. Des protocoles d'études sont en cours d'élaboration.

Cependant, la pollution des sols, suite à l'exploitation d'un minerai de zinc, se caractérise souvent par la présence d'autres métaux et métalloïdes, qui peuvent être toxiques. Si le cadmium, l'arsenic et le plomb sont les trois principaux contaminants identifiés pour le site de Viviez, d'autres sont également présents. La littérature fait notamment allusion à la présence de thallium (Tl) et d'antimoine (Sb) comme étant fréquemment associés au minerai de zinc et au charbon [2 ; 3]. Un prélèvement réalisé dans une des zones de l'étude a montré une concentration en thallium de 77 ppm. Par ailleurs, le thallium et l'antimoine sont connus comme étant de violents poisons pour l'homme.

Au vu de ces informations, la CIRE a souhaité qu'une évaluation des risques sanitaires (ERS) soit réalisée sur ces deux polluants et a proposé un mémoire sur ce sujet.

Une campagne d'échantillonnage spécifique, financée par l'administration sanitaire, a donc été programmée pour le premier semestre 2007. Cependant, le préfet de l'Aveyron a jugé souhaitable que de réels engagements soient pris par l'industriel quant aux modalités de dépollution du site avant d'engager toute action et notamment l'information des populations. Ces engagements n'ayant toujours pas été actés, aucun échantillonnage n'a pu être réalisé pour l'heure.

¹ : les numéros entre crochets renvoient à la bibliographie

L'objectif de ce mémoire est double : il s'agit dans un premier temps de valider l'existence de risques sanitaires liés au thallium et à l'antimoine et ceci par le biais d'une évaluation des risques sanitaires. Cependant, l'absence de données de concentrations dans les sols a entraîné une modification de la dernière étape de l'ERS. En effet, les niveaux de risque ne pouvant être calculés, il a été décidé d'utiliser les niveaux de risque définis par la réglementation afin d'établir des gammes de concentrations associées à ces différents niveaux de risque, qui permettront aux décideurs d'agir lorsque les concentrations dans les sols seront connues. Dans un second temps, la faisabilité d'actions environnementales et de santé publique en réponse à ces risques sera étudiée, l'objectif étant de déterminer les solutions que l'on pourrait proposer à des populations exposées au thallium et/ou à l'antimoine.

Ainsi, ce mémoire s'inscrit dans un ensemble de travaux visant à évaluer l'impact sanitaire de l'exposition à différents polluants sur la population locale et s'articule de la façon suivante : dans un premier temps, une revue bibliographique des connaissances environnementales sur l'antimoine et le thallium est présentée, puis, une description est faite de la zone d'étude, d'un point de vue industriel, environnemental et populationnel. Le couplage de ces informations permet de réaliser ensuite l'évaluation des risques sanitaires. Enfin, suite à la hiérarchisation des risques obtenue, des mesures de gestion sont proposées et discutées.

1 L'ANTIMOINE DANS L'ENVIRONNEMENT : GENERALITES

1.1 L'antimoine et ses propriétés

L'antimoine, de symbole chimique Sb, présente à l'état pur un aspect métallique argenté, dur et cassant, qui possède des propriétés physiques communes avec ses éléments voisins dans la classification périodique et notamment avec l'arsenic. Comme ce dernier, l'antimoine est un mauvais conducteur (électronégativité importante), ce qui l'apparente à la famille des métalloïdes, et est un élément chalcophile, c'est-à-dire qu'il se combine facilement au soufre dans les réseaux cristallins [4].

L'antimoine pur est relativement rare : il est le 65^{ème} élément constitutif de la croûte terrestre, à raison de 0,2 ppm en moyenne [5]. Cependant, c'est un élément ubiquiste puisqu'il est distribué à la fois dans les sols, l'eau et les organismes vivants.

Sa capacité à former de nombreux oxydes et sels rend sa chimie relativement complexe puisque le comportement de l'antimoine est principalement fonction de la forme sous laquelle il est présent.

Enfin, à l'heure actuelle, aucune fonction biologique de l'antimoine n'a été démontrée [6].

1.2 Les différentes formes chimiques de l'antimoine

Parce que la toxicité et le comportement géochimique de l'antimoine dépendent de la forme chimique sous laquelle il se trouve, il est important de distinguer les différents composés connus de l'antimoine. Cependant, les méthodes employées pour déterminer les différents états de l'antimoine dans les milieux sont pour l'heure imparfaites et permettent seulement de déterminer l'état d'oxydation de l'élément et non de connaître sa spéciation chimique précise. Il faut également noter que l'instabilité des éléments considérés constitue une difficulté importante dans la recherche des différents composés de l'antimoine [7].

Le pouvoir polluant de l'antimoine ayant été reconnu par l'Agence de Protection de l'Environnement américaine – US EPA et la Communauté Européenne notamment, de nombreuses études sur la spéciation de ce composé sont en cours. Une synthèse des connaissances actuelles est présentée ci-dessous.

Comme l'arsenic, l'antimoine peut former des composés dont le degré d'oxydation va de +3 à -5. Généralement quatre espèces chimiques sont prises en considération [8] :

- Sb (-III), espèce chargée négativement (anion antimoniure), plutôt rare ;
- Sb (0), la forme élémentaire ;
- Sb (+III), forme ionisée correspondant au cation trivalent, possède des propriétés réductrices ;
- Sb (+V), forme ionisée la plus oxydée, qui avec le cation trivalent forme un couple oxydoréducteur (Sb^{3+}/Sb^{5+}). Il s'agirait de l'espèce la plus répandue dans les sols [9].

A l'heure actuelle, plusieurs études sont en cours afin de mettre au point des méthodes de détermination des différentes valences de l'antimoine dans les sols [9-10]. En effet, cette notion de spéciation est primordiale car elle joue un rôle non seulement sur la mobilité et la biodisponibilité du composé mais également sur sa toxicité pour l'homme.

1.2.1 Les formes inorganiques

Les formes inorganiques, les plus nombreuses, sont les suivantes :

- Sb_2O_3 , trioxyde d'antimoine, utilisé dans la production de verre, de céramique et d'émaux ainsi que dans l'industrie textile. Il peut être produit par grillage de trisulfure d'antimoine, par combustion d'antimoine dans l'air ou dans l'oxygène, par hydrolyse alcaline de composés halogénés

d'antimoine (trichlorure, tribromure ou triiodure) ou par hydrolyse du trisulfure d'antimoine avec de la vapeur chauffée [2].

- Sb_2O_5 est la forme inorganique pentavalente majoritairement retrouvée dans les eaux de surface et les effluents miniers [11].
- SbH_3 , trihydrure d'antimoine, est un gaz formé soit par l'action d'acides sur des alliages d'antimoine, soit par réduction de composés d'antimoine, soit par électrolyses de solutions acides ou basiques en utilisant une cathode renfermant de l'antimoine [2].
- SbCl_3 , chlorure d'antimoine, est obtenu par réaction du chlore sur l'antimoine ou par dissolution d'oxydes d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique concentré chaud [2].
- L'antimonite, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ est lié au cation trivalent, contrairement à l'antimoniate $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, relié au cation pentavalent.

1.2.2 Les formes organiques

Les formes organiques correspondent à l'association de la molécule d'antimoine à des chaînes carbonées. Leur origine dans l'environnement est double : il peut s'agir soit de composés méthylés par des microorganismes, soit de rejets anthropiques dans l'environnement.

L'antimoine de degré d'oxydation (-III), relativement rare car instable, est principalement représenté par des dérivés organiques.

Les formes organiques de l'antimoine les plus connues sont le tartrate de potassium et d'antimoine (APT) et le tartrate de sodium et d'antimoine (AST), toutes deux associées à l'antimoine pentavalent. L'APT est notamment utilisé comme émétique en cas d'ingestion de poisons divers, mais aussi comme insecticide et pesticide. Ces antimonies organiques pentavalents sont également le traitement principal contre la leishmaniose (parasitose des pays tropicaux) [2].

1.3 Les différentes sources d'antimoine dans l'environnement

1.3.1 Sources naturelles

Rarement présent dans l'environnement à l'état pur (Sb), on trouve souvent l'antimoine associé à des concentrations importantes en arsenic dans les minerais sulfurés. Les minerais principaux sont la stibine (Sb_2S_3) et la valentinite (Sb_2O_3). Les réserves mondiales d'antimoine sont estimées à environ deux millions de tonnes [11]. L'antimoine est également connu pour être associé au minerai d'arsenic dans certaines mines d'or [4]. Il faut noter que 41% des émissions atmosphériques d'antimoine provient de sources naturelles : particules de sols transportées par le vent, éruptions volcaniques, embruns, feux de forêts... [2].

1.3.2 Sources anthropiques

Les activités humaines constituent la majorité des apports en antimoine dans l'environnement [2].

Les sources d'antimoine stable sont liées aux activités minières et industrielles ainsi qu'au trafic automobile, avec des rejets mondiaux estimés à environ 38 tonnes par an [11].

Ces activités sont à l'origine de rejets atmosphériques, c'est le cas de l'industrie des métaux non-ferreux (cuivre, plomb et zinc notamment) comprenant des activités d'extraction, de fusion et de raffinage mais également de la combustion du charbon et des ordures. Les rejets dans l'eau proviennent d'industries liées à la production et à l'utilisation de l'antimoine et de ses composés [2].

Cependant, la majeure partie de l'antimoine d'origine anthropique se retrouve dans les sols, notamment par dépôt de particules atmosphériques.

Il est difficile de déterminer les composés de l'antimoine présent dans les différents milieux. Toutefois, il semblerait que la majorité de l'antimoine émis le soit sous forme de

trioxyde, relargué dans l'environnement par les activités de combustion de charbon ou d'extraction de minerais contenant de l'antimoine [12].

D'autre part, il semblerait que la majeure partie de l'antimoine retrouvée dans les sols aux abords des axes routiers soit sous la forme pentavalente, mais il est possible que la forme trivalente soit émise puis oxydée dans l'environnement [10].

1.4 Géochimie de l'antimoine et mécanismes de transfert

La mobilité des différentes formes chimiques de l'antimoine est un phénomène très complexe, contrôlé par de nombreux processus chimiques et biologiques, comme des réactions de sorption/désorption, d'oxydoréduction, des mécanismes de volatilisation et de méthylation microbiologique. Ces phénomènes sont encore mal connus et de nombreuses études sont en cours sur ce sujet. Une synthèse des connaissances actuelles est présentée ci-dessous.

1.4.1 Comportement dans l'air

L'antimoine est un métal relativement volatil. Sous forme vapeur suite à un processus de combustion, il se condense sur les matières particulaires en suspension dont le diamètre est inférieur au micromètre [13]. L'antimoine peut donc être transporté sur de longues distances depuis son point d'émission.

Les plus fortes concentrations d'antimoine dans l'atmosphère ont été retrouvées au voisinage de fonderies de cuivre, de zinc ou de plomb [2].

D'autre part, le trihydrure d'antimoine (SbH_3) est un gaz toxique, susceptible de se former en présence d'hydrogène naissant et d'antimoine ou de ses composés. Il s'agit d'un composé peu stable qui se décompose en antimoine et hydrogène, plutôt lentement à température ambiante mais l'humidité augmente la vitesse de décomposition [14].

1.4.2 Comportement dans les sols

A l'heure actuelle, il est très difficile de connaître le comportement des différentes espèces de l'antimoine dans les sols. En effet, de nombreuses lacunes existent dans les méthodes d'analyse et celles-ci ne permettent pas d'avoir une connaissance précise des espèces présentes dans chacune des phases. Il est donc compliqué d'en déduire le comportement de chaque espèce individuellement. D'autre part, les auteurs sont partagés sur la plus ou moins grande mobilité de l'antimoine dans les sols. La bibliographie fait cependant état de certaines connaissances, exposées dans le paragraphe suivant.

L'antimoine est susceptible d'être présent dans les sols sous forme de sulfures très peu solubles ainsi que sous forme d'anions inorganiques, antimonite Sb(III)O_2^- et antimoniate Sb(V)O_3^- et sous diverses formes organiques méthyliées, comme le triméthyl-stibine, $\text{Sb(CH}_3)_3$ [11]. Sous sa forme oxydée Sb_2O_3 , l'antimoine est complètement immobile [15]. Pour certains auteurs [4 ; 15 ; 16], la mobilité de l'antimoine est fortement limitée par les phénomènes d'adsorption sur des composés relativement peu mobiles tels que les hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse de même que certains solides organiques tels que les acides humiques. Cette adsorption est favorisée par des conditions faiblement acides. Ainsi, ces auteurs considèrent que l'antimoine s'accumule globalement en surface, sur une couche de 20 cm d'épaisseur environ.

En revanche, d'autres auteurs [11 ; 17] utilisent l'occurrence de l'antimoine dans les eaux, sa concentration dans les charbons et les schistes carbonneux ainsi que son association avec les hydroxydes de fer et de manganèse comme preuves d'une mobilité relativement élevée de l'antimoine. Pour ces mêmes auteurs, la migration de l'antimoine dans les sols profonds est donc aisée. L'adsorption de la forme trivalente de l'antimoine sur les hydroxydes de fer pourrait favoriser son oxydation puis le relargage de la forme pentavalente et ce sur une large gamme de pH [18].

L'INERIS [2] et l'ATSDR [13] se font tous deux échos de ces discussions.

Par ailleurs, contrairement aux autres éléments traces, il semblerait que le pH ne soit pas un facteur important de la mobilité de l'antimoine dans les sols (passage de la phase solide à la phase mobile) [19]. L'étude de Lintschinger confirme la faible disponibilité de l'antimoine présente dans les sols mais l'auteur précise qu'il est très difficile de conclure sur le devenir de l'antimoine sur de longues périodes [16].

Enfin, l'influence des microorganismes sur la mobilité de l'antimoine dans les sols est peu documentée, sauf en ce qui concerne la biométhylation par laquelle les microorganismes pourraient agir en formant des espèces volatiles [11].

1.4.3 Comportement dans l'eau

La solubilité de l'antimoine dans l'eau est très variable en fonction de la forme sous laquelle il se trouve. L'antimoine métallique (Sb) est insoluble dans l'eau. Il en est de même pour les composés inorganiques de l'antimoine, tandis que les composés se liant à des ligands organiques deviennent solubles. Certains sels d'antimoine sont solubles dans l'eau, tels que le trichlorure, le sulfate, le tartrate de potassium et le pentachlorure alors que les oxydes ont tendance à précipiter. Le devenir de l'antimoine dans un environnement aquatique est déterminé par plusieurs facteurs incluant entre autres, le pH, la température, l'alcalinité et le potentiel d'oxydoréduction. Dans l'eau, l'antimoine peut être présent sous la forme d'un ion ou d'un complexe soluble [20].

Dans les conditions de pH et d'oxydo-réduction des eaux douces naturelles et en l'absence de sulfures, l'antimoine, quel que soit son état de valence, est quasiment exclusivement présent dans la fraction dissoute [11].

Dans les eaux de surface naturelles, l'antimoine existe aux états de valence (+III), théoriquement seul en milieu anoxique, et (+V), très largement dominant en environnement oxydant (>90% de l'antimoine total dissous). Bien que peu d'informations soient disponibles sur la spéciation de l'antimoine, la forme prédominante semble être celle de l'oxoanion pentavalent $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ [12].

La présence d'autres formes a cependant été rapportée dans la littérature, ainsi que la présence de Sb(III) dans des eaux souterraines ou les eaux de pluie. Ces anomalies pourraient résulter d'une activité biologique ou encore de la réduction photochimique de Sb(V). L'oxydation de Sb(III) en Sb(V) est totale après 3 à 5 jours en présence d'oxyhydroxydes de fer ou de manganèse. La biométhylation de l'antimoine serait stimulée par la présence d'arsenic, dont, à l'inverse, la biométhylation est inhibée en présence d'antimoine [11].

1.4.4 Passage d'un compartiment à un autre

La faible solubilité des composés de l'antimoine limite fortement le passage du milieu sol au milieu eau. La fraction la plus importante de l'antimoine reste piégée dans la matrice solide du sol et son transfert dans les nappes via la phase mobile est faible. Ainsi, dans des échantillons de sols contaminés par des activités minières, la part de l'antimoine mobile est comprise entre 0,06 et 0,59% [19].

Cependant, pour les composés les plus solubles (trichlorure, sulfate et tartrate de potassium), une contamination des eaux est possible et doit être prise en compte. Les mêmes échantillons artificiellement contaminés par du tartrate de potassium et d'antimoine par Hammel [19] contiennent 7 à 8% d'antimoine mobile.

1.4.5 Bioconcentration chez les organismes vivants

Comme nous l'avons vu précédemment, certains composés de l'antimoine sont solubles et donc relativement mobiles : leur passage de la phase solide à la phase mobile du sol les rend, en théorie, disponibles pour les plantes. Plusieurs études ont été menées sur ce sujet. Lorsque la part de l'antimoine mobile présente dans les sols est faible, les concentrations retrouvées dans les végétaux sont comparables à celles retrouvées sur des sites non-contaminés, c'est-à-dire de l'ordre du ppm [19]. En revanche, lorsque le sol est contaminé par des composés plus mobiles (tartrate de potassium et d'antimoine, part mobile proche de 8%), les concentrations dans les végétaux (épinard notamment) sont

corrélées à la mobilité, la concentration maximale retrouvée dans la partie feuille est de 399 ppm alors que la médiane est située à 243 ppm.

D'autre part, la répartition de l'antimoine dans la plante est fonction de l'espèce : certaines espèces (endive, épinard, carotte, maïs) concentrent l'antimoine dans les parties feuille et tige alors que les organes de reproduction (graines et fruits) seraient protégés par une barrière de transfert [19]. D'autres espèces concentreraient l'antimoine dans les organes annuels qui constituent un lieu de stockage dont la perte en fin de cycle végétatif permet une détoxification de la plante [11].

Par ailleurs, la capacité de l'antimoine à passer de la phase mobile du sol à la plante est fortement influencée par le pH : plus l'acidité des sols est forte, plus la biodisponibilité est importante. Les phénomènes de complexation jouent aussi un rôle important puisque la mobilité de l'antimoine vers la plante est fonction de l'agent de complexation associé. Ceci pourrait expliquer les différences de facteurs de transfert de la part mobile dans les différents sols [19].

Cette difficulté de mesurer la biodisponibilité de l'antimoine est accrue dans le cas d'une contamination des sols par voie aérienne. En effet, plusieurs auteurs s'accordent à dire que la part d'antimoine assimilée par les plantes par voie foliaire (dépôt de poussières sur les végétaux) pourrait être importante [6 ; 11].

Pour les animaux, peu de données sont disponibles sur le transfert trophique de l'antimoine, mais elles n'indiquent généralement ni bio-accumulation ni biomagnification [11 ; 13]. Les rares informations relatives à la distribution de l'antimoine dans l'animal (lait, muscle...) révèlent un très faible passage de cet élément dans ces produits animaux.

Les quelques données disponibles sur les invertébrés d'eau douce mentionnent des concentrations en antimoine variant de 0,1 à 0,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ frais pour des organismes pélagiques et allant jusqu'à 3,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ frais chez les crustacés, avec une concentration moyenne de 0,25 $\mu\text{g.g}^{-1}$ proposée pour les tissus mous [11]. Les facteurs de concentration répertoriés varient de 2,5 (*Crangon crangon*) à 10 (invertébrés en général). Chez les poissons, la littérature fait état de facteurs de concentration de 0,1 à 100 [11]. Ainsi, la bioconcentration de l'antimoine pourrait être significative chez les invertébrés. Néanmoins, compte-tenu des faibles concentrations retrouvées chez les prédateurs, la concentration de l'antimoine le long de la chaîne trophique semble peu probable [2].

1.5 Valeurs réglementaires

L'US EPA et l'Union Européenne ont classé l'antimoine comme faisant partie de la liste des polluants prioritaires [7]. Ainsi, depuis plusieurs années, l'antimoine a fait l'objet de nombreuses réglementations ayant fixé des limites de concentration dans les sols mais également dans les eaux où il est possible de le retrouver. Par ailleurs, l'exposition à l'antimoine en milieu de travail est également très réglementée.

Enfin, la réglementation sur les émissions de métaux dans le cadre des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) prend en compte l'antimoine dans l'arrêté du 2 février 1998 [21].

1.5.1 Dans les sols

Depuis février 2007, les Valeurs de Constat d'Impact (VCI), définies dans l'ancien guide de gestion des sites pollués, sont obsolètes puisque les ESR, pour lesquelles les VCI avaient été créées, ne font plus partie de la nouvelle politique de gestion. Cependant, elles permettent de se faire une idée du niveau de contamination du site considéré. Elles ont été établies sur la base d'exposition chronique, en fonction des divers usages du site, et doivent être comparées à des niveaux de pollution moyens dans les sols.

Pour l'antimoine, la VCI est de 100 mg/kg de terre sèche pour un usage sensible (usage résidentiel avec culture de potager et présence d'enfants) et de 250 mg/kg pour un usage non sensible (usage industriel avec la moitié du temps passé en extérieur, l'autre en intérieur).

1.5.2 Dans l'eau

La limite de qualité en France, comme en Europe, dans les eaux de boissons est fixée à 5 µg/l [22].

L'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA) a rendu un avis concernant le dépassement de qualité de l'antimoine dans les eaux de boisson. Les experts constatent, au vu des connaissances actuelles, que l'ingestion d'une eau dont la concentration en antimoine est proche de 30 µg/l (ce qui correspond au 95^{ème} percentile des valeurs supérieures à la limite de qualité enregistrées par la base SISE-Eaux) n'expose pas un individu à une dose supérieure à la dose journalière tolérable proposée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), en tenant compte des autres apports alimentaires. Cependant, l'AFSSA attire l'attention sur les possibles effets synergiques de l'antimoine avec l'arsenic [23].

Le Tableau 1 résume les limites de qualité fixées ou recommandées dans le monde concernant l'antimoine dans l'eau potable.

	Japon	Etats-Unis	Europe	OMS
Limite de qualité (µg/l)	15 [24]	6	5	20

Tableau 1 : Limites de qualité de l'antimoine dans le monde pour l'eau potable

1.5.3 En milieu de travail

L'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) a fixé une valeur de moyenne d'exposition pour l'antimoine et ses composés dans l'air limitée à 0,5 mg/m³ [2].

1.6 Concentrations en antimoine dans des milieux contaminés

Le Tableau 2 présente des exemples de concentrations en antimoine retrouvées dans les sols de sites contaminés par des sources diverses.

Etudes et localisations	Source de la contamination	Usage actuel	Concentrations en Sb en mg/kg
[19] : Allemagne	fonderies (As, Hg, Sb)	jardins potagers	20 – 100 Pics à 160 et 260
		surfaces agricoles	7 – 100 Pics à 330 et 486
[16] : Allemagne	effluents miniers (composés de Sb)	NC	73 – 196
[25] : Angleterre	fonderies multiples	résidences	12 – 710
[10] : Autriche	trafic routier	NC	1 – 8,7
[26] : Pologne	activités industrielles multiples	surfaces agricoles	0,34 – 2,26
[27] : Suisse	Stands de tir (balles en Pb/Sb)	NC	35 – 17 500
[28] Illinois (USA)	fonderie (Pb)	résidences	0,27 – 55
[24] Japon	fonderie (Sb)	surfaces agricoles	3,7 – 2 100

Tableau 2 : Concentrations en antimoine dans différents sols contaminés

En milieu non-contaminé, la concentration en antimoine dans les sols est de l'ordre du ppm [6].

A retenir :

L'**antimoine** est un métal chalcophile, souvent associé aux **minerais de zinc** notamment mais également à l'arsenic dans les **gisements de charbon**. Ses propriétés physiques sont proches de l'arsenic, il possède deux valences principales (+III et +V) et possède de nombreux composés. 59% de l'antimoine environnemental est d'origine anthropique (combustion du charbon, industries des métaux non-ferreux et trafic routier).

Emis par les fonderies, le **trioxyde d'antimoine** s'adsorbe facilement **sur les poussières** et sa dispersion atmosphérique est aisée. Concernant la plus ou moins grande **mobilité de l'antimoine dans les sols**, les auteurs sont partagés mais il semble que celle-ci soit fonction de la valence de l'antimoine ainsi que de la présence d'hydroxydes et d'acides humiques. Si l'antimoine métallique est insoluble dans l'eau, certains sels sont solubles et lorsque l'antimoine est présent **dans les eaux**, c'est majoritairement **sous forme dissoute**. Enfin, concernant la **bioconcentration** de l'antimoine **dans les végétaux**, celle-ci est **favorisée par des sols acides**, notamment pour les légumes-feuilles.

2 LE THALLIUM DANS L'ENVIRONNEMENT : GENERALITES

2.1 Le thallium et ses propriétés

Le thallium (Tl) est un élément présent naturellement dans l'environnement. Comme l'antimoine, c'est un élément ubiquiste mais relativement peu abondant sur terre : sa concentration dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,49 ppm [29]. Le thallium apparaît sous l'aspect d'un métal blanc, mou et malléable et possède des propriétés physiques communes avec ses éléments voisins du tableau périodique, le plomb notamment.

Élément chalcophile, le thallium est souvent présent dans les minerais sulfurés de divers métaux (zinc, cuivre, fer et plomb) ainsi que dans les minerais de potassium, césium et rubidium [30].

2.2 Les différentes formes chimiques

Le thallium possède deux valences chimiques : le thallium monovalent, Tl(I), majoritaire, aussi appelé forme thalleuse et le thallium trivalent, Tl(III), ou forme thallique [30]. La forme thalleuse est plus répandue que la forme thallique, plus stable et donne de nombreux sels, stables également.

Le couple Tl/Tl⁺ ayant une faible électronégativité ($E = -0,335$ V), le thallium est un métal très réactif à l'origine de nombreux composés très stables, appelés dérivés thalleux. Ces derniers ont un comportement proche des dérivés de métaux alcalins. Les principaux sont l'acétate de thallium (TlC₂H₃O₂), le carbonate de thallium (Tl₂CO₃), les halogénures de thallium (TlBr, TlCl, TlF, TlI), le nitrate de thallium (TlNO₃), l'oxyde de thallium (Tl₂O), le sulfite de thallium (Tl₂S) ou encore le sulfate d'aluminium et de thallium (TlAl(SO₄)₂·12H₂O).

Les dérivés thalliques sont moins nombreux et moins stables : l'oxyde de thallium (Tl₂O₃), le nitrate et trihydrate de thallium (Tl(NO₃)₃·3H₂O) et les trihalogénures de thallium (TlCl₃ et TlF₃).

2.3 Les différentes sources de thallium dans l'environnement

2.3.1 Sources naturelles

La majeure partie du thallium présent naturellement dans l'environnement provient des minerais de zinc, de cuivre, de plomb et du charbon, dans lesquels il est associé aux sulfures. Dans ces minerais, les concentrations varient de 0,1 à 1,7 ppm, la majeure

partie des minerais de zinc contient plus de 2 ppm de thallium. Des valeurs plus importantes (jusqu'à 1000 ppm) ont été retrouvées dans des schistes et des charbons datant de l'ère Jurassique [29]. Contrairement à la plupart des éléments traces, la concentration en thallium est nettement plus élevée dans les roches acides que dans les roches basiques [31].

Bien que les concentrations en thallium dans les différents minerais soient faibles, environ 700 000 tonnes de thallium sont contenues dans les ressources mondiales en charbon et 19 000 tonnes dans les ressources en zinc [30].

Peu de régions dans le monde sont naturellement riches en thallium : la province d'Alsar en Macédoine et la province de Guizhou en Chine [32] en font partie.

Les minerais de thallium, la lorandite ($TlAsS_2$) et la crookesite ($Cu_2Ag_2Tl_2Se$) contiennent environ 60% de thallium mais sont extrêmement rares et généralement peu utilisés pour la production de thallium.

2.3.2 Sources anthropiques

Les principales sources anthropiques de thallium dans l'environnement sont les rejets émanant de la combustion du charbon et de l'extraction de métaux ferreux et non-ferreux, sous forme d'émissions atmosphériques ou d'effluents. Des estimations mondiales font état de 2 000 à 5 000 tonnes de thallium rejetées dans l'environnement par les industries, la majeure partie sous forme de déchets solides et liquides [30].

L'analyse des poussières émises par une usine d'extraction de zinc en Allemagne a mis en évidence des concentrations en thallium comprises entre 380 et 3 700 mg/kg avant et entre 60 et 9 700 mg/kg après le démarrage de l'activité [30]. La combustion de charbon est la source anthropique majeure de thallium dans l'environnement, notamment lorsqu'il s'agit de charbons bruns ou de charbons de l'ère Jurassique. Il s'agit majoritairement d'émissions atmosphériques, génératrices de pollution des sols alentours. Enfin, les briqueteries et cimenteries émettent du thallium qui est à l'origine d'expositions professionnelles largement étudiées [33 ; 34]. La source de thallium de ces industries a été identifiée comme étant des résidus de combustion de pyrite ajoutés pour produire des ciments possédant des propriétés particulières. Les poudres de ciment utilisées par les briqueteries présentaient également des teneurs importantes en thallium.

2.4 Géochimie du thallium et mécanismes de transfert

Le comportement géochimique du thallium est similaire à celui du potassium et du rubidium [35 ; 36]. En effet, l'ion Tl^+ possède des similitudes avec l'ion K^+ , notamment en ce qui concerne sa taille et prend ainsi sa place dans certains systèmes minéraux et biogéochimiques.

2.4.1 Comportement dans l'air

A proximité des sources émettrices de thallium (centrale thermique, cimenterie et traitement de métaux), la majorité de la pollution atmosphérique est émise sous forme de poussières. Bien que les données sur la spéciation du thallium dans ces émissions soient limitées, les résultats d'une étude montrent que la quasi-totalité du thallium présent dans les poussières d'une cimenterie était du chlorure de thallium (I) soluble [30].

Les composés du thallium sont volatils à température élevée et ne sont donc pas retenus par les installations de réduction des émissions classiques. Ainsi, si les matières premières (charbon et minerais) sont riches en thallium, d'importantes quantités seront relarguées dans l'atmosphère.

Par ailleurs, l'adsorption du thallium à la surface de fines particules favorise sa biodisponibilité.

2.4.2 Comportement dans les sols

Le devenir du thallium contenu dans les poussières industrielles et déposé sur les sols dépend principalement du type de sol. La rétention semble plus importante sur des sols argileux, à forte teneur en matière organique et en oxydes de fer, d'aluminium et de

manganèse [30 ; 36]. Les échanges d'ions pourraient également jouer un rôle important sur la mobilité du thallium. Le thallium peut aussi être incorporé à des complexes humiques stables, résistant ainsi à des phénomènes de lessivage des sols.

De nombreuses études tendent à montrer que le thallium déposé sur les sols par retombées atmosphériques s'accumulerait dans les premières couches du sol. Le transfert vertical du polluant semble limité : suite à des émissions prolongées par une cimenterie, les échantillons de sols prélevés dans des couches allant de 0 à 10 cm, de 40 à 50 cm et de 60 à 70 cm contenaient respectivement 4,2, 1,3 et 0,1 mg/kg de thallium.

Plus le pH des sols est acide, plus la solubilité des sels de thallium augmente, facilitant leur transfert dans la phase mobile du sol.

Par ailleurs, il semble que le thallium d'origine anthropique soit plus facilement extractible de la phase solide que le thallium d'origine tellurique. Cela s'explique par le fait que le thallium d'origine naturelle est incorporé à la structure de la phase solide, contrairement au thallium anthropique qui est adsorbé sur la surface des minéraux, sur des sites d'échange facilement accessibles. Cependant, il semble que le temps joue en faveur d'une transformation chimique qui rendrait le thallium moins biodisponible [36].

2.4.3 Comportement dans l'eau

Bien que peu d'informations soient disponibles sur la spéciation du thallium dans l'eau, la plupart du thallium dissous présent dans les eaux douces devrait exister sous la forme ionique monovalente Tl^+ : dans la plupart des eaux de surface (pH compris entre 7 et 8), le thallium existe majoritairement sous forme ionique libre Tl^+ (77 à 90%). Cependant, dans les eaux fortement oxygénées, la forme trivalente semble être dominante.

Les deux formes sont susceptibles de migrer de la phase aqueuse à la phase solide en suspension par des phénomènes d'échange et de formation de complexes [30]. Bien que la majorité des complexes formés avec l'ion Tl^+ soit relativement peu stable, le thallium prend la place de l'ion potassium dans de nombreux ligands organiques [36]. Le thallium trivalent forme quant à lui des complexes beaucoup plus stables.

Par ailleurs, le carbonate de thallium (Tl_2CO_3) est le seul métal lourd carbonaté très soluble dans l'eau.

2.4.4 Passage d'un compartiment à un autre

Les phénomènes de rétention sont moins efficaces sur des sols acides : une étude allemande indique que 40% du thallium issu d'émissions atmosphériques et déposé sur des sols acides (épaisseur : 50 cm ; pH = [3,9 ; 4,3]) s'infiltrer vers des horizons plus profonds [30]. Dans ces conditions, le passage du thallium vers la phase mobile des sols favorise le transfert du thallium vers les eaux souterraines. Les phénomènes de lessivage des sols peuvent également conduire à une pollution des eaux de surface.

2.4.5 Bioconcentration chez les organismes vivants

De manière générale, la solubilité du thallium et de ses composés détermine leur disponibilité vis-à-vis des végétaux. Les méthodes analytiques permettant de déterminer la part de thallium mobilisable restent parcellaires. La spéciation de la part mobilisable est quant à elle totalement inconnue [30].

Le transfert vers les plantes est favorisé par plusieurs facteurs et notamment le pH et d'autres caractéristiques du sol contaminé (le pH ayant une influence sur la solubilité des différents composés du thallium) : le transfert du thallium du sol vers la plante augmente avec l'acidité du sol et semble clairement lié à la part mobile du thallium contenu dans les sols. Cependant, d'importantes différences existent d'une espèce à l'autre : les choux, le chou-rave, le colza et la salade ont des capacités élevées pour bioaccumuler le thallium contrairement à certaines espèces de haricots, aux carottes et au céleri. Quelle que soit la variété de légumes concernée, les feuilles concentrent davantage de thallium que les racines. D'autre part, il semble que la concentration dans les végétaux diminue au cours des années du fait de la diminution de la part mobilisable du thallium avec le temps [37].

D'autre part, les plantes accumuleraient une part plus importante du thallium mobilisable sur des sols faiblement contaminés que sur des sols fortement contaminés. Ceci pourrait s'expliquer par la haute toxicité du thallium pour les plantes [30].

Cependant, plusieurs études ont mis en évidence la disponibilité plus importante du thallium dans des sols contaminés par des scories ou des poussières de cimenteries ou d'activités minières que dans des sols contenant du thallium d'origine tellurique. Cette caractéristique différencie le thallium d'autres métaux comme l'arsenic, le zinc ou le plomb [38]. De plus, il semblerait que le thallium présent aux alentours des cimenteries soit plus mobilisable (17,5%) que le thallium présent aux alentours des mines de zinc (4,4%) [30].

L'absorption de l'ion Tl^+ est possible via l'ensemble des compartiments de la plante, probablement par substitution dans les mécanismes faisant intervenir le potassium : plus le milieu est concentré en potassium, moins la plante absorbe le thallium présent dans les sols. En revanche, l'absorption des poussières par voie surfacique semble faible malgré la petite taille des particules. Concernant la distribution du thallium dans la plante, une étude a montré que 70% du thallium absorbé était concentré dans le cytosol (phase liquide où baignent les organites cytoplasmiques) et que l'ensemble du thallium était présent sous la forme ionique monovalente [30]. Par ailleurs, il semble que les jeunes pousses contiennent trois à cinq fois plus de thallium que les plantes adultes et que le thallium se concentre principalement dans les zones contenant de la chlorophylle : les graines contiendraient à peine 1 à 2% du thallium retrouvé dans les feuilles. De plus, la distribution du thallium varie selon l'espèce concernée. Il semble que les plantes connues pour être plus résistantes au thallium n'ont pas un taux d'absorption plus faible mais un coefficient de transfert du polluant dans l'organisme beaucoup plus réduit.

Concernant les animaux, plusieurs études ont été menées sur des animaux domestiques (moutons, taureaux, poulets...). L'accumulation du thallium dans les organismes est clairement mise en évidence, la distribution étant fonction de l'animal étudié. L'accumulation du thallium chez des poissons vivant dans des eaux contaminées est également possible mais dépend de l'espèce considérée et de la spéciation du thallium [37].

2.5 Valeurs réglementaires

Si le thallium a été classé comme polluant prioritaire par l'US EPA [29], contrairement à l'antimoine, les réglementations le concernant sont peu nombreuses.

Il fait cependant partie de la liste des polluants pris en compte dans la réglementation sur les émissions de métaux dans le cadre des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement fixée par l'arrêté du 2 février 1998 [20]. De plus, l'arrêté du 15 février 2000, modifiant l'arrêté du 2 février 1998, réduit la limite de concentration en thallium des effluents gazeux et particulaires : « si le flux horaire total de cadmium, mercure et thallium et de leurs composés dépasse 1 g/h, la valeur limite de concentration est de 0,05 mg/m³ par métal et de 0,1 mg/m³ pour la somme des métaux » [39].

2.5.1 Dans les sols

Malgré leur caractère obsolète, les VCI permettent d'avoir une idée de la contamination des sols d'un site pollué. Pour le thallium, il n'existe pas de VCI en usage non sensible. La VCI pour un usage sensible des sols est fixé à 10 ppm.

2.5.2 Dans l'eau

En Europe et en France, il n'existe ni limite ni référence de qualité du thallium dans les eaux de boisson. L'US EPA, dans ses recommandations primaires concernant l'eau de boisson, fixe un MCL (Maximum Contaminant Level) à 2 µg/l [29].

2.5.3 En milieu de travail

L'INRS a fixé une Valeur Moyenne d'Exposition (VME) dans l'atmosphère à 0,1 mg/m³ pour le thallium et ses composés.

2.6 Concentrations en thallium en milieux contaminés

Le Tableau 3 présente des exemples de concentrations en thallium retrouvées dans les sols de sites contaminés par des sources diverses.

Etude et localisation	Source de la contamination	Concentrations en Tl en mg/kg
[30] : Allemagne	fonderie (Pb, Zn)	1,07
[3] : Pologne	fonderie (Pb, Zn)	0,18 – 22,9
[30] : Allemagne	cimenterie	5,5 – 21
[30] Allemagne	cimenterie	moy : 1,4 0,1 – 15
	anciennes mines (Zn)	moy : 14,7 0,1 - 73

Tableau 3: Concentrations en thallium dans différents sols contaminés

A retenir :

Le **thallium** est un métal chalcophile, souvent associé au soufre dans les **minerais de zinc** notamment mais que l'on trouve également à l'état de traces dans les **gisements de charbon**. Il possède deux valences principales (+I et +III) et s'associe à des sels pour former de nombreux composés. Le thallium d'origine anthropique est issu notamment de l'industrie des métaux non-ferreux (zinc en particulier), de la combustion du charbon et de la production de certains ciments.

Emis par les fonderies et les centrales thermiques, le thallium s'adsorbe facilement **sur les poussières** et sa dispersion atmosphérique est aisée.

Concernant la plus ou moins grande **mobilité du thallium dans les sols**, celle-ci est fonction du pH des sols ainsi que de la présence d'hydroxydes et d'acides humiques. De manière générale, le thallium est retenu dans la **couche supérieure du sol**. L'acidité des sols semble faciliter son transfert vers la phase mobile.

Dans l'eau, le thallium est présent sous **forme dissoute Tl⁺** ainsi que sous forme de sels. Concernant la **bioaccumulation dans les végétaux**, le transfert du thallium du sol vers la plante **augmente avec l'acidité du sol** et semble clairement lié à la part mobile du thallium contenu dans les sols. Toutefois, d'importantes différences existent d'une espèce à l'autre : les choux, le chou-rave, le colza et la salade ont des capacités élevées pour bioaccumuler le thallium contrairement à certaines espèces de haricots, aux carottes et au céleri. Quelle que soit la variété de légumes concernée, les feuilles concentrent davantage de thallium que les racines. Enfin, le thallium d'origine anthropique serait davantage biodisponible que le thallium d'origine tellurique.

3 CONNAISSANCES A PROPOS DU SITE DE VIVIEZ

La commune est située en zone rurale, à environ 2 km au sud-ouest de Decazeville, dans le département de l'Aveyron. Le bassin houiller de Decazeville a été exploité de 1892 à 2001 et de nombreuses activités sidérurgiques se sont développées dans cette zone au cours des 19^e et 20^e siècles.

La zone d'étude concerne la commune de Viviez, 1 427 habitants², ainsi que le hameau du Crouzet (50 habitants environ) qui jouxte Viviez au sud-est.

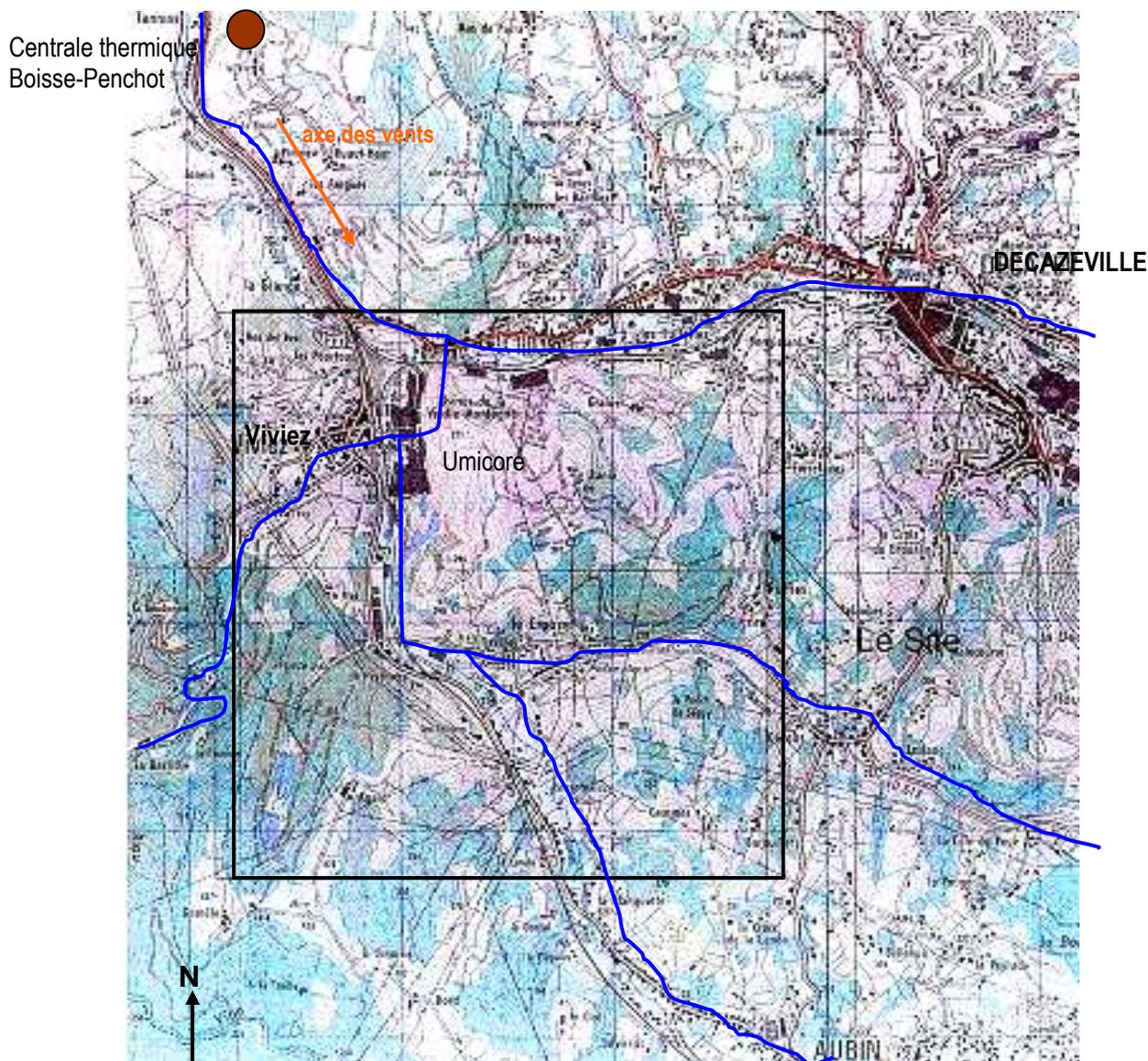


Figure 1 : Carte de Viviez

3.1 Contexte industriel

Le site de Viviez a eu pour activité principale, au cours des siècles derniers, la production de zinc. Cependant, des activités annexes telles que la production de cadmium (10 000 tonnes produites), d'argent ou de plomb ont aussi été développées dans cette vallée afin de valoriser les métaux associés au minerai de zinc.

² : Recensement INSEE de 2005

3.1.1 UMICORE : production de zinc

L'usine de Viviez a été fondée en 1855, favorisée par la proximité des bassins houillers de Decazeville et Aubin et des gisements zincifères de Villefranche de Rouergue et a été pendant de nombreuses années le plus gros producteur de zinc au monde. Les minerais utilisés pour la fabrication du zinc étaient la calamine ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot (H_2O)$), minéral secondaire dont les gisements sont quasiment épuisés, en provenance d'Italie, d'Espagne, d'Algérie et du Gard, et les blendes (ou sulfures de zinc, ZnS) en provenance de Villefranche de Rouergue (Aveyron) et de Suède. Comme il l'a été expliqué précédemment, l'antimoine et le thallium sont des métaux chalcophiles, présentant donc une grande affinité pour les sulfures, dont le sulfure de zinc. Ainsi, il est probable que les minerais utilisés contenaient du thallium et de l'antimoine.

Entre 1855 et 1930, le zinc était produit par voie thermique. Ce procédé consistait à porter du charbon à une température de 1 200°C dans des creusets horizontaux afin d'extraire le zinc par évaporation puis condensation : environ deux à cinq tonnes de charbon étaient nécessaires pour produire une tonne de zinc. La combustion du minerai était à l'origine de résidus thermiques, appelés scories. Plus d'un million de tonnes de scories ont été produites et quelques centaines de milliers de tonnes ont été utilisées pour la construction de routes et chemins divers. Deux types de pollutions ont été émises durant cette période : les scories qui contiennent une grande variété de métaux (notamment du plomb et du cadmium mais aussi du thallium et de l'antimoine) et les rejets atmosphériques (illustrés sur la Figure 2) qui étaient susceptibles de contenir du thallium et de l'antimoine si le minerai en contenait. En effet, l'antimoine et le thallium s'adsorbent tous les deux sur de fines particules, rendant ainsi leur dispersion atmosphérique aisée. Ces émissions riches en métaux lourds ont contaminé l'ensemble de la zone d'étude, notamment en plomb, cadmium (tous deux présents dans le minerai) et arsenic (issu du charbon).

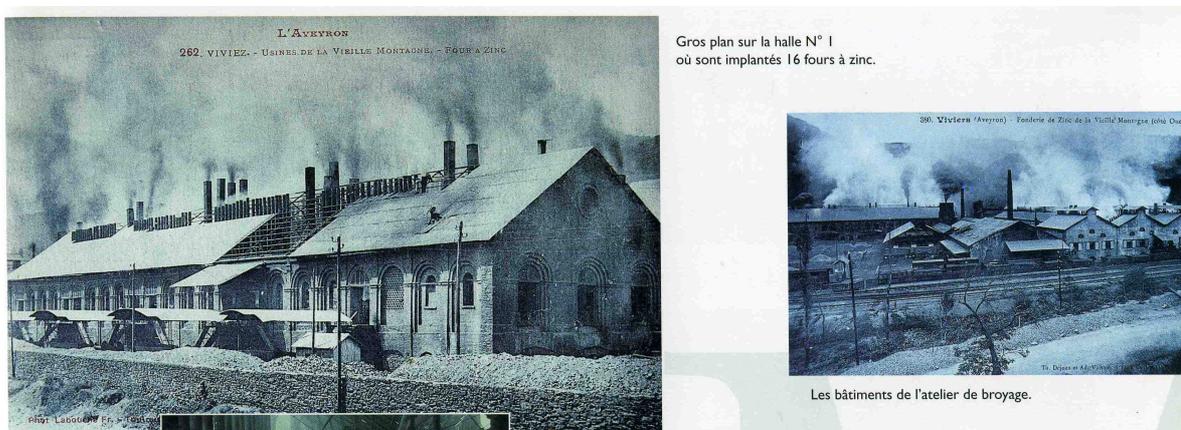
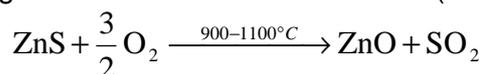


Figure 2 : Photo de l'usine de Viviez (début du XX^e siècle)

Dès 1922 débute la production de zinc par voie électrolytique. Ce procédé permet de produire du zinc d'une grande pureté à partir des blendes. Celles-ci sont tout d'abord grillées en présence d'oxygène afin de former de la calcine (ZnO).



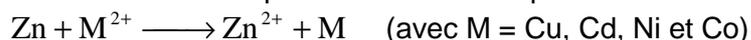
Le dioxyde de soufre formé est récupéré et transformé en acide sulfurique. La calcine est ensuite attaquée par une solution diluée d'acide sulfurique, l'oxyde de zinc passe en solution selon la réaction : $ZnO + 2H^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$

Lors de cette étape, appelée lixiviation neutre (LN), de 75 à 90% du zinc passe en solution. La part du zinc qui reste insoluble est celui qui, lors du grillage, a formé avec l'oxyde ferrique, des ferrites. Ce zinc est récupéré par une opération supplémentaire, dite lixiviation acide. Les autres oxydes présents dans la calcine passent également en solution, à l'exception de l'oxyde de plomb, qui forme du sulfate de plomb insoluble.

La lixiviation acide permet de récupérer le zinc contenu dans le résidu ferrique, en l'attaquant avec la solution d'acide sulfurique utilisée lors de la lixiviation neutre. Les ions Zn^{2+} et Fe^{3+} passent alors en solution, solution qui réintègre le circuit de traitement en amont de la lixiviation.

L'étape suivante consiste à purifier la solution. Deux méthodes sont employées, la première a lieu à la fin de l'étape de lixiviation neutre. Afin de supprimer les ions ferriques, le pH de la solution est augmenté progressivement pour atteindre une valeur de 5, valeur à laquelle le fer précipite, entraînant avec lui les autres métaux présents dans le minerai tels que le thallium et l'antimoine. Les quantités de boues formées, appelées goethite ou « résidus de LN », sont très importantes (~49 000 tonnes/an), ne sont pas valorisées et présentent un caractère potentiellement contaminant. En effet, ces résidus sont extrêmement riches en zinc, cadmium, plomb et arsenic. Ils contiennent également potentiellement du thallium et/ou de l'antimoine.

La seconde méthode consiste à réduire les ions présents à l'aide de poudre de zinc selon la réaction suivante :



Une filtration sur toile permet de récupérer les particules de zinc enrobées par les métaux déposés.

La solution purifiée est alors électrolysée dans des cuves dont l'anode est en plomb et la cathode en aluminium. Le zinc se dépose sur la cathode d'où il est décollé par pelage.

Entre 1922 et 1950, aucun système ne permettait le traitement des résidus de LN, ceux-ci étant stockés. Vers 1950, un procédé a été créé, permettant de traiter à la fois les résidus produits et ceux stockés. Cependant, entre les années 60 et 77, la production de zinc était telle que les capacités de traitement des résidus sont devenues insuffisantes, conduisant à un stockage important de ces résidus. Après 1977, le traitement par voie thermique des résidus est remplacé par un procédé dit « humide », permettant de traiter la totalité des résidus avant confinement dans des bassins.

Ainsi, le stockage et les multiples déplacements de ces déchets, dus à une insuffisance dans les procédés de traitement (inexistants ou insuffisamment dimensionnés), ont conduit à une diffusion de la pollution aux métaux lourds sur l'ensemble du site et ce à des niveaux importants. Les différentes campagnes d'échantillonnage menées par le bureau d'études en charge de l'EDR en 2003 et par l'Institut National de Recherche Agronomique (INRA) ont permis d'avoir une connaissance relativement précise des concentrations en métaux sur le site industriel et de se faire une idée du niveau de contamination des jardins de la commune (seuls huit jardins ont fait l'objet d'investigations). Les données disponibles à l'heure actuelle sont présentées dans le Tableau 4.

	Arsenic	Cadmium	Plomb	Zinc
Site industriel	médian : 228 max : 11 020	médian : 115 max : 4 204	médian : 5 782 max : 18 490	médian : 2 952 max : 104 524
Jardins	médian : 122 max : 957	médian : 15 max : 62	médian : 371 max : 1 696	médian : 1 270 max : 5 853

Tableau 4 : Concentrations en métaux lourds retrouvées sur la zone d'étude (en ppm)

Concernant les niveaux de concentrations en antimoine et en thallium, les seules données disponibles sont :

- un échantillon prélevé dans une des zones de stockage de déchets faisant état d'une concentration en thallium de 77 ppm ;
- une vingtaine d'échantillons prélevés en différents endroits du site industriel contenant de l'antimoine : [min : 2,1; max : 2 306 ; médian : 100] (ppm). La cartographie des échantillons est présentée en Annexe II ;
- aucune mesure de ces deux polluants n'a été réalisée dans les sols des jardins de la zone d'étude.

En 1987, la production de zinc est arrêtée, laissant place à une seule activité de laminage, non-émettrice de polluants.

3.1.2 Les sources de pollution identifiées sur la zone d'étude

Au vu des activités industrielles actuelles et passées sur la commune de Viviez, il est possible de définir huit zones polluées et donc susceptibles d'être sources de pollution pour l'ensemble de la commune, soit parce qu'elles sont drainées par des cours d'eau, soit parce qu'elles sont soumises aux vents et au ruissellement des eaux de pluies, soit parce qu'elles sont fréquentées. Ces zones sont décrites dans le paragraphe suivant et présentées sur la Figure 3 :

- la zone de Montplaisir (Z1) a accueilli les résidus de lixiviation de la fonderie dans les années 70, puis les déchets issus de la démolition de l'usine ;
- les bassins de l'Igue du Mas (Z2) ont permis le stockage de goethite et de résidus de plomb, de boues de MnO_2 et de boues de la station d'épuration de Viviez ;
- la décharge de Cérons (Z3) a été utilisée pour stocker des résidus de la fonderie riches en arsenic, zinc et cadmium ainsi que des boues de MnO_2 ;
- le crassier Dunet (Z4), adossé au relief de la Montagne Pelée, a été utilisé pour stocker environ 1 million de tonnes de résidus de la combustion du zinc (charbon + zinc) ainsi que des résidus plombeux ;
- la zone d'activités industrielles d'UMICORE (Z5) ;
- la zone d'activités dite « La Mairie » (Z6), qui correspond à l'ancienne activité d'électrolyse sur le site, accueillait autrefois les ateliers de l'hydrométallurgie, les sols de cette zone sont donc fortement contaminés en métaux lourds ;
- l'aire de Laubarède (Z7) a toujours été un lieu de stockage temporaire de toutes sortes de produits ;
- la zone de la Peyrolière (Z8), située sur la rive gauche de l'Enne, a accueilli des activités industrielles d'UMICORE et est actuellement occupée par la SNAM et d'autres industries.

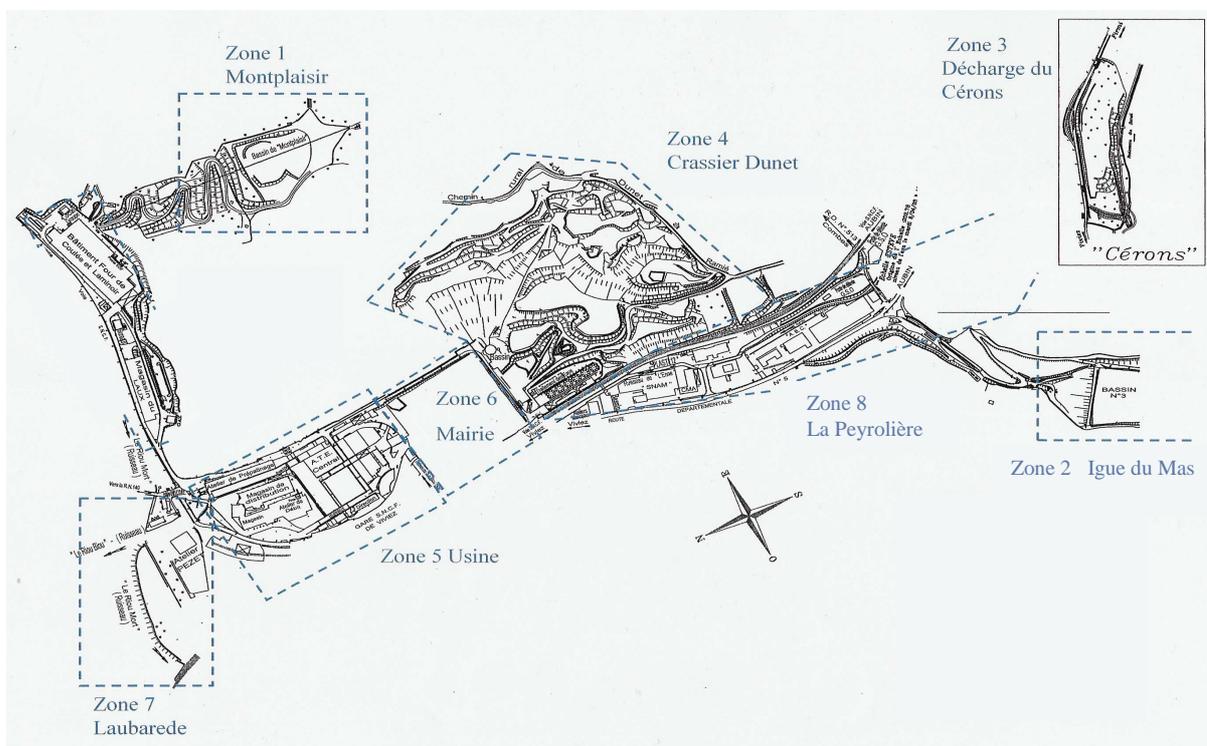


Figure 3 : plan du site de Viviez découpé en huit zones

3.1.3 *Autres industries du site*

La commune de Viviez accueille d'autres activités industrielles polluantes, notamment la SNAM (Société Nouvelle d'Affinage des Métaux) qui recycle des produits cadmifères. Cependant, aucune de ces activités n'étant potentiellement émettrice d'antimoine ou de thallium, elles ne seront pas détaillées dans le cadre de cette étude.

3.1.4 *La centrale thermique de Boisse-Penchot*

Située à 3 km au nord-ouest de Viviez (voir Figure 1), en dehors de la zone d'étude, la centrale thermique de Boisse-Penchot a fonctionné depuis le début des années 60 jusqu'en 2001. En 1999, l'usine brûlait environ 185 000 tonnes de charbon par an. La combustion de ce charbon, en provenance du bassin houiller de Decazeville pourrait avoir contaminé la vallée par le biais de retombées atmosphériques, notamment en arsenic et potentiellement en antimoine et en thallium.

3.2 Contexte environnemental

3.2.1 *Généralités*

La commune de Viviez se situe à la confluence de quatre vallées bien prononcées : la vallée de l'Enne, la vallée du Bannel, la vallée du Riou Viou et la vallée du Riou Mort. Ces vallées sont étroites et leur fond est constitué de plaines alluviales ou de remblais. Les surfaces de ces plaines sont occupées par des aménagements d'infrastructure, des zones résidentielles, commerciales et industrielles. La quasi-totalité de la superficie disponible au fond des vallées est exploitée. En revanche, les fortes pentes des flancs des vallées ont limité la possibilité d'exploitation par l'homme. Les sommets des collines surplombant les quatre vallées sont les suivants : le sommet de la « Montagne Pelée » au pied de laquelle s'est installée l'usine, le sommet de Montplaisir, l'Igue du Mas et le Peuch de Liergues. Tous les quatre sont situés entre 300 et 450 m d'altitude.

3.2.2 *Une géomorphologie particulière*

L'encaissement de ces vallées crée un couloir venteux, ainsi les vents venant du nord-ouest se trouvent bloqués au niveau du village de Viviez. Les émissions atmosphériques d'UMICORE sont donc probablement retombées sur le village même et les émissions de la centrale de Boisse-Penchot ont suivi l'axe des vents, le long du Riou Mort en direction de Viviez.

3.2.3 *Géologie, hydrogéologie et hydrologie locale*

Afin de mieux comprendre les transferts de pollution sur l'ensemble de la zone d'étude, il est important de connaître le contexte géologique et hydrogéologique des différents secteurs de la zone. La carte géologique de la zone d'étude est présentée en Annexe I.

Le contexte géologique général de la zone peut être défini comme suit : le socle de la région de Viviez est constitué de deux types de roches, les formations métamorphiques (schistes) et les formations plutoniques (granites). Les deux affleurent sur le site d'UMICORE, avec une structure d'orientation nord/sud. Les roches métamorphiques sont constituées de séricitoschistes à apatite et biotite. La roche plutonique est constituée du granite de Viviez (aspect jaunâtre/rosé). Au sud-ouest de la zone étudiée, une faille traverse le site de sud-ouest en nord nord-ouest. L'axe de cette faille bissecte la vallée de l'Igue du Mas au niveau d'un des bassins avant de s'infléchir vers le nord au niveau du lieu dit « Montagne Pelée », situé entre l'usine UMICORE et la zone de Montplaisir.

Sur la zone d'étude, quatre faciès géologiques se distinguent :

- les alluvions modernes des quatre cours d'eaux ;
- les formations superficielles de la vallée de l'Igue du Mas formées par des colluvions et des éboulis stables ;

- les formations superficielles de la zone de Montplaisir constituées d'alluvions variées d'argiles, sables, graviers, avec fragments de schistes et gneiss altérés ;
- le socle constitué de micaschistes et de granites.

Par ailleurs, les zones de la décharge de Cérons, du Crassier, d'UMICORE, de Laubarède et de la Peyrolière ont une couche de remblais (formés de scories et de déchets de démolition) qui recouvre les formations alluviales. Seules les zones de la décharge de Cérons et des bassins de l'Igue du Mas ont été recouvertes d'une couche de terre végétale.

Concernant l'hydrogéologie générale du site, les seules nappes connues de la zone d'étude correspondent aux nappes alluviales. Ces nappes sont en continuité hydraulique depuis les points amonts du site jusqu'au point aval extrême. Cinq entités hydrologiques se distinguent :

- la vallée du Bannel : cette vallée longe la décharge de Cérons après avoir drainé les eaux issues d'une zone d'exploitation de charbon à ciel ouvert de Decazeville ;
- le ruisseau de l'Enne : cette vallée collecte les eaux de la vallée du Bannel et de l'Igue du Mas. Elle s'étend en amont de la zone d'étude jusqu'à Cransac, ville thermale possédant un passé industriel important et Aubin, dont la zone industrielle comprend plusieurs sites pollués ;
- le ruisseau de l'Igue du Mas : cette vallée a été comblée par les résidus de LN de l'exploitation UMICORE. Un ruisseau perdure en aval de ce stockage, il se jette dans l'Enne.
- la vallée du Riou Viou : sa source se trouve à plus de 20 km en amont de la zone d'étude. Une carrière à ciel ouvert et des anciennes galeries de mines sont situées à proximité ;
- la vallée du Riou Mort : il draine l'ensemble du bassin de Decazeville en amont de la zone d'étude. Plusieurs sites sont connus comme pollués dans la zone industrielle de Decazeville.

Les huit zones sources de pollution identifiées étant proches des différents cours d'eau, l'hydrogéologie du site nécessite d'être détaillée pour chacune d'entre elles.

La source présente sous les débris de démolition de la zone de Montplaisir a été canalisée par un drain qui se jette dans le Riou Mort. Aucun usage n'est fait de cette eau avant son rejet dans la rivière, cependant, il est possible que des eaux de ruissellement en provenance des remblais s'infiltrerent dans le drain.

Les bassins de l'Igue du Mas n'ont pas été étanchéifiés. Un drain placé au fond des trois bassins permet toutefois de récupérer les eaux météoriques (environ 96%). Cependant, la présence d'une nappe au droit des trois digues en continuité hydraulique avec la nappe alluviale confirme le potentiel de transfert des contaminants vers celle-ci.

La décharge de Cérons est drainée par le ruisseau du Bannel. De plus, la nappe constituée par les couches perméables de déchets et reposant sur les argiles grises constitue une voie de transfert des contaminants. Ainsi, les lixiviats de la décharge sont directement rejetés dans le Bannel.

Une partie des eaux de drainage du Crassier est captée par des drains avant d'être acheminée vers la station de traitement, puis rejetée dans l'Enne. L'autre partie des eaux gagne la nappe perchée du crassier puis aboutit dans la nappe alluviale au droit du Crassier drainée par l'Enne sur sa rive est et par le Riou Viou.

Les zones industrielles (Z5, 6, 7 et 8) contaminent probablement les nappes alluviales, elles-mêmes drainées par le Riou Viou et le Riou Mort.

Certains des polluants, le cadmium notamment, sous sa forme particulière, ont été transportés sur le site par l'intermédiaire des transferts hydriques. Ceci est nettement illustré par les cartes de l'Annexe II sur laquelle la dispersion du cadmium suit les cours d'eau.

3.2.4 Caractéristiques des sols

Concernant la nature des sols de la zone d'étude, les prélèvements réalisés en 2003 dans le cadre de l'EDR ont permis de mettre en évidence leur caractère acide. En effet, l'ensemble des échantillons de sols prélevés dans le village ont des valeurs de pH comprises entre 4,7 et 6,5. Dans le contexte de l'étude, le caractère acide des sols est important : non seulement car les métaux sont généralement plus mobiles sur des sols acides mais aussi car les facteurs de bioconcentration, de l'antimoine notamment, dans les végétaux sont plus élevés.

En outre, les analyses réalisées dans le cadre de l'EDR ont mis en évidence une contamination importante des sols de surface en zinc, plomb, arsenic et cadmium, avec des valeurs bien supérieures aux VCI (Tableau 4).

Par ailleurs, au cours des différentes modifications des process de l'usine, de nombreux remaniements de terrains ont été réalisés. Les déchets ont été déplacés d'une zone à une autre, certains ont servi à remblayer des zones, il est même envisageable que certains matériaux aient été utilisés par des particuliers pour leur jardin. Ces activités ont donc également contribué à la diffusion sur le site de l'ensemble des polluants.

Ainsi, la question du transfert des polluants vers la nappe et dans les végétaux se pose réellement.

3.3 Contexte populationnel

Viviez comptait, au recensement de 2005, 1 427 habitants. Il s'agit d'une commune rurale³ plutôt âgée puisque 60% de la population a plus de 40 ans et 33% plus de 60 ans (contre 40% et 20% au niveau national). La société UMICORE en particulier et le bassin industriel de Decazeville en général ont constitué le principal employeur de la commune depuis plus de 150 ans. En effet, une grande partie des habitants travaillait à l'extraction du zinc, comme en témoigne les photos d'archives ainsi que les maisons d'ouvriers construites aux abords du site et encore habitées aujourd'hui.

Par ailleurs, la commune étant située dans une région encaissée aux pentes fortes, l'habitat s'est très peu dispersé et la majeure partie des habitations sont construites aux abords du site industriel. Il s'agit principalement d'habitations individuelles et anciennes : la plupart des maisons possède des jardins et plusieurs visites sur le site ont permis de mettre en évidence la présence de nombreux jardins potagers de taille conséquente. De plus, compte-tenu du réseau hydrographique favorable, plusieurs jardins sont pourvus de puits.

D'autre part, si la population de Viviez compte un grand nombre de personnes âgées qui constituent un groupe de population sensible, les enfants sont également considérés comme une cible à risque. Ainsi, la commune possède plusieurs structures accueillant de jeunes enfants : une école maternelle et une école primaire sont situées au cœur du village, de même qu'un jardin public possédant une aire de jeux. Cependant, les sols de ces espaces ont tous été bitumés récemment, ce qui suppose une exposition aux sols plutôt faible. En revanche, la place du village qui accueille de nombreuses manifestations (fête foraine, marché, rassemblements divers) est située en face de l'usine et son sol n'est pas bitumé.

³ Commune rurale : commune de moins de 2 000 habitants (définition du CGCT : Code Général des Collectivités Territoriales)

A retenir :

La zone d'étude concerne **Viviez, commune rurale de l'Aveyron**, située dans un bassin minier important dont la principale activité a été la **production de zinc** par la société **UMICORE**. Le minerai de zinc utilisé était principalement **la blende (ZnS)** qui contenait de nombreux métaux : cadmium, plomb mais aussi probablement thallium et antimoine (propriétés chalcophiles). Deux procédés ont été utilisés : **la voie thermique** jusque dans les années 30 (combustion de charbon) puis **la voie électrolytique**. Les sources de pollution ont donc été diverses : le procédé thermique a conduit à la **dispersion atmosphérique de métaux** présents dans le minerai et dans le charbon (arsenic et potentiellement thallium et antimoine) et à la **production de scories**, riches en métaux. La voie électrolytique a également conduit à la production de nombreux **déchets** contenant des métaux qui ont été **stockés en divers endroits** de la zone d'étude. Ainsi, le site est **multi-pollué**, notamment en **arsenic, cadmium et plomb** mais aussi probablement en thallium et antimoine, et ce à des niveaux élevés.

Par ailleurs, la **centrale thermique de Boisse-Penchat** a pu contribuer à la pollution de la zone (combustion de charbon) du fait de l'axe des vents NO - SE.

Sur le plan **environnemental**, la commune de Viviez est située à la confluence de **quatre cours d'eau**, dans une **zone encaissée** favorisant la retombée des émissions atmosphériques sur les zones d'habitation (majoritairement situées dans la vallée). Les **nappes alluviales** en lien avec les différentes zones de stockage des déchets ont permis le transport des polluants par voie hydrique. Enfin, les **sols** de Viviez étant **acides**, la mobilité des métaux et leur biodisponibilité se trouvent accentuées.

La **population de Viviez** est **âgée**, sédentaire et **vit aux abords du site industriel**. Il existe également plusieurs **structures d'accueil des jeunes enfants** (écoles et jardin public) qui sont une population sensible vis-à-vis de l'exposition aux sols pollués. D'autre part, **l'autoconsommation** est un **comportement fréquent** dans la zone d'étude comme le prouve la présence de potagers et certains jardins possèdent des **puits**.

4 EVALUATION DES RISQUES SANITAIRES

4.1 Identification des dangers et relations dose-réponse de l'antimoine

4.1.1 *Toxico-dynamique*

Contrairement à l'arsenic et à d'autres métaux, l'antimoine n'est vraisemblablement pas un élément essentiel pour les plantes et les animaux puisqu'aucun rôle biologique ne lui a pour l'instant été attribué [6].

La toxicité de l'antimoine est difficile à évaluer car elle varie suivant les espèces chimiques réellement présentes. Ainsi, l'antimoine élémentaire (Sb) est plus toxique que ses sels et généralement, les composés associés à l'antimoine trivalent ont une toxicité environ dix fois plus forte que les composés de l'antimoine pentavalent [7]. Le paragraphe suivant dresse un bilan des connaissances sur les mécanismes toxico-dynamiques de l'antimoine tri et pentavalent, sans distinguer les formes organiques des formes inorganiques.

A) Absorption

Trois voies d'absorption sont généralement prises en compte en toxicologie :

- la voie respiratoire : même s'il n'existe pas de données quantitatives concernant l'absorption d'antimoine ou de ses composés par inhalation, des études animales ont montré qu'elle est fonction de la taille des particules [2]. L'appareil respiratoire est la principale voie d'exposition professionnelle, majoritairement sous la forme de trioxyde d'antimoine [23].

- la voie digestive : l'importance de l'absorption d'antimoine par le tractus digestif dépend de la solubilité, de la forme chimique, de la taille des particules mais aussi de l'âge et du régime alimentaire de l'individu. L'absorption au niveau intestinal semble se situer, chez l'animal, entre 5 et 20% de la dose ingérée. Pour l'homme, de très rares données observées lors d'intoxication sont en faveur d'une absorption de l'ordre de 5% [23]. L'International Commission on Radiological Protection (ICRP) recommande de prendre des valeurs d'absorption gastro-intestinale de 10% pour le tartrate d'antimoine et de 1% pour toutes les autres formes. Il est probable que l'absorption par le tractus gastro-intestinal s'effectue lentement et en petites quantités.

- la voie cutanée : il semble que les effets soient liés à une obstruction des pores plutôt qu'à l'absorption de l'antimoine par voie cutanée.

B) Distribution

La répartition de l'antimoine dans le corps dépend de la voie d'administration et de l'état de valence de l'antimoine. Il n'existe cependant pas de données quantitatives concernant la distribution de l'antimoine après exposition par voie orale ou cutanée.

L'antimoine absorbé par inhalation est véhiculé par le sang. La répartition entre les globules rouges et le plasma est fonction de la valence. Une exposition à de l'antimoine trivalent conduit à de plus fortes concentrations d'antimoine dans les globules rouges que dans le plasma, alors que l'exposition à de l'antimoine pentavalent donne des résultats inverses. Les études sur la répartition dans les tissus montrent que la forme trivalente s'accumule dans le foie plus rapidement que la forme pentavalente, qui s'accumule essentiellement dans le squelette [20]. Le trioxyde d'antimoine se concentre au niveau des poumons et du foie, mais aussi dans la rate, la thyroïde, les parathyroïdes, les hématies, la peau, le squelette, les reins et le cerveau [2].

Après une exposition par voie orale, les sites majeurs d'accumulation de l'antimoine en dehors du tractus gastro-intestinal sont le foie, les reins, les os, les poumons, la rate et la thyroïde. Les données sont insuffisantes pour déterminer si la valence de l'antimoine

influe sur la distribution après administration par voie orale. Par ailleurs, l'utilisation thérapeutique de l'antimoine trivalent pour lutter contre les parasites entraîne une accumulation dans le foie, la thyroïde et le cœur.

De l'antimoine a aussi été détecté dans le tissu placentaire, le lait, le liquide amniotique et le cordon ombilical de femmes enceintes ou allaitantes qui avaient travaillé dans des fonderies. Chez la souris, l'antimoine semble traverser la barrière placentaire plus facilement après injection intrapéritonéale que lorsqu'il est administré dans les aliments. Le souriceau peut également absorber de l'antimoine par le lait de sa mère lorsque celle-ci reçoit des aliments contaminés pendant la gestation et après la mise bas [20].

C) Métabolisme

Contrairement à l'arsenic, l'antimoine ne subit pas dans l'organisme de méthylation visant à le détoxifier et la proportion d'antimoine qui change de valence après incorporation semble faible (5 – 10%). Cette réduction de l'antimoine pentavalent en antimoine trivalent, plus toxique, a lieu dans le foie [40].

Au niveau cellulaire, les composés trivalents de l'antimoine, comme ceux de l'arsenic, ont une grande affinité pour les fonctions thiol (R-SH), et réagissent facilement avec le glutathion (G-SH), un tripeptide soufré, en vue de leur élimination, en particulier par la voie biliaire. Au niveau des protéines, tout comme les composés trivalents de l'arsenic, les dérivés trivalents de l'antimoine peuvent réagir préférentiellement avec deux fonctions thioate (R-S⁻) de cystéines vicinales (Cys-SH), inhibant ainsi l'activité de ces protéines. D'autres mécanismes de type agression oxydante peuvent intervenir et pourraient expliquer la toxicité bronchique de certains composés de l'antimoine. Quant aux composés pentavalents, ils se retrouvent dans le plasma, où ils doivent certainement interférer avec les anions phosphates [8].

Enfin, la charge des ions a une importance non négligeable sur l'activité biologique des composés de l'antimoine. Ainsi, contrairement à l'antimoine pentavalent, l'antimoine trivalent passe librement les membranes des cellules, ce qui ne serait pas possible s'il était chargé.

D) Excrétion

Les taux et les voies d'excrétion diffèrent en fonction des espèces animales, de la voie d'administration et de la valence de l'antimoine.

Comme l'antimoine ingéré par voie orale est faiblement absorbé par la voie gastro-intestinale, les fèces constituent probablement la voie principale d'élimination.

L'antimoine absorbé est éliminé par l'urine et les fèces, dans des proportions variables en fonction de la forme chimique : des études menées chez l'homme et l'animal par injection d'antimoine pentavalent et trivalent ont montré que l'antimoine pentavalent est éliminé majoritairement dans les urines alors que le trivalent l'est dans les fèces.

Le trioxyde d'antimoine serait plus difficilement éliminé des poumons que l'arsenic [41]. Il semble que la phase d'élimination des différents composés de l'antimoine soit relativement lente, ceci serait dû à la conversion de Sb(V) en Sb(III). De plus, la demi-vie biologique moyenne des composés trivalents de l'antimoine après exposition professionnelle a été estimée à environ 95h [42] contre 24h pour les composés pentavalents.

De plus, comme pour l'arsenic, l'antimoine s'élimine partiellement par les phanères (cheveux, poils, ongles) dans lesquels il peut être dosé.

E) Action cumulée de l'antimoine et de l'arsenic

Leurs similarités physico-chimiques et leur présence simultanée dans de nombreuses régions du globe ont amené les chercheurs à se poser la question de l'action cumulée de l'antimoine et de l'arsenic. Il semblerait que l'action simultanée de ces deux métaux sur les lymphocytes humains ait un effet subadditif [41]. Certains auteurs évoquent une réduction de la génotoxicité de l'arsenic en présence de chlorure d'antimoine chez les rats mais des études humaines seraient nécessaires [43 ; 44].

4.1.2 Effets sur la santé

Les effets de l'antimoine sur la santé humaine sont difficiles à mettre en évidence. En effet, l'exposition des populations est faible et les symptômes liés à l'antimoine sont rares et peu spécifiques. La plupart des effets décrits ci-dessous ont été observés lors d'expositions professionnelles ou lors d'expérimentations animales.

Par ailleurs, le potentiel toxique de l'antimoine dépend de sa valence et de sa forme chimique : l'antimoine pentavalent et les sels qui lui sont associés apparaissent moins toxiques que l'antimoine trivalent et ses composés. De même, l'antimoine sous forme organique semble moins toxique que sous forme inorganique [23].

A) Effets aigus

Les effets aigus sont associés à une exposition à une dose très élevée, généralement unique et pendant une courte durée.

a) organes cibles

Par ingestion, l'organe cible semble être le système digestif. Cela s'explique par le faible taux d'absorption de l'antimoine et de ses composés dans le tractus gastro-intestinal.

Par inhalation, les organes touchés sont principalement les voies aériennes supérieures et les poumons.

b) effets cliniques

L'intoxication aiguë, connue autrefois sous le nom de « choléra stibié⁴ » a été décrite pour des ingestions importantes de trioxyde d'antimoine. Elle se caractérise par des douleurs abdominales, des vomissements et une diarrhée qui évoquent une intoxication arsenicale. La déshydratation qui en résulte peut aboutir à la mort par collapsus cardiaque [2].

Des effets gastro-intestinaux de la même nature ont été signalés chez des travailleurs exposés à des poussières d'antimoine, avec en plus une forte irritation des voies aériennes pulmonaires pouvant conduire à un œdème pulmonaire. Ces effets résultent probablement du transport des poussières des poumons au niveau digestif par une action mucociliaire.

Un contact cutané avec l'antimoine peut provoquer de l'eczéma et une dermatite, entraînant des éruptions papuleuses, vésiculaires et pustuleuses [20]. L'antimoine et ses composés sont également de puissants irritants des yeux et des muqueuses.

Un cas particulier est l'intoxication aiguë due au trihydrure d'antimoine ou stibine (SbH_3), gaz toxique pouvant se former dans la métallurgie de certains métaux et notamment le zinc [8]. La stibine a pour cible principale le sang dont il fait éclater les globules rouges entraînant une sévère hémolyse. De plus, la stibine oxyde le fer de l'hémoglobine, la transformant en méthémoglobine, incapable de transporter le dioxygène. Il en résulte des troubles nerveux (maux de tête), une grande faiblesse générale, puis par suite d'une atteinte rénale, l'apparition de sang dans les urines aboutissant à un blocage rénal léthal.

B) Effets chroniques

a) organes cibles

Il semble que deux principaux organes cibles des effets systémiques soient le poumon et le foie. Les organes cibles secondaires seraient la rate, la thyroïde et parathyroïde, les hématies, la peau, le squelette, les reins et le cerveau.

⁴ stibié : relatif à l'antimoine (de symbole chimique Sb)

b) effets cliniques

Non cancérigènes

L'exposition professionnelle par inhalation à du trioxyde d'antimoine et/ou à des poussières de pentoxyde d'antimoine a entraîné des effets respiratoires incluant des stibioses (pneumoconiose stibiée), des bronchites chroniques, des emphysèmes⁵ chroniques, des adhésions pleurales et des effets pulmonaires obstructifs. Des travailleurs exposés moins de cinq mois à des fumées d'oxyde d'antimoine ont présenté des rhinites, dermatites, laryngites, bronchites, pneumonites et conjonctivites. Cependant ces travailleurs étaient également exposés à de faibles concentrations d'arsenic.

Le contact cutané avec des particules aéroportées de trioxyde d'antimoine a été associé à l'apparition d'une dermatite chez des ouvriers. Celle-ci est caractérisée par une nécrose cellulaire épidermique avec des réactions cellulaires inflammatoires aiguës, et résulte de l'action du trioxyde d'antimoine sur le derme après sa dissolution dans la sueur et sa pénétration dans les glandes sudoripares.

L'exposition chronique à des doses peu élevées de composés d'antimoine est principalement associée à des effets myocardiques. Des complications cardiaques, un tracé indiquant des troubles à l'électrocardiogramme et parfois une mort subite ont été observés lors d'exposition professionnelle au trisulfure d'antimoine [20].

Parfois, sont observés des troubles digestifs (gastro-entérites) et nerveux (céphalées, atteintes psychologiques). Tous ces symptômes n'ont rien de spécifique, ce qui rend difficile l'identification de l'implication directe des composés de l'antimoine [8].

Cancérigènes

Le trioxyde d'antimoine est classé cancérigène dans la catégorie 3 (effets cancérigènes possibles) par l'Union Européenne et dans le groupe 2B (cancérigène possible) par le CIRC (Centre International de Recherche contre le Cancer).

Le trisulfure d'antimoine est classé dans le groupe 3 (inclassable pour leur cancérogénicité) par le CIRC mais n'a pas fait l'objet d'une classification par l'Union Européenne.

Des tumeurs pulmonaires ont été mises en évidence chez des rats exposés à du trioxyde d'antimoine par inhalation [2]. Concernant la voie orale, aucune augmentation de l'incidence des cancers n'a été observée chez des rats exposés toute leur vie à du tartrate d'antimoine et de potassium.

Reprotoxicité

Une étude a été menée sur des femmes exposées professionnellement à des poussières contenant de l'antimoine métallique, du trioxyde d'antimoine et du pentasulfure d'antimoine. Il a été observé une augmentation de l'incidence des avortements spontanés (12,5% contre 4,1% pour les témoins) et des naissances prématurées (3,4% contre 1,2%) ainsi que des perturbations du cycle menstruel (61,2% contre 35,7%) [2].

Chez des rats exposés à du trioxyde d'antimoine avant et pendant la gestation, une diminution du nombre de nouveaux-nés a été observée. Chez 67% des rats exposés, la conception a échoué et une métaplasie de l'utérus ainsi que des perturbations dans le processus de maturation de l'ovule ont été observées.

4.1.3 Relations dose-réponse

A) Effets aigus

Il n'existe pas de valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour les effets aigus liés à l'antimoine : les seules données disponibles sont les résultats d'études animales, comportant parfois des doses létales (DL).

⁵ emphysème : maladie des alvéoles pulmonaires conduisant à une insuffisance respiratoire

a) par ingestion

Pour les rats, la dose létale du trioxyde d'antimoine est supérieure à 20 mg/kg. L'administration d'une dose unique de 300 mg/kg de tartrate d'antimoine et de potassium à des rats s'est avérée mortelle. Au contraire, l'administration de diverses formes d'antimoine inorganiques à des doses beaucoup plus élevées (jusqu'à 16 714 mg/kg) n'a pas entraîné la mort des rats [2].

b) par inhalation

Chez la souris, la dose létale de trihydrure d'antimoine est de 100 ppm pour une exposition de 20 minutes. Des rats et des cobayes exposés pendant 30 minutes à 1 395 mg/m³ ont présentés des œdèmes pulmonaires ou sont morts [2].

B) Effets chroniques

a) par ingestion

L'OMS propose une Dose Journalière Tolérable (DJT) de 6 µg/kg/j. Cette valeur est basée sur une étude réalisée sur des rats par Schroeder en 1970 et revue par Poon en 1998. L'observation de la diminution de croissance pondérale et de l'altération de la consommation de nourriture et de boisson a conduit à un NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) de 6 mg/kg/j. Un facteur d'incertitude de 10 a été utilisé pour la variabilité intra-espèce, un facteur de 10 pour l'extrapolation des données animales à l'homme et un facteur de 10 pour l'utilisation d'une étude subchronique [12].

L'US EPA propose quant à elle une Dose de Référence (RfD) de 0,4 µg/kg/j. Cette valeur n'est basée que sur l'étude de Schroeder de 1970. Un facteur de 10 a été utilisé pour la variabilité intra-espèces, un pour la variabilité inter-espèce et un pour l'utilisation d'une LOAEL (Low Observed Adverse Effect Level) au lieu d'un NOAEL [45].

Enfin, Santé Canada a déterminé un Apport Quotidien Tolérable (AQT) de 0,2 µg/kg/j. Cette valeur est basée sur l'étude de Poon et utilise un NOAEL de 0,06 mg/kg/j, lui-même établi sur la base des changements histologiques observés à 5 mg/l d'antimoine dans l'eau. Le facteur d'incertitude est de 300 (x100 pour les variabilités inter et intra espèces et x3 pour l'utilisation d'une étude à court terme) [20].

b) par inhalation

Seul le trioxyde d'antimoine fait l'objet d'une VTR pour l'inhalation chronique parmi l'ensemble des composés de l'antimoine. Il s'agit en effet de la forme chimique la plus courante lors d'exposition par voie respiratoire.

L'US EPA propose une Concentration de Référence (RfC) de 0,2 µg/m³. Cette valeur est basée sur une étude animale (rats) de Newton (1994). L'incidence des effets toxiques pulmonaires a été utilisée pour proposer une analyse de benchmark concentration. Le facteur d'incertitude de 270 a été arrondi à 300 (x10 pour la variabilité intra-espèce, x3 pour la variabilité inter-espèces, x3 pour le peu de données disponibles et x3 pour tenir compte d'une durée d'exposition plus courte que la vie entière de l'animal) [45].

C) Tableau récapitulatif des VTR

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision	Etude de référence
Antimoine	OMS [12]	orale chronique	DJT = 6 µg/kg/j	2004	Poon, 1998
	US EPA [45]		RfD = 0,4 µg/kg/j	1991	Schroeder, 1970
	Santé Canada [20]		AQT = 0,2 µg/kg/j	1999	Poon, 1998
Trioxyde d'antimoine	US EPA [45]	inhalation chronique	RfC = 0,2 µg/m ³	1995	Newton, 1994

Tableau 5 : Récapitulatif des Valeurs Toxicologiques de Référence pour l'antimoine

La VTR retenue dans le cadre de notre étude est celle proposée par l’OMS, à savoir une dose journalière tolérable de 6 µg/kg/j. En effet, même si l’AQT proposé par Santé Canada est basé sur la même étude et propose une valeur plus conservatrice, la valeur de l’OMS a été considérée comme plus réaliste : tout d’abord, le NOAEL est construit sur une diminution du poids corporel des animaux alors que celui de Santé Canada prend en compte des effets histologiques, difficilement observables en population humaine. D’autre part, l’OMS avait connaissance de l’étude de Santé Canada et n’a pas retenu le même NOAEL, jugeant probablement que des modifications au niveau histologique n’étaient pas suffisantes pour conclure quant à un effet de l’antimoine.

4.2 Identification des dangers et relations dose-réponse du thallium

4.2.1 Toxicodynamique

La toxicodynamique du thallium semble être fortement influencée par la dose, l’espèce et les variations inter-individus, notamment concernant la distribution dans les tissus et les taux d’élimination. La littérature se fait écho de ces différents résultats [46].

A) Absorption

Les trois voies d’absorption sont à prendre en compte dans le cas du thallium :

- la voie respiratoire est la plus documentée sur le plan des taux d’absorption chez l’homme : environ 35% des poussières inhalables sont déposées dans les poumons et près de 100% du thallium déposé est absorbé. L’importance des taux d’absorption et de déposition s’explique par l’augmentation de la concentration en thallium lorsque la taille des particules diminue, les petites particules étant admises jusqu’aux poumons alors que les grosses se déposent dans les voies aériennes supérieures [30].

- la voie orale : même s’il n’existe pas de données quantitatives, des études animales montrent que l’absorption gastro-intestinale du thallium est variable selon les espèces et les organes digestifs. Les valeurs s’échelonnent de 1 à 75% [30].

- la voie cutanée : il n’existe pas de données quantitatives pour cette voie d’exposition bien que des études aient été menées sur des rats, permettant l’établissement de DL₅₀ par voie cutanée pour le carbonate de thallium.

Par ailleurs, il est important de noter que les formes solubles du thallium (sulfate, acétate et carbonate) sont plus facilement absorbées que les formes insolubles, notamment par les voies respiratoire et digestive [47].

Cependant, quelle que soit la voie d’administration, l’absorption du thallium est rapide et complète.

B) Distribution

La distribution du thallium dans l’organisme est fonction du temps. Il semblerait qu’elle ne dépende pas de la voie d’administration. Durant les quatre premières heures, le thallium est distribué dans le sang, les tissus et les organes périphériques bien irrigués. La seconde phase de la diffusion, entre 4 et 48h, implique une distribution lente à travers le cerveau, organe cible, à des doses inférieures à celles du sang. Après 24h, la distribution est complète. La troisième phase est constituée d’un cycle intensif partagé entre absorption et sécrétion, l’intestin étant considéré comme l’organe moteur de cette phase.

En raison de son accumulation rapide dans les cellules, la concentration en thallium dans le sang ne reflète pas celles des tissus. En cas d’intoxications aiguës d’animaux, des concentrations élevées apparaissent dans les reins. Chez l’homme, les concentrations les plus importantes sont retrouvées dans le cœur. La concentration en thallium dans les reins est similaire à celle de la rate, du pancréas, des poumons et de l’estomac. Le cerveau et les tissus graisseux montrent des taux plus faibles. Ces différences de

distribution entre l'homme et l'animal doivent conduire à une grande prudence lors de l'extrapolation à l'homme d'études animales [46].

Des études ont également montré que le thallium est capable de traverser la barrière placentaire [30].

Les expositions chroniques entraînent des distributions similaires du thallium dans l'organisme, avec une concentration plus importante dans les reins et plus faible dans les autres organes que dans le cas d'expositions aiguës [46].

C) Métabolisme

Aucune donnée concernant la transformation et les équilibres entre les deux formes du thallium dans l'organisme n'est disponible. Cependant, il semblerait que les deux ions aient une distribution intracellulaire identique [30].

D) Excrétion

Les voies classiques d'élimination du thallium sont les urines, les fèces, les cheveux, la peau et la sueur. La répartition de ces différentes voies d'élimination est présentée dans la Figure 4.

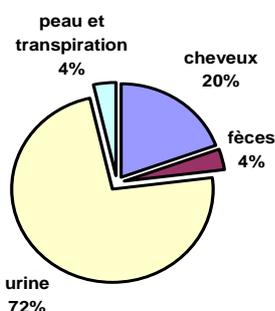


Figure 4 : Répartition des voies d'excrétion du thallium chez l'homme [30]

Par ailleurs, le thallium semble être également éliminé par le lait maternel et la salive [30].

En raison de la large distribution du thallium dans l'organisme, la demi-vie biologique du thallium est grande. Chez les animaux, elle est généralement de 3 à 8 jours. Chez l'homme, les données sont très variables : de 1 à 3 jours pour de petites doses et de 1,9 à une quinzaine de jours pour des intoxications potentiellement mortelles [46].

E) Mécanismes d'action toxique

a) substitution au potassium

La présence de thallium dans les cellules a été expliquée par les propriétés similaires des ions thallium et potassium. Tl^+ (1,50 Å) et K^+ (1,38 Å) sont des ions monovalents de rayon ionique similaire, permettant ainsi aux ions Tl^+ de se substituer au potassium dans de nombreuses réactions biochimiques. Le thallium interfère par exemple avec des processus K^+ -dépendants en raison de l'affinité plus grande de certaines protéines K^+ -dépendantes vis-à-vis de Tl^+ , et imite K^+ dans ses mouvements et son accumulation intracellulaire chez les mammifères. Le thallium se lie avec les pompes $Na^+-K^+-ATPase$ avec une affinité dix fois supérieure à celle de K^+ . Ceci conduit à l'accumulation du thallium à l'intérieur de la cellule et à la libération du potassium, à l'altération de la régulation osmotique et du gradient électrochimique responsable de l'excitabilité électrique des cellules nerveuses [46].

b) affinités pour le groupement –SH et autres

Le thallium trivalent présente une forte affinité pour les ligands naturels contenant des groupements thiols (-SH). Ces groupements sont présents en grand nombre dans plusieurs classes d'enzymes, comme les hydrolases, les oxydoréductases, les transférases. L'inactivation des groupements thiol est responsable de l'augmentation de la perméabilité des mitochondries, entraînant un afflux d'eau et leur gonflement.

Le thallium inhibe la kératinisation en bloquant la formation de ponts disulfures entre les résidus de cystéine dans la kératine, ce qui se manifeste cliniquement par une alopecie⁶ et des anomalies dans la croissance des ongles [46].

4.2.2 Effets sur la santé

A) Effets aigus

Les symptômes consécutifs à une intoxication aiguë au thallium par ingestion varient en fonction de l'âge, de la dose et de la voie d'exposition [46]. L'influence de l'âge est, pour l'heure, mal connue : certaines études concluent en faveur d'une toxicité accrue du thallium chez les enfants, alors que d'autres semblent indiquer une tolérance plus importante des enfants aux fortes doses.

Gastroentérite, polyneuropathie⁷ et alopecie sont considérés comme les symptômes classiques d'une intoxication au thallium par voie orale. Plusieurs autres symptômes peuvent survenir, variables selon leur ordre d'apparition et leur intensité.

Dans les premières heures qui suivent l'empoisonnement, l'organe cible étant l'appareil gastro-intestinal, apparaissent des nausées, vomissements, diarrhées, douleurs abdominales, salivation, anorexie et parfois hémorragies intestinales (présence de sang dans les fèces).

Après cette période de latence de quelques heures, les troubles typiques de l'intoxication au thallium apparaissent peu à peu. Dès le quatrième jour, une pigmentation sombre se dessine autour de la zone capillaire. Les douleurs abdominales et rétrosternales, de même que la douleur et l'endolorissement des jambes deviennent récurrentes. Au bout de quelques jours, les effets sur le système nerveux central se développent, les symptômes sont généralement : une soif excessive, des insomnies, un comportement hystérique et un électro-encéphalogramme anormal. De plus, l'effet caractéristique d'une neuropathie liée au thallium est l'extrême sensibilité des membres inférieurs. Le syndrome neurologique peut également inclure une névrite optique, un engourdissement des doigts et des orteils avec perte de sensibilité. L'affectation du système nerveux central est mise en évidence par des hallucinations, une léthargie, des faiblesses musculaires parfois suivies d'un coma. Par ailleurs, une hypertension et/ou tachycardie peuvent être provoquées par une intoxication au thallium. Celles-ci conduisent dans les cas les plus graves à des arrêts cardiaques.

A partir de la deuxième semaine, l'organe cible principal devient la peau. Celle-ci devient sèche et squameuse, parfois même nécrosée, probablement à cause d'un effet sur les glandes sébacées. Le symptôme caractéristique est l'alopecie complète autour de la troisième semaine.

Après trois ou quatre semaines, une dystrophie des ongles se manifeste par l'apparition de raies blanches.

Pour les cas létaux, la mort survient après quelques heures ou quelques semaines. Dans la plupart des cas, elle est due à des problèmes cardiaques ou respiratoires.

Concernant les intoxications non mortelles, la guérison nécessite souvent plusieurs mois. De nombreuses séquelles peuvent subsister tels que des troubles neurologiques et mentaux, des anomalies de l'électro-encéphalogramme ou plus rarement une forme de paranoïa. Occasionnellement, une cataracte est observée [46].

⁶ Alopecie : chute de cheveux sur tout ou partie du cuir chevelu.

⁷ Polyneuropathie (ou polynévrite) : atteinte des nerfs périphériques, bilatérale, symétrique, tronculaire, à prédominance distale (aux extrémités des membres).

B) Effets chroniques

L'intoxication chronique par ingestion de thallium entraîne une accumulation de thallium dans les tissus. Les symptômes sont très variables mais en général similaires et plus modérés que dans le cas d'une intoxication aiguë. Les symptômes peu spécifiques (perte de poids, insomnie) retardent le diagnostic d'une intoxication au thallium, qui devient évident à l'apparition de l'alopecie. Celle-ci s'accompagne alors parfois d'une sévère polyneuropathie avec impossibilité de marcher, cécité et cachexie⁸ prononcée [46].

Les effets majeurs mis en évidence dans une population ayant consommé des fruits et légumes cultivés sur un sol contaminé au thallium (à proximité d'une cimenterie) étaient des symptômes polyneuropathiques, des troubles du sommeil, des maux de tête, une asthénie, des anomalies cutanées, des chutes de cheveux et des troubles gastro-intestinaux [33].

C) Effets sur la reproduction et le développement

a) Mutagénicité⁹

A de fortes concentrations, le thallium inhibe le taux de reproduction des bactéries. De plus, l'inhibition de la différenciation et de la reproduction de protozoaires a été démontrée [48].

Concernant les cellules de mammifères, les effets mutagènes du thallium ont été démontrés pour des cultures cellulaires inoculées avec le vaccin de la variole et traitées avec du carbonate de thallium pendant 24h [48]. De plus, l'inhibition de la synthèse d'ADN et des mitoses semble proportionnelle à la dose de thallium [47].

b) Cancérogénicité

Les études disponibles dans la littérature ne permettent pas de mettre en évidence le pouvoir cancérogène du thallium et de ses composés.

c) Tératogénicité¹⁰

Si des effets tératogènes, une inhibition de la croissance et des dysfonctionnements dans le développement osseux ont été mis en évidence après injection de thallium dans des embryons de poulet, aucune étude sur des mammifères n'a permis de démontrer des effets similaires. De plus, de nombreux cas de toxicose liée au thallium ont été recensés chez des femmes enceintes suite à des tentatives de suicide, d'avortement ou des ingestions accidentelles et bien que les fœtus souffrent de toxicose transplacentaire, aucune malformation congénitale n'a été mise en évidence.

d) Gonadotoxicité¹¹

L'activité sexuelle est généralement réduite dans le cas d'une contamination chronique des animaux : chez le rat mâle, le traitement au thallium entraîne une diminution significative de la mobilité des spermatozoïdes ainsi que l'apparition dans la semence de cellules spermatiques immatures, ceci pourrait expliquer la diminution du taux de survie des embryons ou la durée de vie réduite de la progéniture après un empoisonnement du père au thallium. Chez la femelle, l'activité sexuelle semble décroître et les chaleurs retardées.

Chez l'être humain, l'appareil reproducteur semble très sensible au thallium : perturbation du cycle menstruel, chute de la libido et impuissance ont été recensées.

⁸ cachexie : dégradation profonde de l'état général, accompagnée d'une maigreur importante.

⁹ mutagénicité : capacité d'un agent à modifier le génome.

¹⁰ tératogénicité : capacité d'un agent à causer des malformations congénitales

¹¹ gonadotoxicité : toxicité sur les organes reproductifs

4.2.3 Relations dose-réponse

A) Effets aigus

Les cas d'intoxication aiguë par voie orale, entraînant systématiquement des symptômes graves, ont été observés pour des doses de l'ordre de 1,5 à 2 mg/kg et plus.

Chez les adultes, la dose potentiellement mortelle est de 10 à 15 mg/kg, avec un intervalle large de 6 à 40 mg/kg [30].

B) Effets chroniques

Seule l'US EPA présente des doses de référence pour différents composés du thallium. Il s'agit uniquement d'effets non cancérigènes par ingestion [49-52]. Les doses de référence sont construites sur une seule et même étude menée sur des rats exposés au sulfate de thallium (US EPA, 1986). Les observations se sont portées sur le poids corporel, le poids des organes, la consommation de nourriture, des examens neuro-toxicologiques et ophtalmologiques. Le NOAEL déterminé pour le sulfate de thallium a ensuite été pondéré en fonction du poids moléculaire de chaque composé pour déterminer les autres NOAEL. Des facteurs d'incertitude de 3 000 ont été appliqués à chaque NOAEL afin de calculer les doses de référence. Ces facteurs prennent en compte les variabilités inter et intra-espèces (x100), le fait qu'une étude sub-chronique ait été extrapolée à une toxicité chronique (x10) et le manque de reproductibilité des expériences (x3). Les doses de référence (RfD) sont présentées dans le Tableau 6.

Composé	NOAEL (mg/kg/j) ⁻¹	RfD (mg/kg/j) ⁻¹
sulfate de thallium	0,25	8.10 ⁻⁵
chlorure de thallium	0,23	8.10 ⁻⁵
carbonate de thallium	0,23	8.10 ⁻⁵
nitrate de thallium	0,26	9.10 ⁻⁵

Tableau 6 : Valeurs Toxicologiques de Référence pour différents composés du thallium

Les valeurs calculées à partir du NOAEL du sulfate de thallium sont provisoires, en attente d'études additionnelles. Des études sont en cours pour l'acétate et l'oxyde de thallium et l'US EPA ne donne pour l'heure aucune dose de référence pour ces deux composés.

Concernant les effets cancérigènes, l'US EPA a classé l'ensemble des composés du thallium dans la catégorie D (non classable quant à sa cancérogénicité pour l'homme). Les autres organismes n'ont pas évalué le pouvoir cancérogène du thallium.

A retenir :

Dans le **contexte de Viviez**, les effets liés à l'antimoine et au thallium retenus sont uniquement des **effets chroniques**. En effet, il s'agit d'une pollution à des concentrations relativement faibles (en comparaison des concentrations nécessaires à un empoisonnement) à laquelle les populations sont supposées être ou avoir été exposées durant plusieurs années. De plus, il s'agit principalement **d'effets par ingestion** (de sol ou d'aliments contaminés) pour l'antimoine et le thallium et **par inhalation de poussières** de sol sur lesquelles le trioxyde d'antimoine peut se fixer. Les principaux effets à retenir sont donc **des troubles digestifs et myocardiques** pour l'ingestion d'antimoine, des **troubles pulmonaires** (pneumoconiose, bronchite, adhésion pleurale) pour l'inhalation d'antimoine et une **alopécie, anorexie, polyneuropathie** pour l'ingestion de thallium.

Les **VTR retenues** sont :

- DJT = 6 µg/kg/j pour l'ingestion d'antimoine (sous toutes ses formes)
- DJT = 0,2 µg/kg/j pour l'inhalation de trioxyde d'antimoine (adsorbé sur des poussières de sol)
- DJT = 8.10⁻⁵ mg/kg/j pour l'ingestion de thallium (on notera que cette VTR correspond notamment à l'ingestion de sulfate de thallium, assez cohérente avec la présence de sols acides à Viviez et donc riches en sulfates).

4.3 Estimation des expositions

4.3.1 Schéma conceptuel

La Figure 5 présente le schéma conceptuel du site de Viviez.

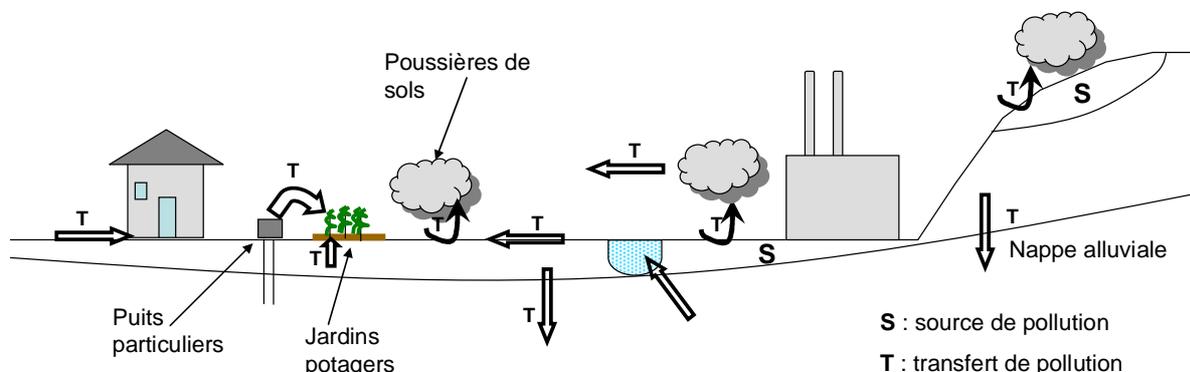


Figure 5 : Schéma conceptuel du site

Comme précisé précédemment, les sources de pollution actuelles sont des sols pollués répartis en divers endroits du site. Il s'agit principalement de pollution de surface aux alentours de l'ancienne usine mais également de pollution de sols plus profonds, notamment sur les anciennes zones de stockage (Crassier et Montplaisir principalement). Compte-tenu de l'absence de rejet direct dans la nappe et dans les cours d'eaux, ceux-ci ne sont pas considérés comme source de pollution.

Les modes de transfert des polluants sont les suivants :

- du sol vers la nappe et vers les cours d'eaux ;
- du sol vers l'atmosphère (remise en suspension de poussières de sol) ;
- de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitat ;
- des sols vers les légumes potagers ;
- de la nappe vers les légumes potagers et les sols par l'intermédiaire de l'eau des puits (arrosage).

Les cibles potentielles sont :

- les enfants, les adultes et les retraités résidant à Viviez,
- les travailleurs UMICORE

Il existe dans la zone d'étude des chemins de randonnées empruntés à pied ou à VTT par des promeneurs ne résidant pas à Viviez. Cependant, dans le cadre de cette étude, il a été décidé de s'intéresser dans un premier temps aux expositions conséquentes. S'il s'avérait qu'un risque était mis en évidence, les promeneurs pourraient faire l'objet d'études supplémentaires.

4.3.2 Identification des voies d'exposition aux polluants

Au vu du schéma conceptuel présenté ci-dessus, les trois voies d'exposition doivent être considérées :

- exposition par voie orale : ingestion de poussières (à l'intérieur et à l'extérieur), ingestion de légumes autoconsommés (consommation de produits issus d'un jardin potager personnel ou implanté dans la zone d'étude), de produits de la pêche et alimentation générale ;
- exposition par inhalation de poussières de sols ;
- exposition par voie cutanée : poussières, baignade dans les cours d'eaux, piscines remplies par les puits privés.

Cependant, les connaissances du site permettent de conclure à l'absence de baigneurs dans les cours d'eaux et à la faible existence de piscines remplies par des puits. Par ailleurs, l'ingestion d'eau de puits n'a pas non plus été retenue comme voie potentielle d'exposition car aucun puits ne fait l'objet d'une déclaration pour usage à vocation alimentaire. Il est à noter également que la commune n'est pas alimentée en eau potable par des captages direct dans les cours d'eau, ni dans les nappes de la zone d'étude. L'ingestion d'eau de distribution n'a donc pas été retenue comme voie potentielle d'exposition. De plus, la pêche étant interdite sur les cours d'eaux de la commune, la consommation de poisson et autres produits de la pêche n'a pas été retenue comme voie d'exposition. Enfin, la voie cutanée ne sera pas étudiée au vu de l'absence de données toxicologiques la concernant (il ne paraît pas judicieux d'extrapoler des données d'inhalation dans ce contexte).

4.3.3 Populations vulnérables

Les données actuelles ne permettent pas de définir de groupes de population vulnérables vis-à-vis de l'antimoine ou du thallium.

4.3.4 Modalités d'exposition

Afin de pouvoir proposer une hiérarchisation du risque, il est important de définir les modalités d'exposition aux différentes sources de pollution. Dans le cadre de cette étude, trois modalités sont à envisager : une exposition professionnelle, une exposition par l'alimentation et une exposition dite « environnementale ». Ces trois modalités sont fonction de différents éléments qui seront explicités dans ce paragraphe.

A) Exposition professionnelle

Les deux voies d'exposition retenues pour cette modalité sont l'ingestion et l'inhalation de sol et de poussières de sol.

L'exposition professionnelle est fonction du type d'activité exercée : un manutentionnaire travaillant en extérieur dans une atmosphère chargée en poussière est potentiellement plus exposé que quelqu'un qui travaille dans les bureaux ou dans le laboratoire de l'entreprise.

Deux groupes de travailleurs « UMICORE » sont donc retenus :

- les manutentionnaires : considérés comme étant les plus exposés puisqu'ils effectuent des travaux de manutention, principalement en extérieur, susceptibles de remettre en suspension des poussières de sol contaminé.
- les autres : travaillant dans les bureaux et le laboratoire, potentiellement exposés à des poussières dans leurs locaux.

On suppose que les travailleurs sont présents sur le site à temps plein, soit 8 h par jour, 200 jours par an.

Les adultes actifs ne travaillant pas chez UMICORE sont considérés comme non exposés professionnellement.

B) Exposition alimentaire

Les apports alimentaires en antimoine et thallium peuvent avoir deux origines : l'alimentation générale et l'autoconsommation. En effet, l'antimoine et le thallium sont tous deux susceptibles de se bioaccumuler dans les végétaux et ce d'autant plus que les sols de Viviez sont acides. L'ingestion de fruits et légumes autoproduits peut donc constituer une voie importante d'exposition.

La commune de Viviez compte de nombreux jardins potagers, ce qui permet de supposer que l'autoconsommation constitue une part relativement importante de l'apport alimentaire quotidien. Sont concernés par l'autoconsommation les légumes, les fruits et les pommes de terre. Les connaissances concernant l'accumulation en thallium et antimoine dans les

animaux et les produits dérivés étant insuffisantes, ces aliments ne seront pas pris en compte dans l'autoconsommation.

L'exposition alimentaire dépendant principalement de la quantité de légumes autoconsommés, trois niveaux d'autoconsommation sont envisagés :

- l'autoconsommation élevée, 100% des fruits et légumes consommés tout au long de l'année proviennent du jardin potager. Au vu du nombre de potagers aperçus lors des visites de Viviez et de leur exploitation estivale et hivernale, ce scénario semble réaliste.
- l'autoconsommation partielle, 30% des fruits et légumes consommés proviennent du potager (cultivé essentiellement en été). En France, l'autoconsommation moyenne est de l'ordre de 20% [53]. Cependant, Viviez étant une commune rurale, ce chiffre est revu à la hausse.
- l'autoconsommation nulle ou négligeable : soit les gens ne consomment aucun légume autoproduits, soit ils en consomment très occasionnellement (conserves familiales...).

Par ailleurs, le comportement alimentaire varie en fonction de la classe d'âge, notamment en ce qui concerne les quantités et les types de légumes ingérés [54]. C'est la raison pour laquelle l'exposition alimentaire est découpée en trois sous-groupes de population : les enfants de moins de 6 ans, les adultes et les retraités (plus de 60 ans).

C) Exposition environnementale

Etre exposé environnementalement signifie vivre au contact d'un sol pollué. Les voies d'exposition concernées sont l'ingestion et l'inhalation de sol et de poussières de sol contaminé. Cette exposition est donc fonction des quantités de sol ingérées et inhalées. Celles-ci dépendent notamment du lieu : les quantités de sol et de poussières ingérées et inhalées sont différentes à l'intérieur et à l'extérieur de l'habitat. Elles dépendent également des activités réalisées : le jardinage notamment favorise l'exposition environnementale (contact rapproché avec des sols pollués). Enfin, ces expositions sont fonction de l'âge, le comportement et les activités varient avec lui : les enfants sont davantage en contact avec le sol et les poussières du fait de leur petite taille et d'un comportement « main-bouche » plus ou moins poussé, les retraités peuvent éventuellement être plus exposés s'ils pratiquent beaucoup de jardinage.

En raison de ces différents facteurs d'influence, l'exposition environnementale nécessite la création de budgets espace-temps différenciés pour les trois catégories de population (enfants de moins de 6 ans, adultes et retraités) renseignant le temps passé en intérieur et en extérieur de même que le temps consacré au jardinage.

Les activités de loisirs pouvant influencer l'exposition des habitants de Viviez (VTT, randonnées pédestres sur des sols pollués) ne sont pas prises en compte faute de données d'exposition.

4.3.5 Variables d'exposition

Les modalités définies précédemment sont fonction d'un certain nombre de paramètres qu'il convient de fixer avant de choisir les différents scénarii d'exposition. Ces paramètres, aussi appelés variables d'exposition, sont issus de la littérature ou sont le fruit d'hypothèses de travail.

La classe d'âge ayant un rôle important dans chaque modalité d'exposition, l'ensemble des paramètres seront présentés par classe d'âge.

Le premier groupe de paramètres concerne les paramètres corporels : il s'agit notamment du poids corporel et du volume respiratoire qui sont présentés dans le Tableau 7.

	enfants de moins de 6 ans	adultes	retraités
poids corporel (kg) [54]	15	60	60
volume respiratoire (m ³ /h) [55]	0,3	activité sédentaire : 0,78 activité physique moyenne : 1,02	0,78

Tableau 7 : Paramètres corporels

Le second groupe de paramètres concerne les paramètres comportementaux : quantité et type de légumes ingérés, quantité de sol ingérée, présentés dans le Tableau 8.

		enfants de moins de 6 ans	adultes	retraités
quantité de légumes ingérée (g/j) [56]	légumes racines	17	28	34
	légumes fruits	102	183	267
	légumes feuilles	53	34	69
	pommes de terre	51	59	49
quantité de sol ingérée (mg/h) [55]	intérieur	comportement normal : 3 (hors temps de sommeil, pris égal à 10h et pendant lequel l'ingestion de sol est nulle)	0,03	0,03
	extérieur	comportement normal : 20 syndrome pica ¹² : 420 (moyenne intérieur et extérieur)	2	2
	jardinage	-	20	20

Tableau 8 : Paramètres comportementaux

Les durées d'exposition moyennes ont été établies à partir de la base de données CIBLEX [54]. En l'absence de données traduisant une exposition extrême, les données CIBLEX ont été majorées. Toutes ces données sont présentées dans le Tableau 9.

	en h/jour	enfants	adultes	retraités
temps passé en intérieur (école et domicile)	jardin privé	moyen : 21 extrême : 19	moyen : 21 extrême : 19	moyen : 19 max : 16
	pas de jardin	faible : 23	faible : 23	faible : 22
temps passé en extérieur (jardin privé dont jardinage et loisirs)	jardin privé	moyen : 3 extrême : 5	moyen : 3 extrême : 5	moyen : 5 extrême : 8
	pas de jardin	faible : 1	faible : 1	faible : 2

Tableau 9 : Budget espace-temps

Par ailleurs, l'activité jardinage est une sous-partie du temps passé en extérieur pour les gens possédant un jardin. Les durées d'exposition associées sont présentées dans le Tableau 10. Ainsi, le temps alloué au jardinage étant compris dans le temps passé à l'extérieur, ce dernier doit être amputé de la durée passée à jardiner.

	adultes	retraités
temps consacré au jardinage	2,5	4

Tableau 10 : Temps alloué au jardinage

¹² Syndrome pica : trouble alimentaire caractérisé par l'ingestion durable de substances non nutritives (cailloux, terre, sable...)

Enfin, les paramètres environnementaux intervenant dans les différentes modalités d'exposition sont les suivants :

- la quantité de particules en suspension dans l'air retenue est $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans une atmosphère extérieure et $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans une atmosphère intérieure (données proposées par l'Institut Hollandais de la Santé Publique et de l'Environnement – RIVM) ;
- la fraction de particules de sol dans l'air retenue est 0,5 en extérieur et 0,8 en intérieur (RIVM) ;
- les facteurs de bioconcentration de l'antimoine dans les végétaux (BCF) retenus sont de 0,006 pour les légumes feuilles, 0,0005 pour les légumes fruits et racines et 0,0003 pour les pommes de terre [19].
- les facteurs de bioconcentration du thallium dans les végétaux retenus sont ceux utilisés dans le logiciel HESP. Ils sont de 3 pour l'ensemble des légumes.
- Il est à noter que l'ensemble des BCF sont exprimés en mg/kg de matière sèche de l'aliment / mg/kg de matière sèche du sol. Le taux d'humidité des légumes est pris comme étant de l'ordre de 90%.
- l'apport de l'alimentation générale en antimoine est de $0,8 \mu\text{g}/\text{j}$ dont $0,3 \mu\text{g}/\text{j}$ apporté par les légumes pour les enfants et de $1,0 \mu\text{g}/\text{j}$ dont $0,4 \mu\text{g}/\text{j}$ apporté par les légumes pour les adultes [56].
- les seules valeurs de concentrations en thallium et en antimoine dans les sols du site industriel sont les suivantes : 100 ppm en antimoine (valeur médiane sur une soixantaine d'échantillons prélevés par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et le bureau d'études en charge de l'EDR en 2003) et 77,9 ppm en thallium (unique valeur relevée sur la décharge de Cérons par le bureau d'études).

4.3.6 Scénarii d'exposition

Le couplage des modalités et des différentes variables d'exposition permet de définir des scénarii pour chacune des cibles déterminées. Afin d'aboutir à une hiérarchisation des risques de qualité, il est nécessaire de prendre en compte non seulement les situations moyennes mais aussi les situations extrêmes. En effet, les comportements associés aux situations extrêmes étant susceptibles d'augmenter l'exposition, il est important de les caractériser.

Ainsi, les scénarii suivants sont envisagés :

✓ trois scénarii enfants :

- Scénario 1, scénario extrême enfant : exposition environnementale importante + comportement pica + 100 % d'autoconsommation
- Scénario 2, scénario moyen enfant : exposition environnementale normale + 30% d'autoconsommation
- Scénario 3, scénario enfant sans autoconsommation : exposition environnementale faible (pas de jardin privé)

✓ cinq scénarii adultes :

- Scénario 4, scénario extrême manutentionnaire : exposition professionnelle en tant que manutentionnaire chez Umicore + exposition environnementale importante + 100% d'autoconsommation + jardinage
- Scénario 5, scénario extrême travailleur autre : exposition professionnelle non manutentionnaire + exposition environnementale importante + 100% d'autoconsommation + jardinage
- Scénario 6, scénario extrême adulte : exposition environnementale importante + 100% d'autoconsommation + jardinage
- Scénario 7, scénario moyen adulte : exposition environnementale normale + 30 % d'autoconsommation
- Scénario 8, scénario adulte sans autoconsommation : exposition environnementale faible (pas de jardin privé)

- ✓ trois scénarii retraités :
- Scénario 9, scénario extrême retraité : exposition environnementale importante + 100% d'autoconsommation + jardinage
- Scénario 10, scénario moyen retraité : exposition environnementale normale + 30 % d'autoconsommation
- Scénario 11, scénario retraité sans autoconsommation : exposition environnementale faible (pas de jardin privé)

4.3.7 Doses d'exposition

Les équations nécessaires au calcul des différentes doses journalières d'exposition (DJE) sont présentées ci-dessous :

$$\bullet \text{ DJE}_i^{\text{ingestion sol professionnelle}} = \frac{Q_{\text{sol}} \cdot F \cdot C_{i,\text{sol}}}{P}$$

avec : $\text{DJE}_i^{\text{ingestion sol professionnelle}}$: dose journalière du composé i lié à l'ingestion de sol durant l'activité professionnelle (mg/kg/j)

Q_{sol} : taux d'ingestion de sol (kg/h)

$C_{i,\text{sol}}$: concentration du composé i dans les sols (mg/kg)

F : durée d'exposition journalière (h/j)

P : poids corporel (kg)

$$\bullet \text{ DJE}_i^{\text{inhalation sol professionnelle}} = \frac{V_{\text{resp}} \cdot F \cdot C_{i,\text{air}}}{P}$$

avec : $\text{DJE}_i^{\text{inhalation sol professionnelle}}$: dose journalière du composé i lié à l'inhalation de poussières de sol durant l'activité professionnelle (mg/kg/j)

$C_{i,\text{air}} = f_{\text{sol}}^{\text{air}} \cdot Q_{\text{particules}}^{\text{air}} \cdot C_{i,\text{sol}}$: concentration moyenne du composé i dans les poussières inhalées (mg/kg)

$f_{\text{sol}}^{\text{air}}$: fraction de particules provenant du sol dans l'air

$Q_{\text{particules}}^{\text{air}}$: quantité de particules dans l'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$C_{i,\text{sol}}$: concentration du composé i dans les sols (mg/kg)

$$\bullet \text{ DJE}_{i,\text{alimentation}} = \frac{\text{DJE}_{i,\text{alim générale sans fl}} + (1-x) \cdot \text{DJE}_{i,\text{alim générale fl}} + x \cdot \text{DJE}_{i,\text{autoconsommation}}}{P}$$

$$= \frac{\text{DJE}_{i,\text{alim générale sans fl}} + (1-x) \cdot \text{DJE}_{i,\text{alim générale fl}} + x \cdot \sum_j Q_j \cdot \frac{(100 - \%_h)}{100} \cdot \text{BCF}_{j,i} \cdot C_{i,\text{sol}}}{P}$$

avec : $\text{DJE}_{i,\text{alimentation}}$: dose journalière du composé i liée à l'ingestion d'aliments (mg/kg/j)

$\text{DJE}_{i,\text{alim générale sans fl}}$: dose journalière du composé i apportée par l'alimentation générale hors fruits et légumes (mg/j)

$\text{DJE}_{i,\text{alim générale fl}}$: dose journalière du composé i apportée par l'alimentation générale en fruits et légumes (mg/j)

$\text{DJE}_{i,\text{autoconsommation}}$: dose journalière du composé i apportée par l'autoconsommation de fruits et légumes (mg/j)

x : fraction de l'autoconsommation dans la part alimentaire

Q_j : quantité de légumes type j consommée (kg/j)

$\text{BCF}_{i,j}$: facteur de bioconcentration du composé i dans le légume de type j

$\%_h$: taux d'humidité présent dans les aliments étudiés

$C_{i,\text{sol}}$: concentration du composé i dans les sols (mg/kg)

P : poids corporel (kg)

$$\bullet \text{ DJE}_i^{\text{inhalation environnementale}} = \frac{T_{\text{int}} \cdot V_{\text{resp}} \cdot Q_{\text{air, int}}^{\text{particules}} \cdot f_{\text{air, int}}^{\text{sol}} \cdot C_{i, \text{sol}} + T_{\text{ext}} \cdot V_{\text{resp}} \cdot Q_{\text{air, ext}}^{\text{particules}} \cdot f_{\text{air, ext}}^{\text{sol}} \cdot C_{i, \text{sol}}}{P} + \frac{T_{\text{jardinage}} \cdot V_{\text{resp}} \cdot Q_{\text{air, jardinage}}^{\text{particules}} \cdot f_{\text{air, jardinage}}^{\text{sol}} \cdot C_{i, \text{sol}}}{P}$$

avec : $\text{DJE}_i^{\text{inhalation environnementale}}$: dose journalière du composé i liée à l'inhalation de poussières de sol (mg/kg/j)

V_{resp} : volume respiratoire (m^3/h)

$Q_{\text{air, int}}^{\text{particules}}$: quantité de particules dans l'air en intérieur (kg/m^3)

$Q_{\text{air, ext}}^{\text{particules}}$: quantité de particules dans l'air en extérieur (kg/m^3)

$Q_{\text{air, jardinage}}^{\text{particules}}$: quantité de particules dans l'air pendant l'activité jardinage (kg/m^3)

$f_{\text{air, int}}^{\text{sol}}$: fraction de particules provenant du sol dans l'air intérieur

$f_{\text{air, ext}}^{\text{sol}}$: fraction de particules provenant du sol dans l'air extérieur

$f_{\text{air, jardinage}}^{\text{sol}}$: fraction de particules provenant du sol dans l'air pendant l'activité jardinage

$C_{i, \text{sol}}$: concentration du polluant i dans les sols (mg/kg)

T_{int} : temps passé en intérieur (h/j)

T_{ext} : temps passé en extérieur (h/j)

$T_{\text{jardinage}}$: temps consacré au jardinage (h/j)

P : poids corporel (kg)

$$\bullet \text{ DJE}_i^{\text{ingestion environnementale}} = \frac{T_{\text{int}} \cdot Q_{\text{sol, int}} \cdot C_{i, \text{sol}} + T_{\text{ext}} \cdot Q_{\text{sol, ext}} \cdot C_{i, \text{sol}} + T_{\text{jardinage}} \cdot Q_{\text{sol, jardinage}} \cdot C_{i, \text{sol}}}{P}$$

avec : $\text{DJE}_i^{\text{ingestion environnementale}}$: dose journalière du composé i liée à l'ingestion de sol (mg/kg/j)

$Q_{\text{sol, int}}$: taux d'ingestion de sol en intérieur (kg/j)

$Q_{\text{sol, ext}}$: taux d'ingestion de sol en extérieur (kg/j)

$Q_{\text{sol, jardinage}}$: taux d'ingestion de sol au cours de l'activité de jardinage (kg/j)

4.4 Caractérisation du risque

4.4.1 Présentation de l'arbre décisionnel du guide de gestion des sites et sols pollués

Dans le cadre de la nouvelle politique de gestion des sites et sols pollués, une démarche d'interprétation de l'état des milieux (IEM) a été mise en place par le Ministère de l'Environnement et du Développement Durable (MEDD) en février 2007 [57]. Cette démarche permet de s'assurer que l'état des milieux est compatible avec des usages présents déjà fixés (c'est-à-dire les usages constatés) et de différencier les situations qui permettent une libre jouissance des milieux de celles qui sont susceptibles de poser problème. Elle est supposée devoir s'appuyer sur les valeurs de gestion réglementaires et les objectifs de qualité des milieux en vigueur, que ces valeurs concernent la protection de la santé des populations ou la préservation de la biodiversité. Lorsque ces valeurs ne sont pas disponibles, ce qui est le cas pour les deux polluants étudiés ici, la question de savoir dans quelle mesure cet état dégradé des milieux peut compromettre ou non son usage se pose alors. Dans ce cas, une évaluation des risques sanitaires approximative doit être réalisée et son interprétation doit être faite sur la base des intervalles de gestion proposés dans le cadre de l'IEM. Ces intervalles sont présentés dans le Tableau 11. Ainsi, pour un quotient de danger (QD) inférieur à 0,2, il n'y a pas de risque avéré et l'état des milieux est compatible avec les usages constatés. Pour un quotient de danger supérieur à 5, le risque est avéré et un plan de gestion des sols doit être mis en place.

Entre ces deux valeurs, il s'agit d'une zone d'incertitude, qui nécessite une réflexion plus approfondie qui passe notamment par la réalisation d'une évaluation quantitative poussée des risques.

Intervalle de gestion des risques		L'interprétation des résultats	Les actions à engager	
Substances			Sur les milieux	Sur les usages
à effet de seuil	sans effet de seuil			
inférieur à 0,2	inférieur à 10^{-6}	L'état des milieux est compatible avec les usages constatés	S'assurer que la source de pollution est maîtrisée	La mémorisation des usages peut être nécessaire pour s'assurer de la pérennité des usages actuels qui sont compatibles avec l'état des milieux
compris entre 0,2 et 5	compris entre 10^{-4} et 10^{-6}	Zone d'incertitude nécessitant une réflexion plus approfondie de la situation avant de s'engager dans un plan de gestion	Le retour d'expérience La mise en œuvre de mesures de gestion simples et de bon sens La réalisation d'une évaluation quantitative des risques réfléchie peut permettre de gérer la situation sans mener des actions lourdes	La mémorisation des usages peut être nécessaire pour s'assurer de la pérennité des usages actuels qui sont compatibles avec l'état des milieux
supérieur à 5	supérieur à 10^{-4}	L'état des milieux n'est pas compatible avec les usages	La définition et la mise en œuvre d'un plan de gestion pour rétablir la compatibilité entre l'état des milieux et les usages	

Tableau 11 : Intervalles de gestion des risques dans le cadre de l'IEM

4.4.2 Détermination d'une gamme de concentrations reliée à des niveaux de risque

Dans le cadre de cette étude, il n'est pas possible de calculer les niveaux de risque pour chaque polluant puisque les concentrations dans les milieux ne sont pas encore connues. Cependant, afin de construire une aide à la décision lorsque les données seront disponibles, l'arbre de décision de l'IEM peut servir à construire des gammes de concentration associées à des recommandations concernant les usages du site.

Dans cette étude, les effets associés au thallium et à l'antimoine sont uniquement des effets systémiques (effets à seuil), c'est la raison pour laquelle seuls les niveaux de risque fixés pour les quotients de danger seront utilisés. Ces derniers permettent une évaluation qualitative du risque et non quantitative : le dépassement des valeurs seuils permet de considérer qu'un effet toxique peut se déclarer sans qu'il soit possible de prédire la probabilité de survenue de cet événement. Le quotient de danger est défini par la formule suivante :

$$QD = \frac{DJE}{DJT}$$

avec : DJE : dose journalière d'exposition (mg/kg/j)

DJT : dose journalière tolérable (mg/kg/j)

La dose journalière d'exposition étant le produit de l'exposition par les données environnementales, en l'absence de données environnementales, il devient impossible de déterminer une DJE.

La démarche adoptée ici est donc la suivante : en partant des valeurs limites de QD fixées à 0,2 et 5 par le MEDD et connaissant les DJT, il est possible de déterminer des DJE « limites ».

$$\text{si } QD = 0,2 \quad \Rightarrow \quad DJE_{\text{lim}} = 0,2 \cdot DJT$$

$$\text{si } QD = 5 \quad \Rightarrow \quad DJE_{\text{lim}} = 5 \cdot DJT$$

La DJE étant fonction des concentrations dans les sols, il est possible de déterminer des gammes de concentrations, au-delà et en deçà desquelles il existe ou non un risque pour les populations vivant sur ces sols de la manière envisagée dans les différents scénarii.

$$DJE_{\text{lim}} = f(C_{\text{sol}}) \quad \text{possibilité de déterminer } (C_{\text{sol}})_{\text{lim}}$$

La poursuite de ce raisonnement pour chacun des onze scénarii établis a permis de définir des intervalles de concentrations limites dans les sols pour les risques suivants : ingestion d'antimoine, inhalation d'antimoine et ingestion de thallium (le risque lié à l'inhalation de thallium n'a pas été considéré faute de valeur toxicologique de référence disponible).

Par ailleurs, le risque lié à l'ingestion a été calculé séparément du risque lié à l'inhalation. En effet, il n'est pertinent d'additionner les quotients de danger que dans le cas où le polluant agit sur le même organe cible, par les mêmes mécanismes et pour produire les mêmes effets, or ce n'est pas le cas de l'antimoine par ingestion et par inhalation.

Enfin, il faut noter que les concentrations auxquelles sont exposés les travailleurs étant supposées différentes de celles auxquelles sont exposés les simples habitants, le choix a été fait de calculer les DJE professionnelles en prenant les seules valeurs de concentration dans les sols du site industriel disponibles, à savoir 100 ppm en antimoine et 77 ppm en thallium.

Les différentes valeurs de concentrations limites pour chacun des onze scénarii sont présentées dans les Tableaux 12 à 14.

	[Sb] _{sol} pour le risque par ingestion (ppm)		[Sb] _{sol} pour le risque par inhalation (ppm)		[Tl] _{sol} pour le risque par ingestion (ppm)	
	QD = 0,2	QD = 5	QD = 0,2	QD = 5	QD = 0,2	QD = 5
Scénario 1	3	76	2 040	50 989	0,003	0,08
Scénario 2	165	4 288	2 009	50 231	0,012	0,30
Scénario 3	280	7 313	1 982	49 547	3,91	97

Tableau 12 : Niveaux de concentrations limites dans les sols par scénario pour la cible « enfant »

Concernant le risque par ingestion d'antimoine et de thallium par des enfants, la comparaison des scénarii 2 et 3 (autoconsommation partielle et absence d'autoconsommation) permet de mettre en évidence le fait que l'exposition aux deux polluants est principalement liée à l'ingestion d'aliments autoproduits. En effet, les niveaux de concentration nécessaires pour atteindre les valeurs limites sont beaucoup plus élevés en l'absence d'autoconsommation.

Au vu des concentrations en antimoine mesurées sur le site industriel, les gammes de concentrations calculées pour le risque par inhalation d'antimoine semblent extrêmement élevés.

En revanche, les concentrations associées au risque par ingestion de thallium sont très faibles en comparaison des valeurs retrouvées dans la littérature sur des sites pollués [3 ; 30].

	[Sb] _{sol} pour le risque par ingestion (ppm)		[Sb] _{sol} pour le risque par inhalation (ppm)		[TI] _{sol} pour le risque par ingestion (ppm)	
	QD = 0,2	QD = 5	QD = 0,2	QD = 5	QD = 0,2	QD = 5
Scénario 4	713	20 368	3 098	77 952	0	0,188
Scénario 5	804	20 459	1 984	76 838	0,004	0,256
Scénario 6	812	20 437	2 623	65 572	0,011	0,263
Scénario 7	4 395	111 022	3 091	77 279	0,035	0,877
Scénario 8	26 030	658 666	3 049	76 226	351	8786

Tableau 13 : Niveaux de concentrations limites dans les sols par scénario pour la cible « adultes »

De même que pour les scénarii « enfants », les valeurs de concentration nécessaires pour atteindre les niveaux seuils sont très élevées en ce qui concerne le risque par inhalation d'antimoine.

Les valeurs de concentration associées au risque par ingestion d'antimoine sont relativement élevées puisqu'elles sont supérieures à la valeur médiane retrouvée sur le site industriel. De plus, ces concentrations augmentent fortement lorsque le taux d'autoconsommation décroît, ce qui signifie que l'exposition est principalement liée à l'autoconsommation. Enfin, il faut noter que l'exposition professionnelle semble peu influente puisque les concentrations associées au scénario n°4 (scénario extrême manutentionnaire) sont du même ordre de grandeur que les concentrations associées au scénario n°6 (scénario extrême adulte).

Concernant les valeurs de concentrations associées au risque par ingestion de thallium, elles sont faibles pour l'ensemble des scénarii. Cependant, comme pour l'antimoine, les valeurs sont inversement proportionnelles au taux d'autoconsommation, ce qui confirme la part prépondérante de l'alimentation autoproduite sur le niveau d'exposition.

Il faut également noter que pour les manutentionnaires, la concentration en thallium associée à l'exposition professionnelle suffit à dépasser le seuil : c'est la raison pour laquelle la concentration seuil dans les sols associée aux expositions environnementale et alimentaire est nulle, la seule exposition professionnelle suffisant à atteindre un niveau de risque.

	[Sb] _{sol} pour le risque par ingestion (ppm)		[Sb] _{sol} pour le risque par inhalation (ppm)		[TI] _{sol} pour le risque par ingestion (ppm)	
	QD = 0,2	QD = 5	QD = 0,2	QD = 5	QD = 0,2	QD = 5
Scénario 9	491	12 359	2 426	60 640	0,008	0,19
Scénario 10	2 519	63 647	3 145	78 614	0,025	0,64
Scénario 11	14 269	361 058	3 075	76 870	193	4817

Tableau 14 : Niveaux de concentrations limites dans les sols par scénario pour la cible « retraités »

Les conclusions concernant la cible « retraités » sont similaires à celles de la cible « adultes » : les concentrations nécessaires pour atteindre les valeurs seuils sont très élevées pour le risque par inhalation d'antimoine, les concentrations associées au risque par ingestion d'antimoine sont inversement proportionnelle au taux d'autoconsommation et relativement élevées en comparaison des valeurs trouvées sur le site industriel. Enfin, les valeurs de concentrations associées au risque par ingestion de thallium sont faibles et ce d'autant plus que la part d'autoconsommation est élevée.

4.5 Analyse de la méthode et des incertitudes

Avant de discuter des résultats, il est important d'analyser la validité de la méthode employée ainsi que les différentes incertitudes qui peuvent impacter les seuils de concentration calculés dans cette étude.

4.5.1 La méthode

L'arbre de décision établi dans le cadre de la démarche d'IEM a été conçu pour permettre de décider si, suite à une première évaluation approximative des risques, des études supplémentaires doivent être menées avant de mettre en place, ou non, un plan de gestion. Ces études supplémentaires sont, dans le cadre des sites et sols pollués, principalement des évaluations quantitatives des risques sanitaires (EQRS) plus approfondies. Dans le contexte de cette étude, l'absence de mesures environnementales a entraîné la simplification des hypothèses d'exposition (les loisirs n'ont par exemple pas été pris en compte) mais aussi la construction d'autres hypothèses (notamment concernant les concentrations dans les végétaux) qui ont entraîné une évaluation approximative du risque. Cette dernière s'inscrit donc bien dans l'esprit de la démarche de l'IEM pour laquelle a été construit l'arbre décisionnel. Il est important de préciser que cette méthode a permis d'aboutir à une hiérarchisation du risque qui servira d'aide au moment des prises de décisions futures.

Ainsi, comme expliqué dans la démarche, si les concentrations mesurées dans les sols de Viviez situent le risque dans la zone d'incertitude, il sera nécessaire de recueillir l'ensemble des données nécessaires à la réalisation d'une EQRS plus approfondie.

D'autre part, le choix a été fait d'utiliser les quelques données environnementales disponibles pour l'antimoine et le thallium. Ces valeurs concernent uniquement le site industriel mais sont trop peu nombreuses pour être représentatives des concentrations des sols du site. Cependant, afin de pouvoir déterminer les expositions environnementale et alimentaire pour les scénarii travailleurs, il était indispensable d'estimer l'exposition professionnelle. Néanmoins, l'erreur engendrée par cette hypothèse est d'autant plus faible que l'exposition professionnelle est mineure vis-à-vis de l'exposition alimentaire.

Il est également important d'analyser les scénarii retenus pour l'estimation des expositions de même que les hypothèses qui ont servi à leur construction. En effet, le choix a été fait de considérer trois cibles dont les niveaux comportementaux varient de « faible » à « extrême », l'objectif étant, non pas de prendre en compte la totalité des comportements ni de décrire de manière précise le mode de vie de chaque habitant (c'est la raison pour laquelle les loisirs n'ont pas été décrits précisément par exemple), mais plutôt d'avoir une idée globale des conséquences liés à trois grandes familles de comportements, avec pour but final de permettre une hiérarchisation du risque. Ainsi, même si le comportement « extrême » peut paraître trop majorant, il permet de définir les concentrations minimales nécessaires à l'apparition d'un risque pour des individus fortement exposés. De la même manière, le comportement « faible » est probablement peu représentatif du mode de vie des habitants de Viviez mais il permet de montrer, notamment pour l'ingestion de thallium, que, même avec des hypothèses minimisantes, le risque n'est pas nul.

4.5.2 Les incertitudes

Les seuils de concentration calculés dans cette étude sont frappés de plusieurs sources d'incertitudes qui ont pu conduire à minorer ou majorer les résultats. Il n'a pas été effectué d'analyse probabiliste des niveaux de concentration mais une discussion qualitative des données utilisées et des hypothèses faites est présentée dans le paragraphe suivant. En effet, les incertitudes sont liées aux différents paramètres intervenant dans les équations de calcul des seuils de concentration. Afin de permettre aux lecteurs d'apprécier la confiance qui peut être accordée à ces valeurs, il est nécessaire d'évaluer l'impact de ces incertitudes sur les résultats finaux.

Concernant l'évaluation de l'exposition des populations, plusieurs types de paramètres font l'objet d'incertitudes :

- les quantités de sol ingérées et inhalées sont très variables, dans le temps et l'espace, notamment pour les enfants. L'US EPA précise qu'elle accorde aux valeurs proposées une faible fiabilité du fait du peu de participants aux études utilisées et de la variabilité spatio-temporelle de la donnée. Cependant, même si les valeurs retenues ici appartiennent à la borne supérieure des gammes retrouvées dans la littérature, elles sont classiquement utilisées dans les évaluations de risques. Ainsi, le risque a été légèrement majoré concernant cette hypothèse.
- la proportion de fruits et légumes autoconsommés est extrêmement variable d'un individu à l'autre, d'une région de France à une autre. Au vu de la part importante de l'exposition alimentaire, elle est susceptible de modifier de manière non négligeable les niveaux de risque, cependant il est difficile de prédire le sens de la variation. Dans cette étude, une valeur de 30% a été retenue, supérieure à la moyenne française. Cela a pu conduire à une majoration du risque.
- l'apport en thallium issu de l'alimentation générale n'a pas été considéré faute de données. Il n'est pas exclu que le thallium soit présent dans l'alimentation générale, mais probablement en quantité très faible, auquel cas le risque aura été légèrement minoré sur ce point.
- les concentrations dans les végétaux étant inconnues, elles ont été estimées à partir des facteurs de bioconcentration. La question de la validité de ces facteurs doit être posée car ils sont, pour les deux polluants, issus d'une seule étude. Malgré l'absence de certitudes quant à la reproductibilité de ces valeurs, les deux études ont été validées par des organismes de référence (l'INERIS pour l'antimoine et le RIVM pour le thallium). Il est donc important de noter que ces données sont susceptibles d'évoluer si d'autres études sont menées. En outre, les valeurs retenues ont été déterminées dans un contexte différent de celui de cette étude puisque il s'agissait de sols à pH neutre, or l'acidité des sols de Viviez favorise la bioconcentration des polluants dans les végétaux. Compte-tenu de cette information, le risque a, sur ce point, été minoré.
- la concentration en polluant des poussières dans l'air a été estimée à partir de la concentration dans les sols et d'un taux de particules atmosphériques proposé par le RIVM. Il est probable que ce taux soit extrêmement variable dans le temps et l'espace, notamment en fonction des conditions météorologiques mais aussi des activités pratiquées.
- la littérature fait état d'une grande variabilité concernant la différence de concentration en polluant à l'intérieur et à l'extérieur des bâtiments : variabilité temporelle, spatiale mais également liée au polluant lui-même. Dans cette étude, l'hypothèse a été faite que la concentration en poussières de sol à l'intérieur des bâtiments était identique à la concentration extérieure. Il est probable que cette hypothèse tende à majorer le risque : en effet, les concentrations en thallium et antimoine sont sûrement plus faibles à l'intérieur (pas de source de pollution interne, contrairement au plomb par exemple).
- Concernant l'exposition environnementale des adultes ne travaillant pas à UMICORE, il a été supposé que ceux-ci travaillent à Viviez et sont donc exposés environnementalement 24h sur 24. Il s'agit d'une hypothèse majorante puisque les gens qui quittent la zone d'étude pour aller travailler sont a priori moins exposés. Concernant les travailleurs UMICORE, une exposition professionnelle ayant été calculée, l'exposition environnementale n'englobe pas leur temps de travail.

Concernant la toxicité des composés, plusieurs incertitudes existent également : tout d'abord, l'antimoine, tout comme le thallium, existe sous différentes formes chimiques qui sont difficilement mesurables, or, la toxicité de ces deux métaux varie en fonction de leur spéciation. Cependant, les VTR fournis par les organismes de référence ne permettent pas de prendre en compte cette spéciation. Ainsi, il est difficile de dire quelle influence les incertitudes liées à la spéciation peuvent avoir sur les niveaux de concentration seuils définis. Il est toutefois important de préciser que les émissions de polluants ayant probablement eu majoritairement lieu sous forme gazeuse (les polluants s'adsorbant

ensuite sur de fines particules de sols), il semble pertinent d'avoir choisi d'utiliser la VTR du trioxyde d'antimoine pour l'inhalation de poussières puisque cette espèce chimique est connue pour être émise par des industries de métaux non-ferreux. Par ailleurs, la VTR utilisée pour le thallium est celle du sulfate de thallium, les sols de Viviez étant acides et donc riches en sulfate, le choix de cette VTR paraît assez cohérent.

Par ailleurs, il existe une incertitude quant aux effets liés à la présence simultanée de divers polluants : si certaines études concluent aux effets sub-additifs de l'antimoine et de l'arsenic, l'ensemble des interactions n'a pas été étudié et il est impossible de savoir si celles-ci ont un effet positif ou négatif sur les niveaux de risque.

Ainsi, après analyse de l'ensemble des incertitudes, il est possible de conclure à une légère majoration du risque. Toutefois, les calculs ont été réalisés avec les données disponibles à l'heure actuelle et toutes les hypothèses ont été justifiées. Les résultats obtenus sont réalistes et permettront, après avoir été discutés, de définir des mesures de gestion appropriées.

4.6 Discussion des résultats

Les trois risques calculés (par ingestion d'antimoine, par inhalation d'antimoine et par ingestion de thallium) doivent être discutés séparément, car les conclusions diffèrent d'un polluant et d'une voie d'exposition à l'autre.

Concernant l'inhalation d'antimoine, quelle que soit la cible, les niveaux de concentrations dans les sols nécessaires pour atteindre les quotients de danger fixés par l'IEM sont extrêmement élevés. En effet, les concentrations mesurées sur le site industriel ont une valeur médiane d'environ 100 ppm, or on est en droit de supposer que le site industriel soit davantage pollué que la zone d'habitation. Cette hypothèse est confirmée par l'observation des analyses de sols réalisées pour l'arsenic, le cadmium et le plomb : le ratio entre les concentrations sur le site et les concentrations dans les jardins des zones habitées varie de 2 à 10. Ainsi, même dans le cas d'une hypothèse majorante où la médiane des concentrations en antimoine dans les jardins se situerait aux environs de 50 ppm, le risque ne serait envisagé pour aucun des scénarii : le scénario travailleur (le plus exposé aux poussières de sol) nécessite une concentration de l'ordre de 2 000 ppm pour obtenir un quotient de danger de 0,2. En outre, les valeurs disponibles dans la littérature concernant des sols pollués en antimoine par des industries de métaux non-ferreux s'échelonnent entre 3 et quelques centaines de ppm. Il est donc cohérent de supposer que les valeurs de concentrations nécessaires pour atteindre les niveaux de risque ne sont pas réalistes sur la commune de Viviez. Ainsi, le risque lié à l'absorption d'antimoine par inhalation peut être écarté.

Concernant l'ingestion d'antimoine, plusieurs éléments sont à discuter. Tout d'abord, comme pour le risque par inhalation, la comparaison des seuils de concentrations obtenus avec les valeurs d'antimoine disponibles sur le site industriel permettent de penser que ces seuils sont relativement élevés (même s'ils le sont moins que pour l'inhalation) et que, en adoptant l'hypothèse d'une concentration médiane en antimoine de 50 ppm dans les jardins de Viviez, le seul scénario à risque est celui des enfants ayant un comportement Pica. Toutefois, le syndrome Pica étant propre à certaines ethnies, notamment africaines, il semble très peu probable que des enfants soient atteints de ce syndrome dans la zone d'étude. Ce scénario avait été construit afin d'avoir une idée des concentrations nécessaires dans le cas de comportements extrêmes de l'enfant, même peu réalistes pour la région.

Par ailleurs, il est important de noter que les concentrations du scénario extrême travailleur et celle du scénario extrême adulte sont du même ordre de grandeur, ce qui signifie que l'exposition professionnelle a peu d'impact sur le risque, pour une concentration en antimoine sur le site de l'ordre de 100 ppm. Il est cependant important de garder à l'esprit que cette valeur médiane n'est pas issue d'un plan d'échantillonnage rigoureux et n'est peut-être pas représentative des concentrations du site industriel. En

conséquence, l'exposition professionnelle devra impérativement être recalculée lorsque les concentrations dans les sols du site seront connues. En effet, si les concentrations mesurées sont supérieures aux concentrations estimées, un risque lié à l'exposition professionnelle devra être envisagé et des mesures concernant les travailleurs devront être étudiées.

En outre, toujours concernant l'absorption d'antimoine, la littérature fait état d'une réelle difficulté à mettre en évidence un lien entre exposition à des sols contaminés et imprégnation (mesurée notamment par une concentration urinaire) [58]. Ainsi, il semblerait que le fait de vivre sur des sols contaminés ne soit pas synonyme d'imprégnation dans le cas de l'antimoine. Par ailleurs, les effets liés à l'antimoine étant extrêmement peu spécifiques (troubles digestifs et myocardiques essentiellement), il paraît difficile de les associer à une exposition à l'antimoine par les sols.

Concernant l'ingestion de thallium, les concentrations nécessaires pour atteindre les niveaux de risque établis sont très faibles : de l'ordre du 10^{ème} de ppm pour obtenir un quotient de danger égal à 5 pour les scénarii avec autoconsommation. Ainsi, il est très probable que de tels niveaux de concentrations soient retrouvés dans les sols (la seule valeur disponible sur le site industriel étant de 77 ppm). En effet, le thallium a été émis sous forme gazeuse et les retombées atmosphériques ont probablement eu lieu sur la zone d'étude du fait du caractère encaissé de cette zone. De plus, les concentrations retrouvées dans des sols pollués en thallium par des industries de métaux non-ferreux s'échelonnent de 0,1 à environ 50 ppm. Le risque lié à l'ingestion de thallium peut donc être considéré comme élevé. La comparaison des différents scénarii permet d'affiner cette conclusion. Tout d'abord, les scénarii sans autoconsommation ne permettent pas de conclure à un risque élevé pour les adultes et les retraités. En effet, en dessous de 351 ppm de concentration en thallium dans les sols pour les adultes et de 193 ppm pour les retraités, il n'existe pas de risque lié à l'ingestion de thallium, or ces valeurs ne semblent pas réalistes dans le cadre de cette étude. En revanche, une concentration de 4 ppm dans les sols suffit pour obtenir un quotient de danger de 0,2 chez les enfants n'autoconsommant pas. Cela signifie que les quantités de sol et de poussières ingérées par les jeunes enfants peuvent induire un risque important.

Il est également intéressant de comparer les scénarii travailleurs aux scénarii adultes. La concentration nécessaire dans les sols de Viviez pour atteindre un quotient de danger de 0,2 chez le travailleur manutentionnaire (scénario 4) est nulle : cela s'explique par le fait que l'exposition professionnelle, calculée avec une valeur de 77 ppm en thallium, suffit pour atteindre le niveau seuil. Ainsi, la concentration seuil dans les sols associée aux expositions environnementale et alimentaire pour ce scénario est nulle. Il en est de même pour un quotient de danger de 1. Cependant, la concentration en thallium utilisée pour calculer la DJE professionnelle est relativement élevée (en comparaison des données mesurées sur d'autres sites) et elle n'est absolument pas représentative de l'ensemble du site puisqu'il s'agit d'une seule mesure faite dans la décharge de Cérons. Toutefois, même si les concentrations en thallium sur le site industriel sont en réalité beaucoup plus faibles, l'exposition professionnelle restera importante, et cumulée aux expositions environnementale et alimentaire, elle a une forte probabilité de conduire à un risque non négligeable. En effet, une concentration de 55 ppm dans les sols du site industriel conduirait à un QD égal à 1 pour une exposition professionnelle seule.

D'autre part, concernant les risques par ingestion (thallium et antimoine), la comparaison des différents scénarii met en évidence l'influence prépondérante de l'exposition alimentaire vis-à-vis des autres expositions : plus le taux d'autoconsommation augmente, plus les concentrations nécessaires dans les sols pour atteindre les niveaux de risque sont faibles. En effet, pour le scénario adulte moyen (autoconsommation 30%), la concentration seuil associée à un QD de 5 est de 0,88 ppm alors qu'elle est de 0,26 ppm pour le scénario adulte extrême (autoconsommation 100%). Ainsi, les hypothèses liées au mode alimentaire des habitants de Viviez prennent ici toute leur importance : même si l'autoconsommation était relativement faible (10% par exemple, valeur bien inférieure à la moyenne nationale de 20%), le risque serait toujours avéré, or, la part de la population qui

autoconsomme peu est plus importante, ainsi l'impact en terme de santé publique devient important. Par ailleurs, au vu des études menées par l'INRA sur les nombreux jardins potagers et des visites réalisées sur la commune, la population de Viviez consomme réellement des légumes autoproduits. L'impact sanitaire lié à l'autoconsommation est donc a priori important. Ainsi, il apparaît essentiel de connaître de manière précise les habitudes de consommation des habitants de Viviez mais également d'envisager une campagne d'échantillonnage sur les légumes cultivés afin de confirmer les hypothèses émises dans cette étude (notamment concernant les facteurs de bioconcentration). En effet, si les concentrations dans les végétaux se confirment, des mesures de gestion devront être envisagées.

A retenir :

Si les niveaux supposés de concentrations dans les sols se confirment, le risque par inhalation d'antimoine sera écarté pour l'ensemble des cibles. Le risque par ingestion d'antimoine peut être considéré comme faible mais devra être surveillé en fonction des niveaux de concentrations retrouvés dans les végétaux notamment. Concernant le risque par ingestion de thallium, il est majoritairement lié à l'autoconsommation de légumes (dès lors qu'il y a autoconsommation, même à très faible dose, il y a un risque) et ce, quelle que soit la cible considérée. Toutefois, les enfants de moins de 6 ans, du fait de leur proximité avec le sol, encourrent un risque même s'ils n'autoconsomment pas (ingestion de poussières de sol). Enfin, l'exposition professionnelle des travailleurs UMICORE est à surveiller de près si les niveaux de concentration dans les sols du site industriel se confirment.

Ainsi, il apparaît nécessaire de définir des mesures de gestion claires qui permettront d'agir dès lors que les investigations nécessaires auront été réalisées (et notamment une campagne d'échantillonnage précise dans les sols et les végétaux).

5 QUELLES MESURES PEUT-ON PROPOSER A UNE POPULATION EXPOSEE A CES POLLUANTS ?

Les résultats de l'évaluation approximative des risques amènent à s'interroger sur les mesures de gestion qu'il conviendra de proposer à la population de Viviez dans le cas où les données environnementales viendront confirmer l'existence de risques pour leur santé.

Plusieurs types de mesures sont possibles, qu'elles soient environnementales ou sanitaires, individuelles ou communautaires. Il est également nécessaire de s'interroger sur l'intérêt de mener des études à visée scientifique. Ce sont ces points qui seront abordés dans les paragraphes suivants.

Le risque se définit comme l'association d'un danger et d'une exposition. Ainsi, en supprimant le danger et/ou l'exposition, le risque disparaît. Si la suppression du danger est souvent complexe, il est plus aisé de supprimer, ou de réduire au minimum l'exposition.

Concernant l'exposition alimentaire, différentes mesures sont à envisager. D'un point de vue environnemental, il est tout d'abord possible de réduire le transfert du polluant du sol vers les végétaux, notamment en neutralisant la pollution dans la matrice solide, par chaulage des terrains. En effet, si les sols acides favorisent la mobilité des polluants vers les végétaux, l'apport de chaux, basique, permet de diminuer ce transfert. Cette technique fonctionne efficacement pour le thallium [32]. En revanche, si les concentrations en antimoine dans les sols s'avèrent plus élevées que ce qu'il a été supposé, une autre solution devra être mise en place car la mobilité de l'antimoine n'est pas fonction du pH. Il est par exemple envisageable d'apporter des terres neuves (et donc exemptes de pollution) sur les sols cultivés.

Afin d'agir sur l'exposition, des restrictions d'usages doivent également être envisagées. En effet, la modification des comportements alimentaires peut permettre de résoudre les problèmes lorsque la source de pollution ne peut être extraite. Dans le contexte de cette étude, il convient donc de déconseiller la consommation de légumes autoproduits dès lors que les terres n'ont pas été traitées et de déconseiller l'arrosage du potager avec l'eau d'un puits ou des cours d'eaux voisins après action sur les sols si l'eau s'avère contaminée également.

Au-delà des mesures environnementales et comportementales, il est primordial de réaliser des actions d'information aux populations qui devront avoir lieu avant toute mesure de gestion. L'explication des risques encourus est nécessaire pour permettre une réelle prise de conscience. En effet, la population de Viviez est relativement âgée, sédentaire et il est fort probable qu'une recommandation visant à éviter de consommer des légumes du potager soit très mal comprise par des habitants qui vivent à Viviez depuis plus de 50 ans et consomment leurs légumes depuis autant d'années. Paradoxalement, ce sont probablement ces populations qui sont les plus exposées puisqu'elles consomment davantage de légumes autoproduits et qu'elles sont présentes sur la zone d'étude depuis de nombreuses années. Ainsi, il conviendra de renforcer plus particulièrement la communication sur cette tranche de population.

Concernant l'exposition environnementale (i.e. par ingestion de sols), bien qu'elle ait moins d'influence sur le risque que l'exposition alimentaire, plusieurs actions relativement classiques peuvent être envisagées. Il est tout d'abord possible d'envisager une dépollution des zones du village les plus polluées, notamment par excavation des terres, après définition d'un seuil de dépollution. En outre, les zones les plus proches de l'usine dont les sols sont à nus (la place centrale du village notamment), exposant ainsi les populations, pourront être couvertes de manière étanche (bitume par exemple), de telle sorte que l'exposition soit éliminée sans pour autant supprimer la source. Cependant, il faudra impérativement mettre en place des moyens permettant de conserver la mémoire de la présence d'une zone polluée pour les générations futures : moyens physiques (grillage séparant la couche polluée de la couche dépolluée par exemple) mais aussi moyens administratifs (instauration de servitudes, intégration aux plans d'urbanisme...) et ce, afin d'éviter tout problème lors de travaux éventuels ou de changement de vocation des terrains concernés.

Enfin, des mesures d'hygiène devront être communiquées aux familles ayant notamment des enfants en bas-âge afin d'éviter une ingestion de sols trop importante par ces derniers (lavage de mains régulier, garder les ongles courts, ne pas laisser l'enfant jouer à l'extérieur sur un sol nu...).

Si la campagne d'échantillonnage confirme le risque important lié à l'ingestion de thallium par les travailleurs d'UMICORE, cette population devra être surveillée attentivement et son exposition par les différents médias devra être impérativement réduite. En effet, si les travailleurs sont exposés professionnellement à des concentrations non négligeables de thallium, une exposition alimentaire et/ou environnementale, même minime, accroît le risque encouru et peut suffire à franchir les niveaux seuils. Ainsi, plusieurs solutions peuvent être envisagées. Dans un premier temps, le port de masque adapté pour les manutentionnaires devrait permettre de diminuer leur exposition de manière conséquente. Cependant, à plus long terme, une dépollution de l'ensemble des zones contaminées devra être envisagée. Par ailleurs, un suivi médical des travailleurs pourrait être envisagé par la médecine du travail.

Sur le plan sanitaire, il est également important de s'interroger sur la pertinence d'un dépistage. En effet, la CIRE Midi-Pyrénées a prévu de mettre en place un dépistage de sur-imprégnation au plomb et au cadmium dans la population de Viviez. Des protocoles ont été rédigés et la question se pose de savoir s'il serait intéressant de profiter de ce dépistage pour détecter d'autres métaux. Parmi les critères nécessaires pour conclure qu'il est pertinent de mener un dépistage, il faut tout d'abord que le test de dépistage soit fiable et que le dépistage permette aux personnes d'en tirer un bénéfice individuel (c'est à dire qu'il soit possible de leur proposer une intervention sanitaire, qu'elle soit préventive

ou curative). Concernant le thallium et l'antimoine, tous deux sont détectables dans les urines. De plus, le traitement d'une sur-imprégnation à l'antimoine est possible à l'aide de chélateurs (utilisés notamment dans le cas d'intolérance aux sels pentavalents prescrits pour le traitement de la leishmaniose). Il en est de même pour le thallium : si aucun chélateur n'est totalement efficace, plusieurs d'entre eux sont couramment employés dans le cas d'intoxications au thallium, le plus utilisé étant le bleu de Prusse [46]. Toutefois, ces traitements sont adaptés à des intoxications et il n'est absolument pas certain qu'ils conviennent à des expositions chroniques à faible dose. Par ailleurs, un dépistage doit également permettre de relier un niveau d'imprégnation à l'apparition d'effets sanitaires, notamment au travers de valeurs seuils. Cependant, les études réalisées, soit sur des travailleurs, soit en population générale, ne permettent pas de relier un niveau de concentration urinaire à l'apparition d'une maladie. Ainsi, la question se pose de l'intérêt de connaître le niveau d'imprégnation des populations au thallium et à l'antimoine dans le cadre d'un dépistage si l'on ne peut pas y associer avec certitude l'apparition de tel ou tel effet sur la santé.

Enfin, si la mise en place d'un dépistage ne paraît pas pertinente dans ce contexte (absence de bénéfice individuel), la réalisation d'une étude d'imprégnation à visée scientifique peut s'avérer intéressante. En effet, il n'existe pour l'heure aucune étude concernant l'exposition d'une population générale au thallium et à l'antimoine au voisinage d'une fonderie de zinc : les études disponibles concernent une cimenterie [33] et une fonderie d'antimoine [58]. Ici, les polluants sont présents dans les sols à des niveaux différents et les interactions entre métaux pourraient conduire à des résultats intéressants. De plus, l'autoconsommation de végétaux, a priori importante dans la commune, pourrait conduire à une imprégnation plus importante. Une étude d'imprégnation concernant le cadmium est en cours d'élaboration, il serait envisageable d'y inclure le thallium et l'antimoine. Cette étude permettrait tout d'abord d'établir des relations entre modalité d'exposition et imprégnation et de déterminer les facteurs favorisant l'imprégnation, permettant ainsi de cibler les mesures de gestion vers les populations effectivement imprégnées. De plus, elle pourrait permettre de relier des niveaux d'imprégnation à d'éventuels effets sanitaires observés. Toutefois, ceci semble peu réalisable pour l'antimoine dont les effets sont trop peu spécifiques. Concernant le thallium, la question de la faisabilité doit être posée car de nombreuses contraintes sont liées à ce type d'étude : taille d'échantillon suffisante, nécessité de trouver une population de comparaison non-exposée, difficultés de recueillir les informations concernant les pathologies...

CONCLUSION

Le caractère multi-pollué du site, les quelques valeurs de concentration en thallium et en antimoine et le fait que ces polluants soient connus comme des poisons violents avaient conduit la CIRE, en décembre 2006, à s'interroger sur les risques associés et à proposer un mémoire sur ce sujet.

Les objectifs fixés en début de mémoire ont été atteints et ce, malgré les contraintes associées à l'absence de données environnementales qui avaient conduit à les modifier.

Le premier objectif était, après une première étape de recherche bibliographique et en l'absence de données environnementales, de construire une hiérarchisation des risques liés au thallium et à l'antimoine. Celle-ci s'est appuyée sur les valeurs de quotient de danger proposées par le MEDD dans la nouvelle politique de gestion des sites et sols pollués. Si les risques liés à l'ingestion et l'inhalation d'antimoine semblent faibles, cette étude a permis de mettre en évidence un risque inacceptable lié à l'ingestion de thallium et ce, notamment dans le cas d'une exposition à des aliments autoproduits. Toutefois, les concentrations dans les végétaux étant pour l'heure inconnues, elles ont été estimées et devront être confirmées par des études approfondies. Par ailleurs, le risque lié à l'exposition professionnelle est également inacceptable vis-à-vis du thallium si les niveaux de concentration dans les sols du site se confirment.

Ainsi, au vu des résultats de cette étude, il apparaît nécessaire de réaliser des investigations supplémentaires sur la zone d'étude afin de connaître précisément, d'une part, les concentrations auxquelles sont exposés les travailleurs sur le site industriel et, d'autre part, les concentrations dans les jardins et les végétaux auxquelles sont exposés les habitants de Viviez. Ces investigations devraient permettre de déterminer de manière certaine le niveau de risque encouru.

Le second objectif de ce mémoire était de proposer des mesures de gestion pour les populations si elles s'avéraient effectivement exposées. Les mesures proposées sont d'ordre environnemental et sanitaire et s'inscrivent dans une politique plus large de gestion du site de Viviez qui, de par son caractère multi-pollué, fait l'objet de nombreuses études. Ces propositions doivent permettre aux décideurs de mettre en place des actions, à la fois envers l'industriel mais également envers les populations. Il est important de noter que dans ce contexte, certains polluants font l'objet d'études plus avancées que le thallium (cadmium et plomb notamment) et les connaissances à leur sujet pourraient suffire aux décideurs pour ordonner par exemple à l'industriel la dépollution du site industriel, voire des jardins de la commune. Dans ce cas, les investigations concernant le thallium n'auraient plus lieu d'être. D'un point de vue scientifique, l'étude d'imprégnation au thallium qui pourrait être menée devient alors irréalisable puisque les données environnementales ne seraient plus disponibles après dépollution. En revanche, d'un point de vue de santé publique, le bénéfice pour la population sera immédiat compte tenu de la suppression du danger.

Ainsi, s'il ne faut pas perdre de vue que ce mémoire s'est inscrit dans un ensemble de travaux dont l'objectif principal est de garantir la santé de la population de Viviez, il apparaît également important de garder à l'esprit que certaines incertitudes liées à cette étude ont pu avoir un impact non négligeable sur les résultats. C'est le cas notamment des incertitudes liées aux interactions entre les différents polluants. En effet, il n'est pour l'heure pas possible de prendre en compte les effets synergiques ou protecteurs des polluants les uns envers les autres. Dans le contexte de sites multi-pollués, l'amélioration des connaissances dans ce domaine serait un gain en matière d'évaluation des risques.

Bibliographie

- [1] CASSADOU S., POUHEY J. *Evaluation des risques sanitaires liés à la présence de cadmium dans la rivière Lot, entre Boisse-Penchat et Aiguillon* [en ligne]. Toulouse : Observatoire Régional de la Santé de Midi-Pyrénées, septembre 2002. Disponible sur internet : <<http://www.ormip.org/tlc/publi/lotcadmium.pdf>>
- [2] PICHARD A. / ed. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Antimoine et ses dérivés* [en ligne]. INERIS, 2007. Disponible sur internet : <<http://www.ineris.fr>>
- [3] LIS J., PASIECZNA A., KARBOWSKA B., et al. Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, n°37, pp. 4569-4572.
- [4] NATURAL RESOURCES CANADA (The Mining Association of Canada and Environment Canada). *Literature review of environmental toxicity of mercury, cadmium, selenium and antimony in metal mining effluents* [en ligne]. Time Network Project, 2002. Disponible sur internet : <<http://www.nrcan.gc.ca/ms/canmet-mtb/mmsl-lmsm/enviro/time/docs/TIME-Literature%20Review%20of%20EnvironmentalToxicityofHgCdSeandSb.pdf>>
- [5] HAMILTON E.I. Environmental variables in a holistic evaluation of land contaminated by historic mine wastes: a study of multi-element mine wastes in West-Devon, England using arsenic as an element of potential concern to human health. *Sci. Tot. Enviro.*, 2000, n°249, pp. 171-221.
- [6] SHOTYK W., KRACHLER M., CHEN B. Anthropogenic impacts on the biogeochemistry and cycling of antimony. *Met Ions Biol Syst*, 2005, n°44, pp. 171-203.
- [7] KRACHLER M., EMONS H. Speciation of antimony for the 21st century: promises and pitfalls. *Trends in analytical chemistry*, 2001, vol.20, n°2, pp. 79-90.
- [8] PICOT A. *L'antimoine, un vieux toxique toujours méconnu* [en ligne]. Association Toxicologie – CNAM, 2006. Disponible sur internet : <<http://atctoxicologie.free.fr/archi/bibli/antimoine.pdf>>
- [9] FILELLA M., BELZILE N., CHEN Y.W. Antimony in the environment : a review focused on natural waters – I. Occurrence. *Earth Science Reviews*, January 2002, vol.57, n°1, pp. 125-176.
- [10] AMEREIH S., MEISEL T., SCHOLGER R., et al. Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS. *J. Environ. Monit.*, 2005, n°7, pp. 1200-1206
- [11] BEAUGELIN-SEILLER K. / ed. *Fiche radionucléide : Antimoine 125 et environnement* [en ligne]. IRSN, 2002. Disponible sur internet : < <http://net-science.irsn.org> >
- [12] ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE (OMS). *Antimony in drinking water, background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality* [en ligne]. 2003. Disponible sur internet : < http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf>

[13] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for antimony [en ligne]. 1992. Disponible sur internet : <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>>

[14] INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SECURITE (INRS). Fiche toxicologique n°202 : trihydrure d'antimoine [en ligne]. 1992. Disponible sur internet : <<http://www.inrs.fr>>

[15] EDWARDS R., LEPP N.W, JONES K.C. *Heavy metals in soils*. London : Blackie Academic and Professional, 1995. Chapitre 14: Other less abundant elements of potential environmental significance, pp. 306-310.

[16] LINTSCHINGER J., MICHALKE B, SCHULTE-HOSTEDE S., et al. Studies on speciation of antimony in soil contaminated by industrial activity. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1998, vol.72, n°1 pp. 11-25

[17] KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. *Trace elements in soils and plants*. London : CRC Press, 1992. Chapitre 10 : Elements of group V, pp.232-233

[18] LEUZ A.K., MONCH H., JOHNSON C.A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environ. Sci. Technol.*, décembre 2006, vol.40, n°23, pp. 7277-7282.

[19] HAMMEL W., DEBUS R., STEUBING L. Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*, 2000, vol.41, n°11, pp. 1791-1798

[20] SANTE CANADA. *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada – Antimoine* [en ligne]. 1999. Disponible sur internet : <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-emt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/doc-sup-appui/antimony-antimoine/antimony-antimoine_f.pdf>

[21] MINISTERE de l'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Arrêté du 2 février 1998 relatif au prélèvement et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation [en ligne]. Journal officiel n° 52 du 3 mars 1998. Disponible sur Internet : <<http://www.legifrance.gouv.fr/WAspad/Visu?cid=650595&indice=8&table=JORF&ligneDebut=1>>

[22] MINISTERE DE LA SANTE. Décret n°2007-49 du 11 janvier 2007 relatif à la sécurité sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine [en ligne]. Journal officiel du 12 janvier 2007. Disponible sur internet : <<http://www.legifrance.gouv.fr/WAspad/Ajour?nor=SANX0600145D&num=2007-49&ind=1&laPage=1&demande=ajour>>

[23] AGENCE FRANCAISE DE SECURITE SANITAIRE DES ALIMENTS (AFSSA). *Fiche 1 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité de l'antimoine dans les eaux destinées à la consommation humaine* [en ligne]. 2004. Disponible sur internet : <<http://www.afssa.fr/ftp/afssa/32480-32481.pdf>>

[24] TAKAOKA M., FUKUTANI S., YAMAMOTO T., et al. Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure. *Analytical Sciences*, July 2005, vol.21, pp. 769-773

[25] FLYNN H.C., MEHARG A.A, BOWYER P.K., et al. Antimony bioavailability in mine soils. *Environ. Pollut.*, 2003, vol.124, n°1, pp. 93-100

- [26] LOSKA K., WIECHULA D., KORUS I. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environ. Intern.*, 2004, vol.30, pp. 159-165
- [27] JOHNSON C.A., MOENCH H., WERSIN P., et al. Solubility of antimony and others elements in samples taken from shooting ranges. *J. Environ. Qual.*, 2005, vol.34, pp. 248-254
- [28] ILLINOIS DEPARTMENT OF PUBLIC HEALTH. *Public health assessment for St. Louis smelting and refining, Collinsville, Madison County, Illinois* [en ligne]. ATSDR, janvier 2006. Disponible sur internet : <http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/pha/St%20Louis%20Smelting%20&%20Refining/StLouisSmelting+RefiningPHA010406.pdf>
- [29] JOHN PETER A.L., VIRARAGHAVAN T. Thallium: a review of public health and environmental concerns. *Environ. Int.*, mai 2005, vol.31, n°4, pp. 493-501
- [30] INTERNATIONAL PROGRAM ON CHEMICAL SAFETY (IPCS). *Environmental Health Criteria n°182 : Thallium*. Genève : OMS, 1996.
- [31] NRIAGU J.O. *Thallium in the environment*. NRIAGU (ed.), John Wiley and Sons, inc., 1998. Chapitre 1 : History, production and uses of thallium, pp. 1-14
- [32] XIAO T., GUHA J., LIU C.Q., et al. Potential health risk in areas of high natural concentrations of thallium and importance of urine screening. *Applied Geochemistry*, 2007, vol.22, n°5, pp. 919-929.
- [33] BROCKHAUS A., DOLGNER R., EWERS U., et al. Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of a cement plant emitting thallium-containing dust. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1981, vol.48, n°4, pp. 375-389
- [34] LUDOLPH A., ELGER C.E., SENNHENN R., et al. Chronic thallium exposure in cement plant workers : clinical and electrophysiological data. *Trace Elem. Med.*, 1986, vol.3, pp. 121-125
- [35] KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. *Trace elements in soils and plants*. London : CRC Press, 1992. Chapitre 10 : Elements of group III, pp.183-185
- [36] KAPLAN D.I., MATTIGOD S.V. *Thallium in the environment*. NRIAGU (ed.), John Wiley and Sons, inc., 1998. Chapitre 2 : Aqueous geochemistry of thallium, pp. 15-29
- [37] SAGER M. *Thallium in the environment*. NRIAGU (ed.), John Wiley and Sons, inc., 1998. Chapitre 5 : Thallium in agricultural practice, pp. 59-87
- [38] BUNZL K., TRAUTMANN-SHEIMER M., SCHRAMEL P., et al. Availability of arsenic, copper, thallium and zinc to various vegetables grown in slag-contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, 2001, vol.30, pp. 934-939.
- [39] MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Arrêté du 15 février 2000 modifiant l'arrêté du 2 février 1998 relatif au prélèvement et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation [en ligne]. Journal officiel n°108 du 10 mai 2000. Disponible sur Internet : <http://www.legifrance.gouv.fr/WAspad/Visu?cid=696403&indice=101&table=JORF&ligneDeb=101>
- [40] IPCS. *Intox Databank, Antimony* [en ligne]. 1996. Disponible sur internet : <http://www.intox.org>

- [41] GEBEL T. Arsenic and antimony : comparative approach on mechanistic toxicology. *Chem. Biol. Interact*, 1997, vol.107, pp. 131-144
- [42] CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION (CDC). *Third national report on human exposure to environmental chemicals : Antimony* [en ligne]. Atlanta (GA): CDC, 2005. Disponible sur internet : <<http://www.cdc.gov/exposurereport/report.htm>>
- [43] GEBEL T., CHRISTENSEN S., DUNKELBERG H. Comparative and environmental genotoxicity of antimony and arsenic. *Anticancer Research*, 1997, vol.17, pp. 2603-2608
- [44] HASGEKAR N., BECK J.P., DUNKELBERG H., et al. Influence of antimonite, selenite and mercury on the toxicity of arsenite in primary rat hepatocytes. *Biological Trace Element Research*, 2006, vol.111, pp. 167-183
- [45] INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM (IRIS). *Antimony* [en ligne]. Washington : US-EPA, 2007. Disponible sur internet : <<http://www.epa.gov/iris/subst/0006.htm>>
- [46] REPETTO G., DEL PESO A., REPETTO M. *Thallium in the environment*. NRIAGU (ed), John Wiley and Sons inc., 1998. Chapitre 5 : Human thallium toxicity, pp. 167-199
- [47] JOURDAIN F., LANCIA F., MAHAUT C. *Atelier Santé-Environnement : Le Thallium*. Rennes : Ecole Nationale de Santé Publique, Formation d'Ingénieur du Génie Sanitaire, 2003.
- [48] GREGOTTI C. *Thallium in the environment*. NRIAGU (ed), John Wiley and Sons inc., 1998. Chapitre 10 : Reproductive and developmental toxicity of thallium, pp. 201-214
- [49] INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM (IRIS). *Thallium acetate* [en ligne]. Washington : US-EPA, 2007. Disponible sur internet : <<http://www.epa.gov/iris/subst/0112.htm>>
- [50] INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM (IRIS). *Thallium chloride* [en ligne]. Washington : US-EPA, 2007. Disponible sur internet : <<http://www.epa.gov/iris/subst/0113.htm>>
- [51] INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM (IRIS). *Thallium nitrate* [en ligne]. Washington : US-EPA, 2007. Disponible sur internet : <<http://www.epa.gov/iris/subst/0114.htm>>
- [52] INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM (IRIS). *Thallium sulfate* [en ligne]. Washington : US-EPA, 2007. Disponible sur internet : <<http://www.epa.gov/iris/subst/0115.htm>>
- [53] INSTITUT DE VEILLE SANITAIRE. *Etude d'imprégnation par les dioxines des populations vivant à proximité d'usines d'incinération d'ordures ménagères*. Paris : InVS, novembre 2006.
- [54] AGENCE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA MAITRISE DE L'ENERGIE (ADEME), INSTITUT DE RADIOPROTECTION ET DE SURETE NUCLEAIRE (IRSN). *CIBLEX : Base de données de paramètres descriptifs de la population française au voisinage d'un site pollué* [CD-Rom]. Version 0, Juin 2003.
- [55] US EPA. *Exposure factors handbook* [CD-Rom]. Washington DC : National Center for Environmental Assessment, février 1999.

[56] LEBLANC J.C., VERGER P., GUERIN T., et al. *Etude de l'alimentation totale française – Mycotoxines, minéraux et éléments traces* [en ligne]. Paris : Institut National de Recherche Agronomique (INRA), 2004. Disponible sur internet : <http://www.inra.fr/presse/la_1ere_etude_sur_l_exposition_aux_mycotoxines_mineraux_et_elements_traces_dans_l_alimentation_totale_francaise_publiee_par_la_dgal_et_l_inra>

[57] MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT ET DU DEVELOPPEMENT DURABLE. Note aux préfets relative aux sites et sols pollués – Modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués - Annexes 1, 2 et 3 [en ligne]. Disponible sur internet : < <http://www.ecologie.gouv.fr/Consultation-sur-les-nouveaux.html> >

[58] GEBEL T., SUCHENWIRTH R., BOLTEN C., et al. Human biomonitoring of arsenic and antimony in case of an elevated geogenic exposure. *Environmental Health Perspectives*, janvier 1998, vol.106, n°1, pp. 33-39

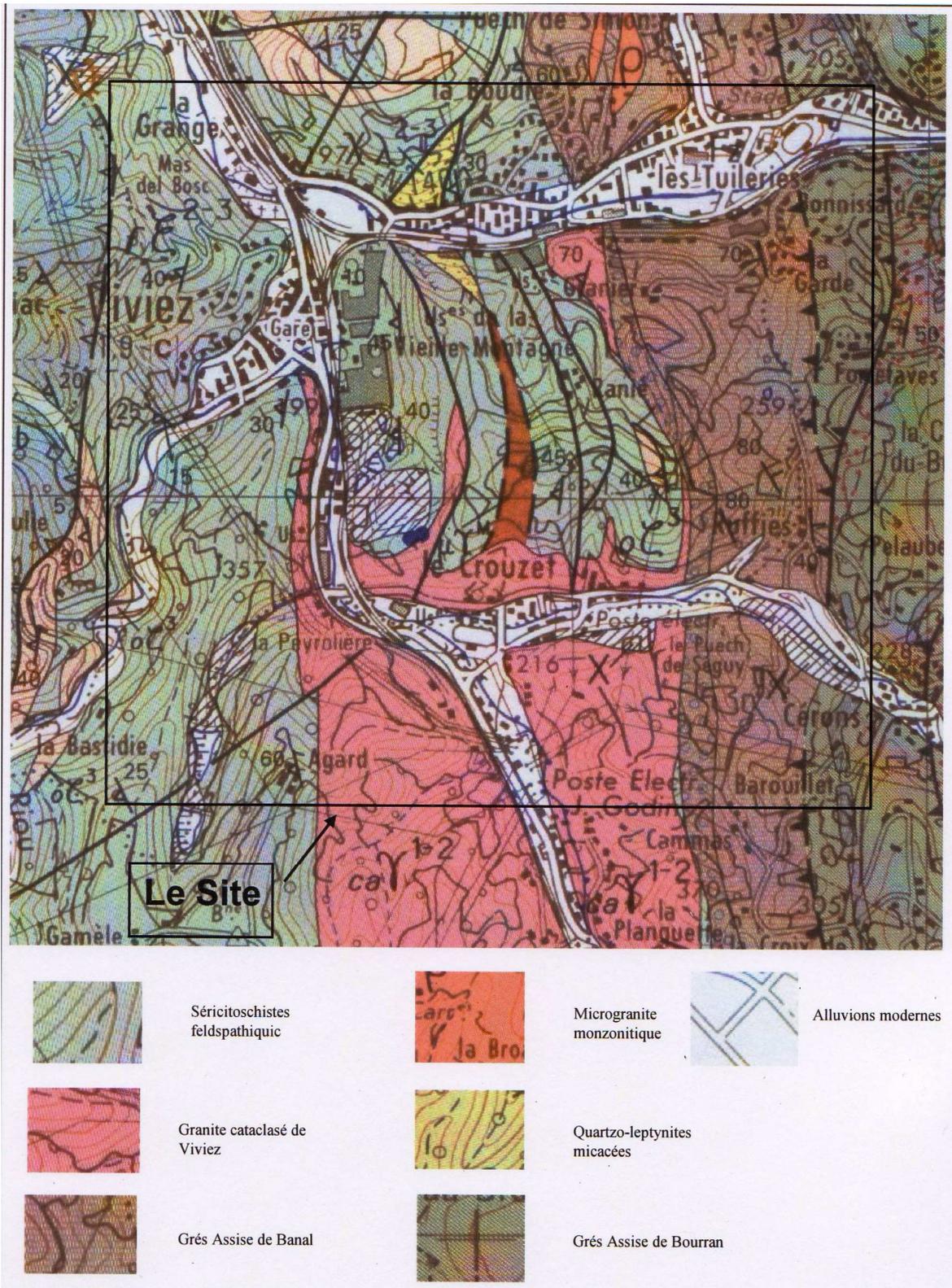
Liste des figures et des tableaux

Figure 1 : Carte de Viviez	14
Figure 2 : Photo de l'usine de Viviez (début du XX ^e siècle).....	15
Figure 3 : plan du site de Viviez découpé en huit zones	17
Figure 4 : Répartition des voies d'excrétion du thallium chez l'homme [30].....	28
Figure 5 : Schéma conceptuel du site.....	32
Tableau 1 : Limites de qualité de l'antimoine dans le monde pour l'eau potable	8
Tableau 2 : Concentrations en antimoine dans différents sols contaminés	8
Tableau 3: Concentrations en thallium dans différents sols contaminés	13
Tableau 4 : Concentrations en métaux lourds retrouvées sur la zone d'étude (en ppm) ..	16
Tableau 5 : Récapitulatif des Valeurs Toxicologiques de Référence pour l'antimoine.....	26
Tableau 6 : Valeurs Toxicologiques de Référence pour différents composés du thallium	31
Tableau 7 : Paramètres corporels	35
Tableau 8 : Paramètres comportementaux.....	35
Tableau 9 : Budget espace-temps	35
Tableau 10 : Temps alloué au jardinage.....	35
Tableau 11 : Intervalles de gestion des risques dans le cadre de l'IEM	39
Tableau 12 : Niveaux de concentrations limites dans les sols par scénario pour la cible « enfant »	40
Tableau 13 : Niveaux de concentrations limites dans les sols par scénario pour la cible « adultes ».....	41
Tableau 14 : Niveaux de concentrations limites dans les sols par scénario pour la cible « retraités »	41

Liste des annexes

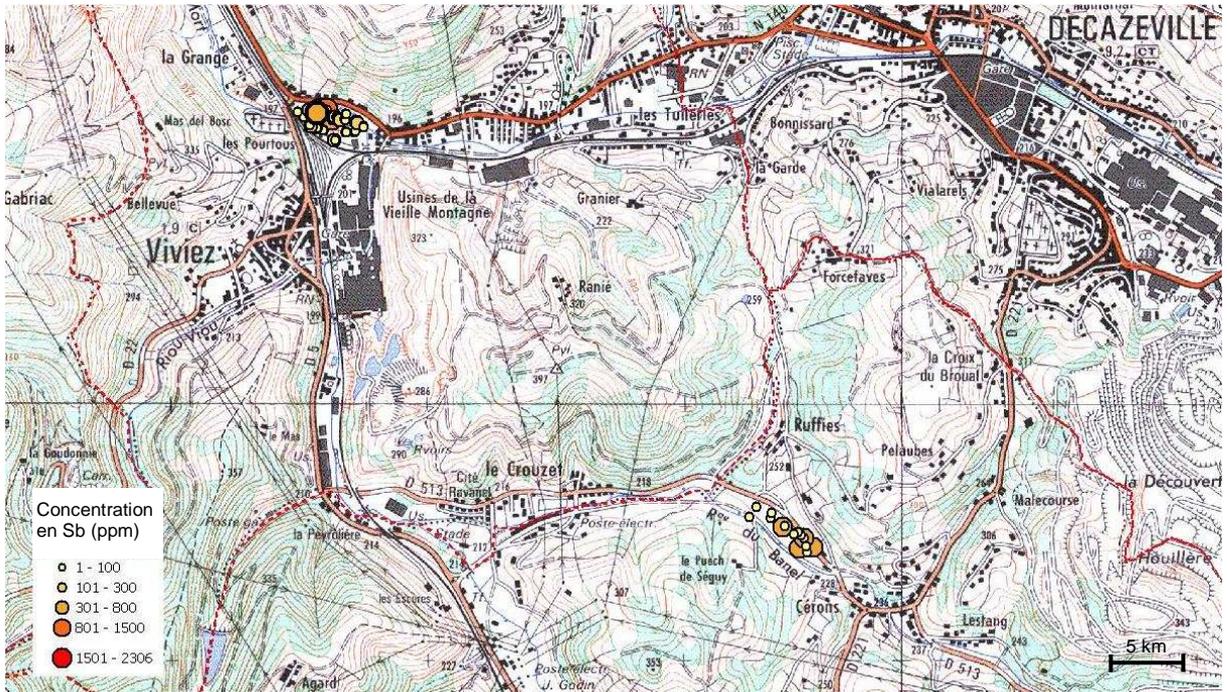
ANNEXE I : CARTE GEOLOGIQUE DE LA ZONE D'ETUDE	III
ANNEXE II : CARTOGRAPHIE DE LA DISPERSION DES POLLUANTS	V

ANNEXE I : CARTE GEOLOGIQUE DE LA ZONE D'ETUDE

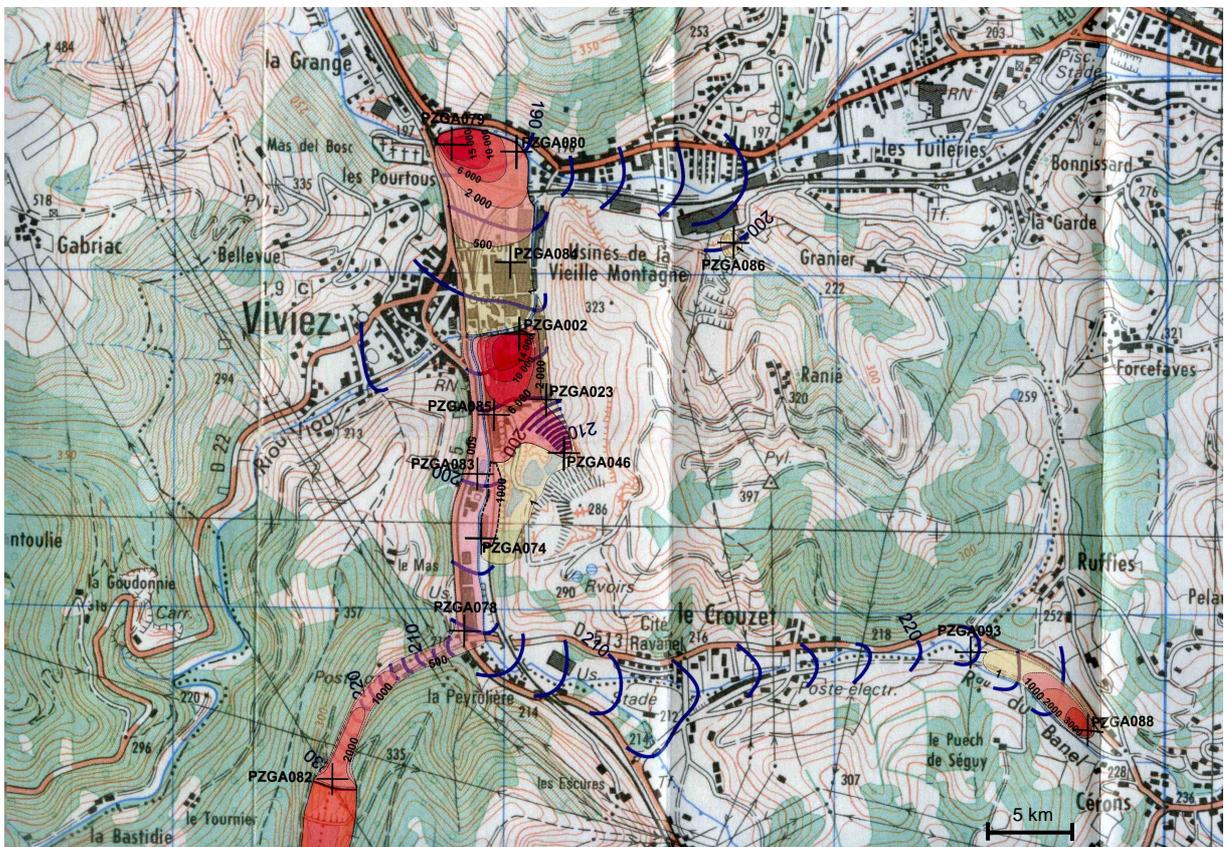


Carte géologique de la zone d'étude (1 : 50 000)

ANNEXE II : CARTOGRAPHIE DE LA DISPERSION DES POLLUANTS



Cartographie des valeurs en antimoine retrouvées dans les sols du site industriel (décharge de Cérons et Laubarède)



Cartographie de la dispersion du cadmium dans les eaux superficielles (courbes d'isoteneurs)

Abstract

“Health hazard among a population living in the vicinity of a zinc smelter due to occurrence of thallium and antimony”

Viviez, a small town established in a coal basin in South-West France, has known 150 years of zinc smelting activity. The multi-polluted character of the site, the existence of few thallium and antimony concentration values and the fact that these pollutants are known as violent poisons have lead the CIRE (Inter Regional Cell of Epidemiology), in December 2006, to wonder about the associated health hazards.

This essay has a couple of goals. The existence of health hazards due to the occurrence of thallium and antimony shall first be validated. This shall be done by organizing a hierarchy of health hazards because of the absence of data concerning the concentrations in the grounds. Then the feasibility of environmental and public health actions was studied as a reply to these hazards. The purpose was to determine the solutions that could be proposed to the exposed populations.

After a phase of literature review regarding both pollutants, the hierarchy was organized based on values of quotient of danger suggested by the French Environment Ministry in its policy of management of polluted sites and grounds. If the hazards related to antimony ingestion and inhalation seem weak, an unacceptable hazard related to ingestion of thallium was highlighted, in particular in the case of an exposure to own-produced food. The hazards related to the professional exposure to thallium are also unacceptable if the levels of concentration in the grounds of the site are confirmed.

The management measures proposed to the populations, if they indeed prove to be exposed, are of environmental and medical nature : polluted ground cleansing, restriction of the uses, including food habits, personal hygiene recommendation, study of impregnation. They fall under a broader policy of management of Viviez site which, because of its multi polluted character, is the subject of many studies. These ones shall allow the decision makers to set up actions towards the industrials and also towards the populations.