



**ENSP**  
ECOLE NATIONALE DE  
LA SANTE PUBLIQUE

RENNES

---

**Ingénieurs du Génie Sanitaire**

**Promotion 2005**

---

***Atelier Santé Environnement***

**Evaluation et gestion des risques liés au  
béryllium**

---

**BOULANGER Hubert**

**CORNEC Frédéric**

**LE ROUX Virginie**

---

# Remerciements

---

Nous tenons à remercier M Carré pour son enthousiasme sur le sujet, sa disponibilité, son temps rapide de réaction et ses conseils avisés mais également Isabelle Desportes de l'ADEME et M Montiel de la SAGEP pour leurs aides et leurs réponses à nos questions.

---

# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>1. LE BERYLLIUM</b> .....	<b>2</b>
1.1. HISTORIQUE .....	2
1.2. LE BERYLLIUM, UN COMPOSE DE L'ECORCE TERRESTRE .....	2
1.3. PROPRIETES PHYSICOCHEMISTIQUES ET APPLICATIONS INDUSTRIELLES .....	3
1.3.1 Propriétés physicochimiques.....	3
1.3.2 Son extraction.....	5
1.3.3 Ses utilisations industrielles.....	6
1.4. SPECIATION DU BERYLLIUM.....	8
1.4.1 Les sels de béryllium.....	8
1.4.2 Les organo métaux de béryllium.....	9
1.5. ORIGINE ET COMPORTEMENT DU BERYLLIUM DANS LES DIFFERENTS COMPARTIMENTS DE L'ENVIRONNEMENT.....	9
1.5.1 Origine souterraine du béryllium.....	9
1.5.2 Emission du béryllium dans l'atmosphère.....	13
1.5.3 Déposition du béryllium atmosphérique.....	16
1.5.4 Autres sources d'émissions du béryllium dans l'environnement.....	16
1.5.5 Comportement du béryllium dans les sols et les eaux.....	17
1.6. METHODES ANALYTIQUES DE DETECTION ET DE DOSAGE.....	20
1.6.1 Matériel biologique.....	20
1.6.2 Matériel environnemental.....	21
1.7. TENEURS EN BERYLLIUM DANS LES SOLS, L'AIR, LES EAUX ET LES PLANTES.....	25
1.7.1 Dans les sols.....	25
A) Dans le monde .....	25
B) En France.....	26
1.7.2 Dans l'eau et les sédiments.....	29
1.7.3 Dans l'air.....	30
A) Les teneurs : .....	30
B) Les formes émises : .....	31
1.7.4 Dans les plantes et les aliments.....	31
<b>2. EVALUATION DES RISQUES</b> .....	<b>33</b>
2.1 IDENTIFICATION DES DANGERS.....	33
2.1.1 Identification des différents composés.....	33
2.1.2 Toxicodynamique du béryllium.....	33
2.1.3 Effets du béryllium sur la santé.....	35
2.2 DETERMINATION DES VTR PAR L'ATSDR ET L'US.EPA .....	42

2.2.1 Effets non cancérogènes par ingestion [12] [20].....	42
2.2.2 Effets cancérogènes par ingestion.....	43
2.2.3 Effets non cancérogènes par inhalation [12] [20].....	44
2.2.4 Effets cancérogènes par inhalation [20].....	45
2.2.5 autres effets.....	46
2.3 EVALUATION DE L'EXPOSITION.....	47
2.3.1 Description de l'exposition.....	47
2.3.2 Quantification de l'exposition [1], [10], [11].....	52
2.4 CARACTERISATION DU RISQUE.....	56
2.4.1 NON CANCERIGENE PAR INGESTION.....	56
2.4.2 NON CANCERIGENE PAR INHALATION (CBD).....	57
2.4.3 CARACTERISATION DU RISQUE CANCER.....	57
<b>3. GESTION DES RISQUES .....</b>	<b>58</b>
3.1. REGLEMENTATION SUR LE BERYLLIUM [3] [24] [25] .....	58
3.1.1 Hygiène et sécurité en milieu professionnel.....	58
3.1.2 Protection de la population.....	60
3.1.3 Transport.....	60
3.2. SURVEILLANCE EN MILIEU PROFESSIONNEL.....	61
3.2.1. Surveillance environnementale [7] [25] [26] [27] .....	61
3.2.2. Surveillance sanitaire [22] [28] [29].....	63
A) Test cutané.....	63
B) Test urinaire.....	63
C) Test sanguin (BeLPT).....	64
3.3. MESURES DE PREVENTION EN MILIEU PROFESSIONNEL .....	64
3.3.1. Généralités .....	64
3.3.2. Nettoyage [26] .....	65
3.3.3. Mesures d'hygiène.....	66
3.3.4. Equipement de protection individuel.....	67
3.4 PREVENTION POUR LA POPULATION GENERALE : RECHERCHE DES POINTS CRITIQUES .....	68
3.4.1 Cas des eaux minérales.....	68
3.4.2 Zone à risques.....	68
3.5. MESURES CURATIVES EN MILIEU PROFESSIONNEL .....	69
3.5.1. Décontamination de site [26].....	69
3.5.2. Intervention sur les travailleurs.....	70
3.6. MESURES CURATIVES : MILIEUX NON PROFESSIONNELS .....	71
Techniques de traitement de l'eau.....	71
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>73</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>75</b>
<b>LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>79</b>

---

## Liste des sigles utilisés

---

AAS : Atomic Absorption Spectroscopy  
AEC : Atomic Energy Commission  
AES : Atomic Emission Spectroscopy  
ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists  
ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry  
BeLPT : Beryllium Lymphocyte Proliferation Test  
BRGM : Bureau de Recherche en Géologie Minière  
CAS : Chemical Abstract Services  
CCRMP : Canada Certified Reference National Project  
CDD : Contrat à Durée Déterminée  
CPAM : Caisse Primaire Assurance Maladie  
CSST : Comité de la Santé et de la Sécurité au Travail du Québec  
DDASS : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales  
DOE : Department of Energy  
US EPA : United States Environmental Protection Agency  
ICP : Inductive Coupled Plasma  
ICPE : Installation Classée pour la Protection de l'Environnement  
INRS : Institut national de Recherche et de Sécurité  
IRSST : Institut de Recherche en Santé et en Sécurité au Travail du Québec  
LIBS : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy  
LIMA : Laser ionisation  
OMS : Organisation Mondiale de la Santé  
OSHA : Occupational Safety and Health Administration  
RSST : Réglementation de la santé et de la sécurité au travail  
SAGEP : Société Anonyme de gestion des eaux de Paris  
SMR : Standardized Mortality Ratio  
T+ : très toxique  
T : Toxique

---

# Liste des tableaux et figures

---

Tableau 1: Propriétés du béryllium .....	4
Tableau 2: Liste des minéraux contenant du béryllium [8].....	11
Tableau 3 : origines du béryllium présent dans l'atmosphère [4].....	14
Tableau 4 : méthodes d'échantillonnage et d'analyse du béryllium validées par l'EPA.....	24
Tableau 5: teneur en béryllium des différents types de roche-mère [6].....	25
Tableau 6: teneur en béryllium des différents types de sol.....	26
Tableau 7: Exemples de communes de France présentant des anomalies positives en béryllium .....	27
Tableau 8: explication géologiques de certaines des anomalies positives en béryllium observées en France.....	28
Tableau 9 : concentration en béryllium de différents types d'eau, [4] et [6] .....	29
Tableau 10 : concentration en béryllium dans l'atmosphère de plusieurs régions mondiales, [4].....	30
Tableau 11: Différentes formes émises de béryllium en fonction des activités [11].....	31
Tableau 12: résultat des travaux de Kelleher chez 226 travailleurs d'une usine utilisant du béryllium, 2001.....	39
Tableau 13: résultats des mesures de l'exposition des travailleurs de la centrale nucléaire de Rocky Flats dans l'étude cas-témoins par paire de Viet , 2000.....	40
Tableau 14 : prévalence de la béryllose chez une cohorte de 127 travailleurs en fonctions de l'exposition et de la présence du marqueur génétique HLA-DPB1Glu-69, RICHELDI, 1997. ....	41
Tableau 15: Effet non cancérigène par ingestion du béryllium (EPA, ATSDR).....	43
Tableau 16: Effet non cancérigène par inhalation du béryllium (US EPA, ATSDR).....	44
Tableau 17: Effet cancérigène par inhalation du béryllium (US EPA, ATSDR).....	45
Tableau 18 : tableau récapitulatif des différents VTR suivant les voies d'exposition et la nature des effets .....	47
Tableau 19: Concentration du béryllium dans l'air des USA, du Japon et de l'Allemagne	53
Tableau 20 : DJE calculées en fonction des scénarii ①,②,③,④ et ⑤ .....	55
Tableau 21 : Récapitulatif des scénarii étudiés : effets non cancérigènes .....	56
Tableau 22: DJE calculées pour les scénarii ⑥ et ⑦ .....	56
Tableau 23 : Récapitulatif des scénarii étudiés : effets cancérigènes .....	56
Tableau 24: DJE calculées pour les scénarii ⑥ et ⑦ .....	56
Tableau 25 : Ratios de risque calculés pour les scénarii ① et ② .....	57

Tableau 26 : Ratios de risque calculés pour les scénarii ③④ et ⑤.....	57
Tableau 27 : ERI calculés pour les scénarii ⑥ et ⑦ .....	58
Tableau 28 : Valeurs standards d'exposition au béryllium .....	58
Tableau 29 : Etiquetage réglementaire québécois en fonction de la quantité de béryllium .....	59
Tableau 30 : Stratégie et objectifs de prélèvements.....	62
Tableau 31 : Valeurs de référence utilisées pour les prélèvements de surface .....	63
Tableau 32 : EPI préconisés en fonction de la concentration du béryllium dans l'air .....	67
Tableau 33 : Propositions actions préventives en fonction des milieux contaminés .....	69
Figure 1 : Etapes d'extraction du béryllium .....	5
Figure 2: les différentes formes de BeO en solution aqueuse en fonction du pH.....	9
Figure 3 : Schémas récapitulatif des différentes données épidémiologiques de l'exposition et de la prévalence de la béryllose dans la population .....	42
Figure 4 : étapes des travaux d'épidémiologie de HENNEBERGER, chez une cohorte de travailleurs exposés au béryllium, 2001 .....	51

# INTRODUCTION

Le béryllium est un métal présent naturellement dans les roches et possédant des caractéristiques particulières (métal léger et très résistant à la fois). Il a donc été et est encore actuellement très utilisé dans de nombreux domaines comme l'aérospatial, l'électronique, l'automobile, le nucléaire... Ce métal et les conséquences induites à son exposition sont relativement méconnus par le public et les professionnels français. La quasi-totalité des études ont été menées aux USA : cela explique le manque important voire total d'étude sur l'exposition et sur la toxicité du béryllium et ses composés en France.

Ce travail va donc tenter de réunir des données étrangères et les quelques données françaises afin de répondre aux questions de santé publique posées par le béryllium et essayer d'évaluer le risque béryllium en France.

Ce document répond aux questions suivantes :

- Où trouve-t-on du béryllium, sous quelles formes ?
- Quel est son comportement physico-chimique dans l'environnement?
- Quels sont ces dangers et quelles informations disposons nous sur les relations dose-réponse?
- Quelles valeurs de référence sont aujourd'hui utilisées?
- Quelle est la situation française quant au bruit de fond dans l'environnement et l'exposition dans le milieu professionnel?
- Quelles actions à mener et recommandations peuvent être proposées pour limiter les risques du béryllium?

Pour répondre à ces questions, ce rapport fait dans un premier temps le point sur les généralités concernant l'élément béryllium, notamment sur ses propriétés, ses usages, ses teneurs dans les différents milieux.

Dans un second temps, une évaluation des risques sera menée. Pour se faire les données toxicologiques et épidémiologiques, relatives aux maladies causées par une exposition au béryllium, seront débattues. L'exposition des populations sera estimée. Et le risque sera caractérisé.

Enfin, ce document fera le point sur les différentes méthodes utilisées pour réaliser une gestion de ce risque.



# 1. LE BERYLLIUM

## 1.1. Historique

L'oxyde de béryllium (aussi connu sous le nom de béryllia) a été découvert en 1797 par le chimiste français Louis Vauquelin dans l'émeraude (variété verte de béryl) de Limoges. L'élément fut d'abord appelé glucinium (du grec *glukus* : doux) en raison de la saveur sucrée de ses sels.

Le métal fut isolé pour la première fois en 1828 par le chimiste allemand Friedrich Wöhler et le pharmacien français Antoine Bussy, en faisant réagir le potassium (sous sa forme métal) sur le chlorure de béryllium ( $\text{BeCl}_2$ ) [1].

La valeur commerciale du Béryllium a commencé à être reconnue en 1926 lorsque l'alliage béryllium-cuivre-nickel a été breveté. C'est à partir de cette époque que commença son exploitation industrielle [2].

En 1943, fut publié le premier rapport relatif à la toxicité du béryllium parmi des travailleurs de deux usines de béryllium localisées près de Cleveland dans l'Ohio. Ce ne fut cependant qu'en 1949, que l'AEC (Atomic Energy Commission) fut la première à préconiser une limite d'exposition de  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$  dans l'air pour les travailleurs, depuis lors discutée, mais restée inchangée [2].

## 1.2. Le béryllium, un composé de l'écorce terrestre

Le béryllium est par ordre d'importance le 48<sup>ième</sup> composé de l'écorce terrestre [3]. Ayant une forte affinité pour la croûte continentale, il y est présent dans les minéraux des roches. Les concentrations moyennes sont comprises entre 0,038 et 11,4 mg/Kg [4].

Très ubiquitaire, le béryllium est également retrouvé dans le charbon et les hydrocarbures. Le charbon américain contient entre 1,46 à 1,52 mg de béryllium/kg [5]. D'autres sources annoncent une gamme habituelle de 1,8 à 2,2 mg de béryllium /kg de poids sec [4].

Globalement des concentrations de 0 à 100 mg/kg ont été mesurées et un maximum de 1000 a été constaté [6].

Le gaz et le fuel contiennent moins de béryllium. Des teneurs en béryllium pouvant aller jusqu'à  $100\mu\text{g}/\text{l}$  ont été rencontrées dans le fuel.

Présent dans la nature dans une quarantaine de minéraux différents, seuls les gisements de béryl ( $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), dans lequel le béryllium représente 5% du poids total, et de bertrandite ( $\text{Be}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), moins de 1%, sont exploitables et rentables économiquement [3].

La bertrandite exploitée aux USA est principalement extraite dans l'état de l'Utah, alors que le béryl provient essentiellement de mines d'Argentine et du Brésil [5]. La production semble cependant se délocaliser de plus en plus dans les pays d'Afrique et d'Asie. A l'heure actuelle, les plus grands producteurs et consommateurs de béryllium restent la Russie, le Japon et les USA.

La réserve mondiale de béryllium est estimée à 80 000 tonnes dont 65% se trouve aux USA.

En 2001, la production mondiale était de l'ordre de 280 tonnes [3].

Cette même année, la France, a importé 1,4 tonnes de béryllium pur et 20,5 tonnes de produits en contenant. Elle a produit 19,9 tonnes de déchets à base de béryllium [3],

### **1.3 Propriétés physicochimiques et applications industrielles**

#### **1.3.1 Propriétés physicochimiques**

Dans le tableau de Mendeleïev le béryllium est représenté par le symbole chimique Be. Ce métal et ses composés inorganiques (présentés en 1.4.2) portent le numéro CAS (Chemical stract Service) : 7440-41-7.

Il présente un certain nombre de caractéristiques physico chimiques qui en font un composé apprécié de nombreuses industries.

Ainsi allie-t-il légèreté et dureté : 3 fois plus léger que l'aluminium, il est également 6 fois plus résistant que l'acier. C'est un bon conducteur d'électricité et de chaleur. Il n'est pas magnétique et est très résistant à la corrosion [3].

Le béryllium a le point de fusion le plus élevé de tous les métaux légers. Sa ductilité est approximativement 33% plus importante que celle de l'acier. Il est fortement perméable aux rayons X, et libère des neutrons quand il est frappé par des particules alpha, comme le radium ou le polonium (environ 30 neutrons par millions de particules alpha) [5].

Le Tableau 1 reprend les caractéristiques essentielles de l'élément.

Généralités					Propriétés atomiques	
Nom, Symbole, Numéro		Béryllium, Be, 4			Masse atomique	9,01218 u
Série chimique		Métal alcalino-terreux			Rayon atomique (calc)	112 pm
Groupe, Période, Bloc		2 (IIA), 2, s			Rayon de covalence	90 pm
Masse volumique, Dureté		1848 kg/m <sup>3</sup> ; 5,5			Rayon de van der Waals	inconnu
Couleur		Blanc-gris métallique			Configuration électronique	[He] 2s <sup>2</sup>
Isotopes les plus stables					Électrons par niveau d'énergie	2, 2
isotope	Abondance Naturelle	demi-vie	Mode de Désintégration	Energie de désintégration MeV		
<sup>7</sup> Be	{syn.}	53,12 jours	e	0.862	<sup>7</sup> Li	États d'oxydation (Oxyde)
<sup>9</sup> Be	100%	Be est stable avec 4 neutrons				
<sup>10</sup> Be	trace	1,51×10 <sup>6</sup> ans	β <sup>-</sup>	0,556	<sup>10</sup> B	Hexagonal
Propriétés physiques				Divers		
État de la matière		Solide (diamagnetic)		Électronégativité	1,57 (Échelle de Pauling)	
Température de fusion		1551,15 °K		Capacité calorifique spécifique	1825 J/(kg*K)	
Température de vaporisation		3243,15 °K		Conductivité électrique	31,3 10 <sup>6</sup> /m ohm	
Volume molaire		4,85 ×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol		Conductivité thermique	201 W/(m*K)	
Énergie de vaporisation		292,40 kJ/mol		1 <sup>er</sup> Potentiel d'ionisation	899,5 kJ/mol	
Énergie de fusion		12,20 kJ/mol		2 <sup>e</sup> Potentiel d'ionisation	1757,1 kJ/mol	
Pression de la vapeur		4180 Pa		3 <sup>e</sup> Potentiel d'ionisation	14848,7 kJ/mol	
Vélocité du son		13000 m/s				

Tableau 1: Propriétés du béryllium

### 1.3.2 Son extraction

Le processus d'extraction du béryllium en vue de son utilisation industrielle diffère en fonction du minerai à partir duquel le béryllium est récupéré.

Ainsi, les minerais de béryl sont fondus, puis subissent un frittage, et sont finalement broyés. L'ajout d'acide sulfurique conclut l'extraction par l'obtention de sulfate de béryllium soluble.

Les minerais de bertrandite, quant à eux, sont broyés avant que n'y soit ajouté de l'acide sulfurique à une température proche de l'ébullition dans le but d'obtenir là aussi du sulfate de béryllium.

Ce sulfate est extrait plusieurs fois dans du solvant jusqu'à obtention d'hydroxyde de béryllium [2].

C'est à partir de ces hydroxydes que seront obtenues les trois grandes formes commercialisées du béryllium : le métal (10% du béryllium total commercialisé), les alliages (75%), les oxydes de béryllium (15%) [5].

La Figure 1 reprend synthétiquement les étapes de transformation des minerais en composés utilisables industriellement.

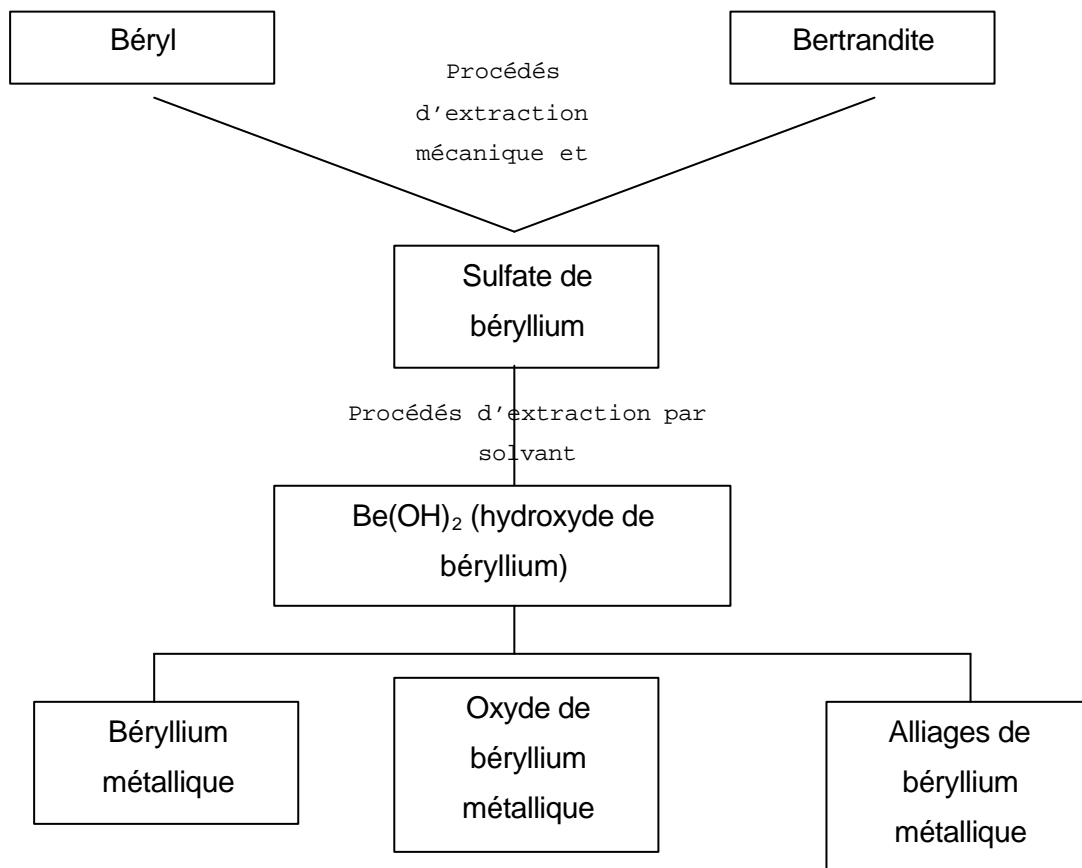


Figure 1 : Etapes d'extraction du béryllium

### 1.3.3 Ses utilisations industrielles

Le béryllium est utilisé depuis plus d'un demi siècle sous ses différentes formes principalement dans :

- L'aérospatiale,
- L'industrie électronique,
- Les télécommunications et l'appareillage électronique,
- Les applications automobiles,
- La communauté médicale (Pacemakers, lasers, images Rayons X de haute résolution),
- L'industrie du sport,
- L'industrie de la défense nucléaire. [4]

La valeur estimée du marché global des matériaux contenant du Béryllium est d'environ 700 millions de dollars par an [2].

A titre d'exemple, voici quelques applications industrielles plus concrètes des 3 formes du béryllium :

- Le métal est utilisé dans :
  - Les secteurs de l'aérospatiale, au sein des structures des étages supérieurs des fusées, dans la fabrication des miroirs placés des satellites, dans les systèmes de guidage, et les gyroscopes
  - Dans la récupération des métaux précieux, puisqu'il est contenu dans de nombreux types de déchets industriels
  - Dans les instrumentations scientifiques et techniques, il est notamment utilisé dans les systèmes de générations des rayons X [3].
- Les poudres d'oxyde de béryllium (ou béryllia) constituent la matière première :
  - De l'industrie des céramiques. Ces céramiques constituent d'excellents semi-conducteurs et sont utilisées au sein des circuits intégrés qui requièrent une dissipation thermique [5]. Ainsi, les retrouve-t-on dans les téléviseurs, les calculatrices ou encore les ordinateurs [7].
  - D'applications dans le domaine nucléaire et militaire. L'oxyde de béryllium sert en effet de réflecteur et modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires [3].

- Dans les alliages, le béryllium est utilisé en tant qu'agent durcissant. Les alliages ainsi obtenus sont à la fois légers, rigides, résistants à la chaleur et possèdent un faible coefficient de dilatation [5]. Il en existe de différents types :
  - *Les alliages cupro-béryllium*. Ils contiennent moins de 4% de béryllium métallique. Ils sont présents dans les appareils de réglage et de contrôle, mais aussi en mécanique de précision, dans la fabrication de ressort d'appareils électriques, de balanciers et de remontoir en horlogerie, des articles de sport (clubs de golf et cadres de vélo), des outils anti-déflagrants employés dans l'industrie pétrochimique. Cet alliage permet aussi l'amélioration de la coulée des plastiques dans l'industrie des moules et modèles.
  - *Les alliages aluminiques*, dans les structures d'avion et de satellite. Utilisés pendant longtemps dans les étriers de freins pour le sport automobile, ils sont aujourd'hui interdits. En effet, ces systèmes libéraient des poussières de béryllium lors de leur utilisation.
  - *Les alliages nickel béryllium*, dans de petits contacteurs thermosensibles tels que les détecteurs de déclenchement des airbags.
  - *Les alliages nickel chrome béryllium ou nickel cobalt béryllium*, dans les prothèses dentaires, ils remplacent les alliages précieux à base d'or ou d'argent (couronnes, bridges, ...).
  - *Les alliages de métaux oxydables béryllium*, dans la bijouterie et la lunetterie [3].

L'INRS propose une typologie des industries consommatrices du béryllium et de ses composés. Elle figure en annexe 1 [3].

De nouvelles applications sont prévisibles. Et l'utilisation industrielle du béryllium n'en est qu'à ses balbutiements.

Ainsi, dans l'aérospatial, la découverte d'un nouvel alliage aluminique de plus en plus utilisé par les militaires américains dans la fabrication des hélicoptères de combat et les systèmes de missile : le Beralcast®, ouvre de nouvelles portes au béryllium.

De même, les industries d'électronique et de télécommunication, eux même en plein essor, font de plus en plus appel à ces propriétés uniques. Son utilisation notamment dans les fibres optiques et les systèmes de communication cellulaires de réseau, mais

aussi dans des appareillages électroniques (type modules de balayage à laser optique dans des machines de copie ou encore dans des traiteurs de bagages d'aéroport) ne cesse de croître.

Les applications automobiles sont également nombreuses et variées (détecteurs airbags, allumages, commande de direction de puissance, ...) [5].

## 1.4 Spéciation du béryllium

Le Béryllium libre n'existe pas dans l'environnement. Son état d'oxydation est +II. Il a une forte affinité pour l'oxygène. Ceci se traduit par la formation d'un fin film en surface des barres de métal.

Le béryllium a tendance à former des ponts ioniques (cas des sels) et des ponts covalents (du type organométallique tel que le méthylbéryllium :  $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ ) [4].

### 1.4.1 Les sels de béryllium

Dans les solutions salines, le béryllium déplace : l'or, l'argent, le cuivre, le cadmium, le thallium, l'étain de leurs chlorures respectifs, mais ne déplace pas le fer [8].

Les sels solubles de béryllium sont les suivants :

- $\text{BeCl}_2$  (Chlorure de béryllium)
- $\text{BeF}_2$  (Fluorure de béryllium)
- $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  (Nitrate de béryllium)
- $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$  (Phosphate de béryllium)
- $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sulfate hydraté de béryllium)

Ces sels donnent des solutions acides et forment du  $\text{Be}(\text{OH})_2^{2+}$ .

Les sels insolubles ou peu solubles sont les suivants :

- $\text{BeO}$  (oxyde de béryllium)
- $\text{Be}(\text{OH})_2$  (hydroxyde de béryllium)
- $\text{Be}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (carbonate de béryllium)
- $\text{BeSO}_4$  (Sulfate de béryllium)

Le  $\text{Be}(\text{OH})_2$  forme par calcination à des températures comprises entre 500 et 1750°C du  $\text{BeO}$ . En fonction de la température de calcination, la taille des particules d'oxyde formées est plus ou moins importante. Ainsi, aux plus basses températures, les particules sont de petite taille et plus solubles (bien que cette solubilité reste relativement faible) qu'à des températures plus hautes. Il sera abordé plus loin que le rôle de la taille des particules dans les phénomènes de toxicité par inhalation (cf. 2.13 A c)).

Selon certaines hypothèses, le BeO émis pourrait réagir avec les sulfures et l'oxyde d'azote pour former du BeSO<sub>4</sub> et du Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui sont solubles. Ce qui entraînerait une accélération des phénomènes de la déposition humide (*cf plus loin*) [4].

L'oxyde de béryllium (BeO) est amphotère. C'est-à-dire qu'il se comporte comme une base en milieu acide et comme un acide en milieu alcalin.

Les formes prépondérantes en fonction du pH sont représentées dans la Figure 2.

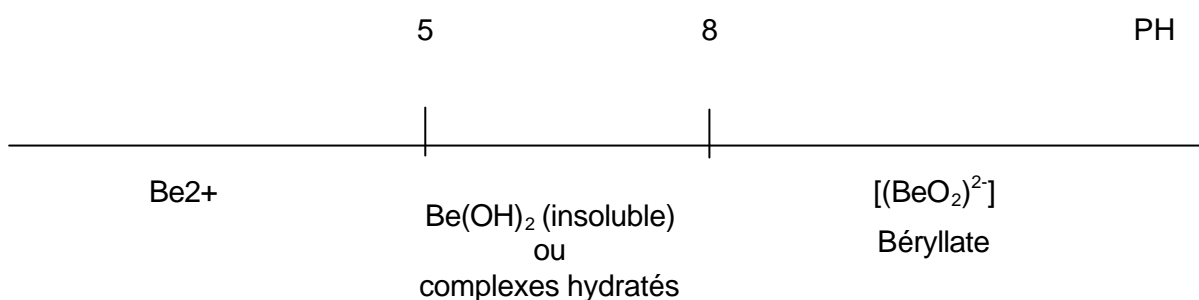


Figure 2: les différentes formes de BeO en solution aqueuse en fonction du pH

#### 1.4.2 Les organo métaux de béryllium

D'une manière générale, les composés organométalliques de béryllium sont pyrophoriques (s'enflamment spontanément à l'air) et sont facilement hydrolysés.

Le méthylbéryllium est un monomère dans la phase vapeur et polymérise en solide.

La toxicologie de ces composés est mal connue. Ils ne sont pas regroupés sous le même numéro CAS que le béryllium et ses composés.

### 1.5 Origine et comportement du béryllium dans les différents compartiments de l'environnement

#### 1.5.1 Origine souterraine du béryllium

##### A) Le béryllium et les roches

L'atome de Béryllium qui est de petite taille ne possède pas d'énergie orbitale disponible à l'hybridation octaédrique. De ce fait, il produit une coordination tétraédrique dans les structures cristallines et inhibe la substitution d'autres ions dans les systèmes cristallins des minéraux de béryllium.

Au contraire, l'ion béryllium se substitue facilement à d'autres ions dans les minéraux non bérylliens, spécialement le mica [5].



Ainsi des traces de béryllium sont rencontrées dans des minéraux silicatés du type feldspath, biotite, muscovite. Il se substitue fréquemment dans ces minéraux à la silice et à l'aluminium dans des positions tétraédriques [6].

De part sa coordination tétraédrique et sa tendance à former des ponts covalents, son comportement géochimique s'apparenterait à celui du zinc. Cependant, le béryllium est plus oxophile (il forme plus facilement des oxydes) [5].

## B) Les minéraux de béryllium

### a) Quels sont-ils ?

Le béryllium dans les roches est principalement rencontré sous forme d'oxydes ou dans des aluminosilicates complexes appelés béryls ( $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), dont les représentants précieux les plus connus sont l'émeraude et l'aigue marine.

Le béryl n'est cependant pas le seul minéral de béryllium, puisque environ 50 minéraux de béryllium existent dans la nature, dont plus de la moitié d'entre eux sont des silicates (Tableau 2). Outre le béryl, les plus communs sont le chrysobéryl ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ), la phénacite ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), et la bertrandite ( $\text{Be}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ).

D'autres minéraux moins communs incluent du :

- phosphate (par exemple le béryllonite ( $\text{NaBePO}_4$ ) ou l'herdélite ( $\text{CaBePO}_4(\text{OH},\text{F})$ )
- borate (par exemple l'hambergite  $\text{Be}_2(\text{OH})\text{BO}_3$ ).

Minéraux	Be%
Bromellite ( $\text{BeO}$ )	56,2
Hambergite $\text{Be}(\text{BeOH})\text{BO}_3$	19,1
Phénacite $\text{Be}_2\text{SiO}_4$	16,2
Bertrandite $\text{Be}_2(\text{BeOH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$	15,2
Chrysobéryl $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$	7
Béryllonite $\text{NaBePO}_4$	7
Euclase $\text{BeAl}(\text{OH})\text{SiO}_4$	6,2
Herdélite $[\text{Be}(\text{F},\text{OH})]\text{CaPO}_4$	5
Melinophane $\text{NaBe}(\text{BeF})\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{10}$	4,6
Trimérite $\text{Be}_3\text{Ca}[\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}]_2(\text{SiO}_4)_3$	4,5
Gadolinite $\text{Fe}(\text{SiO}_4\text{BeYO})_2$	4,4
Leucophane $\text{Na}(\text{BeF})\text{CaSi}_2\text{O}_6$	3,7
Eudidymite $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{BeO}, 6\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ monoclinique	3,6

Epididymite id rhombique	3,6
Rhodizite $5[C_2, Rb, K, Na, Li, H]O, 4BeO, 3Al_2O_3, 6B_2O_3$	3,6
Helvine $3 BeO, 3 SiO_2, 3[Zn, Mn, Fe]O, [Zn, Mn, Fe]S$	---
Danalite $BeO, 3SiO_2, 5[Zn, Mn, Fe]O, [Zn, Mn, Fe]S$	---

**Tableau 2: Liste des minéraux contenant du béryllium [8]**

Quelques minéraux qui ne sont pas essentiellement des minéraux bérylliens, affichent tout de même des teneurs importantes en béryllium. C'est notamment le cas du zinnwaldite et de la fluorite ([50 ; 80] mg/Kg), ou encore de la topaze (50 mg/Kg). Dans les lépidolites (micas magnésiens bruns) 860 mg/Kg ont été mesurés [6].

### ***b) Comment se forment-ils ?***

Les minerais de béryl prennent généralement naissance par métasomatisme dans un contexte soit métamorphique soit sédimentaire.

La métasomatose est une modification de la composition chimique globale des roches originales sous des contraintes de pressions et ou température particulières.

#### **☛ *En terrains magmatiques :***

Le béryl est un minéral commun des pegmatites.

Les pegmatites sont des roches magmatiques silicatées dont les cristaux fréquemment automorphes sont de grande taille (un à plusieurs centimètres ou décimètres, parfois plus de un mètre).

Elles sont issues de massifs granitiques ou de syénites néphéliniques (roches magmatiques grenues, blanchâtres, grises, rosées qui forment en général des massifs intrusifs, souvent peu étendus) [9].

Elles sont la résultante de phénomènes de métasomatose.

Des teneurs supérieures à 10 µg/Kg en béryllium ont été détectées dans des pegmatites granitiques du Main (USA) [6].

#### **☛ *Terrains sédimentaires :***

Du béryl a également été rencontré dans des terrains sédimentaires [9].

Il s'est formé à la suite de mouvements de contraintes. Les fluides hydrothermaux qui proviennent pour l'essentiel de l'infiltration des eaux superficielles, ont migré à la faveur des discontinuités vers les profondeurs du bassin sédimentaire et se sont réchauffés.

Les émeraudes (variété verte du béryl) de Colombie, ont été formées via ce processus. La présence d'une cuvette sédimentaire sur une couche de « shales » noirs (type d'argile qualifié de « roche poubelle » contenant entre 3 et 4 ppm de béryllium et de fortes teneurs

en matière organique) sous ces conditions a conduit à la précipitation de la matière organique dans des veines sous forme de graphite et à l'extraction du béryllium et d'autres métaux extraits des shales et leur précipitation sous forme d'émeraude [10].

Ce phénomène reste relativement rare.

Dans toutes les configurations, les minéraux de béryllium se caractérisent par une faible dissémination.

A titre indicatif, des concentrations importantes de béryllium ont été trouvées dans d'autres formations particulières :

- Des nodules de manganèse dans l'océan pacifique (>12µg de béryllium/Kg)
- Des concrétions d'oxyde de fer dans des sédiments océaniques côtiers (>12µg/Kg)
- Des bauxites. La teneur moyenne de béryllium contenue dans de la bauxite est estimée à 5 µg/Kg [5].

### **C) Libération du béryllium par ses minéraux**

Comme cité au point précédent, le béryllium est largement retrouvé dans des terrains granitiques.

Des études réalisées en laboratoire à pH 3,8 et 4,3, se sont penchées sur les capacités libératoires de béryllium depuis différents minéraux du granite.

Voici présentés ci dessous ces différents minéraux dans l'ordre croissant de leur capacité de libération :

Quartz < (microcline+plagioclase) < granite grossier < plagioclase < biotite et feldspath [6].

Plus le pH est acide, plus le degré de libération sera important.

Les silicates de béryllium communs sont hautement insolubles dans les solutions aqueuses et sont résistants à l'érosion chimique.

Cependant, les  $(\text{Mn, Fe, Zn})_4[\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{S}$  sont supposés être plus solubles que les autres silicates de béryllium parce qu'ils contiennent du sulfure divalent qui est facilement oxydé.

Malheureusement le manque de données concernant le comportement géochimique de tous les principaux silicates de béryllium, des oxydes de béryllium (bromellite), et des hydroxydes de béryllium est grand [5].

L'association de minerais de béryllium avec des minéraux de fluorites et de carbonates dans des dépôts bérylliens hydrothermaux conduit plusieurs chercheurs à suggérer que le béryllium est transporté dans des complexes carbonatés et fluorés dans des solutions

minéralisantes hydrothermales. Mais des données expérimentales manquent pour attester cette assertion [5].

Les flux à l'échelle terrestre libérés par les substratums dans les sols sont compris selon Vesely et al entre  $0,07$  à  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{g/m}^2/\text{an}$  [6].

Les concentrations plus fortes en béryllium des eaux souterraines par rapport aux eaux de surface sont une preuve de la capacité du béryllium à quitter les sols et à être mobilisé par l'eau.

### **1.5.2 Emission du béryllium dans l'atmosphère**

#### **A) Les types d'émission :**

2 types de sources d'émission du béryllium dans l'atmosphère sont à distinguer. Des sources environnementales et des sources anthropogéniques [4]. Les apports relatifs de ces sources figurent dans le Tableau 3 suivant:

Sources d'émission	% du Béryllium total libéré dans l'atmosphère
Naturelles	
✓ Poussières transportées par le vent	2,59%
✓ Particules émises lors d'activité volcanique	0,11%
<i>Total :</i>	<i>2,70%</i>
Anthropogénique	
✓ Combustion du charbon	93,45%
✓ Combustion du fuel	3,68%
✓ Transformation des minerais de béryllium	0,17%
<i>Total :</i>	<i>97,30%</i>

**Tableau 3 : origines du béryllium présent dans l'atmosphère [4]**

Ces chiffres sont obtenus à partir des tonnages des productions de ces activités pondérés d'un facteur d'émission. Les calculs et les hypothèses faites autour de ces facteurs ne sont pas communiqués dans la publication. La précision de ces données est donc difficilement estimable.

Ces chiffres nous permettent toutefois de réaliser une comparaison relative entre les différents modes d'émission.

Il apparaît que les sources anthropiques sont prépondérantes (elles représentent 97,30%), l'activité la plus émettrice étant la combustion du charbon.

On notera, que ce tableau ne prend pas en compte les émissions provenant des incinérateurs d'ordures ménagères, probablement également émettrices. Cependant on peut présumer que les émissions sont faibles et que les dispositifs mis en place en vue d'épurer les fumées sont suffisants pour éliminer le béryllium.

### **B) Les formes émises :**

Ces émissions peuvent se faire sous la forme de vapeur, ou de poussières dont la taille et la spéciation sont fonction du type de source émettrice :

- Activité volcanique :

Aucune information n'a été trouvée concernant la taille des particules émises lors d'activité volcanique.

Le béryllium est largement émis sous forme de BeO.

○ Combustion du charbon :

Lors de la combustion du charbon, les particules contenant du béryllium sont généralement < 2,5 µm. Les cendres émises contiendraient environ 100 mg Be/Kg [4].

Mais cette teneur est très fonction de la teneur initiale du charbon en béryllium. Ainsi, selon Vesely et al, les charbons provenant du bassin nord Bohémien produiraient des cendres contenant entre 0,7 et 2000 mg/Kg de béryllium [6].

Les facteurs d'émission sous forme gazeuse du béryllium seraient de 1 à 5,8% du béryllium total du charbon initial.

Il est à noter que le béryllium peut être mobilisé depuis les cendres mais aussi les scories, spécialement lorsqu'elles sont mises en présence d'eaux acides. Ce phénomène est d'autant plus important que les particules sont fines.

○ Activités autour du béryllium métal :

En 1990, une étude mettait en évidence que 5,7% des particules libérées lors du sciage du béryllium métal avaient un diamètre aérodynamique < 25 µm, mais > à 5 µm. Seul 0,3% était < à 5 µm.

Lors des opérations de concassage, entre 12 et 28% des particules avaient une taille comprise entre 5 et 25 µm de diamètre, entre 4 et 9%, une taille < à 5 µm.

○ Activités autour des alliages de béryllium :

Plus de 99% des particules générées par les opérations conduites avec des alliages de béryllium sont quant à elles > 25 µm.

○ Activités autour des oxydes de béryllium :

La température à laquelle est calcinée l'oxyde de béryllium influence la taille des particules, et par la même sa solubilité et donc sa toxicité (*cf plus loin*).

Les émissions industrielles, toutes confondues, ont été évaluées par différentes sources. Pour le cas de l'Europe deux études différentes donnent les chiffres suivants : 30 tonnes/an et 50 tonnes/an [6].

Les émissions des industries travaillant directement sur le béryllium peuvent être supposées faibles en raison des mesures prises par les industriels afin de les diminuer. Ainsi une étude rapportait une moyenne de béryllium dans l'air dans le voisinage d'une usine de transformation du béryllium à environ 0,5 ng/m<sup>3</sup>. Cependant aucune indication n'est donnée concernant la distance à laquelle ont été réalisées ces mesures [6].

### 1.5.3 Déposition du béryllium atmosphérique

La déposition du béryllium atmosphérique à la surface des sols (mais aussi des eaux) emprunte deux voies [4] :

- **La voie sèche**

Le béryllium dans l'atmosphère est fixé à des particules dont le temps de séjour dans l'air est fonction de leur taille. Les particules les plus petites (émises lors de la combustion de charbon) peuvent rester dans l'air approximativement 10 jours [7].

- **La voie humide**

Le béryllium est « lavé » de l'atmosphère par des pluies qui entraînent les particules le contenant.

Le BeO émis pourrait réagir avec les sulfures et l'oxyde d'azote pour former du BeSO<sub>4</sub> et du Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui sont solubles. Ce qui entraînerait une accélération du phénomène de déposition humide.

Ces particules peuvent également se fixer aux aérosols des nuages qui finiront par précipiter.

Les nuages semblent concentrer le béryllium. Ainsi trouve-t-on 0,007 µg/L de béryllium dans les pluies du pays de Galles et 0,36 µg/L dans ses brumes.

Des teneurs de 0,22 µg/L dans des pluies tchèques près d'un site industriel ont été mis en évidence.

Il est à noter que tous ces chiffres ne prennent pas compte les particules non solubles.

Vesely et al distinguent les grosses pluies des pluies passant à travers la canopée (« throughrain »). Les teneurs en béryllium de ces pluies seraient 1,5 fois plus importantes que celles des eaux de pluie normales. En effet, une partie du béryllium présent sur les feuilles est lavé par ces pluies.

A une échelle planétaire, au regard de la quantité des masses d'eau, on estime à un apport faible, l'apport de l'air en béryllium dans l'eau.

### 1.5.4 Autres sources d'émissions du béryllium dans l'environnement

Les apports souterrains et atmosphériques sont les plus largement rencontrés. Cependant ponctuellement d'autres sources peuvent être rencontrées.

#### L'enfouissement des déchets,

Ceux sont principalement les déchets industriels de type électriques et électroniques et de type cendres de combustion de gaz, fuel et charbon qui sont les plus concernés.

Cependant, les déchets ménagers (ordinateurs, téléviseurs, ...) normalement destinés à la filière recyclage, sont potentiellement enfouissables.

### L'épandage de boues résiduares.

Les traitement d'épuration des effluents sont réputés concentrer les métaux traces. Aucune donnée n'a été trouvé concernant cette source possible de contamination.

### Les effluents industriels

Dans certains effluents industriels des concentrations de 30 à 170 µg/L ont été retrouvées.

En France, il est interdit de rejeter des effluents contenant du béryllium ou ses composés dans les nappes souterraines.

## **1.5.5 Comportement du béryllium dans les sols et les eaux**

### **A) Distribution du béryllium entre phase solide et phase liquide**

Que le milieu considéré soit le sol, les eaux de surface ou les eaux souterraines, le système est toujours du type phase solide/phase liquide. Avec respectivement dans le rôle de la phase solide et de la phase liquide ; pour le sol, les particules et la solution du sol ; pour les eaux de surface, les sédiments/matière en suspension (MES) et l'eau ; pour les eaux souterraines, les MES et l'eau.

$K_d^{Be}$  (rapport des concentrations dans la phase solide sur les concentrations dans la phase liquide) est le coefficient de distribution du béryllium entre la phase solide et la phase liquide.

Il est principalement fonction :

#### a) Du pH et de la composition des solutions

##### ▪ *Rôle du pH*

$K_d^{Be}$  augmente de  $10^4$  entre pH = 2 et pH = 6 [6].

La spéciation du béryllium dans les solutions est la suivante :  $[Be(H_2O)_4]^{2+}$  ;  $Be_2(OH)_3^+$  ;  $Be_3(OH)_3^{3+}$ .

Dans les solutions acides (pH < 6) : la forme  $Be_5(OH)_7^{3+}$  existe également.

Quant aux solutions basiques (pH > 8), elle favorise la formation de  $[Be(OH)_4]^{2-}$ . Pour des pH compris entre 6 et 8, la spéciation est contrôlée par la formation de  $Be(OH)_2$  qui a une faible solubilité.

##### ▪ *Rôle du fluor et des hydrogénocarbonates*



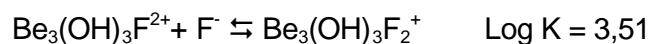
Dans les eaux douces, les espèces quantitativement les plus rencontrées sont les complexes Be-F et Be-OH.

Ces complexes sont fortement mobiles.

Les constantes d'équilibre dans le système Be-F-H<sub>2</sub>O sont les suivantes :



Les constantes de liaison des complexes ternaires sont:



A des pH < 4, le béryllium sera plutôt de la forme Be<sup>2+</sup>, alors qu'à des pH > 6, les formes BeF<sup>+</sup> et BeF<sub>2</sub><sup>0</sup>(aq) seront plus fréquemment rencontrées.

A des pH compris entre 6 et 7, le béryllium est stablement associé aux acides fulviques.

Une forte concentration en aluminium dans les eaux inhibe la formation de ce complexe par interaction entre Al et F qui forme alors du Al-F.

Il a été mis en évidence dans des grès triasiques des concentrations maximales en béryllium dans la solution du sol dans des couches plus profondes que celles contenant des concentrations maximales en aluminium.

Les complexes que le béryllium forme avec le HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont eux aussi mobiles.

Ses données confortent l'hypothèse du point 1.5.1 C) selon laquelle le béryllium serait transporté via des complexes carbonatés et fluorés dans des solutions minéralisantes hydrothermales [6].

- b) De la concentration des solides (sédiments, matières en suspension, particules du sol) et de la densité de charges à leur surface:

- *Rôle des matières organiques et des minéraux secondaires*

Le béryllium est fortement adsorbé sur les matières organiques et les minéraux secondaires. Plus les fragments seront peu grossiers plus Kd<sup>Be</sup> sera grand.

Cette affinité est plus forte pour les minéraux secondaires que pour les matières organiques.

Parmi les minéraux secondaires, son affinité est grande pour l'argile.

Dans ces structures il y est souvent associé à l'aluminium (plus qu'avec des oxydes de fer) [6].

Parmi les matières organiques, les acides fulviques et humiques semblent avoir un rôle prépondérant dans les phénomènes de sorption du béryllium sur son géomédia.

Il a été ainsi mis en évidence la formation de complexes avec l'acide humique et fulvique à la suite de chélation intervenant avec les groupements phénols et carboxyliques. Ces complexes sont stables, chargés négativement et très mobiles.

Des expériences menées en laboratoire ont prouvé qu'en absence d'acide humique, le béryllium est fortement sorbé sur la kaolinite et la silice. Lorsque l'acide humique est introduit dans un système silice ou kaolinite, la solubilité du béryllium s'accroît grandement. Ainsi, 70% du Béryllium est soluble à pH 7 pour le système kaolinite, et 30% pour le système silice [5].

- *Rôle de  $Al(OH)_3$*

L'absorption du béryllium sur  $Al(OH)_3$  apparaît durant le dégazage de  $CO_2$  dans les eaux souterraines saturées en Al et émergent dans des eaux de surface. Le dégazage entraîne une augmentation du pH et précipite par la même le  $Al(OH)_3$  qui absorbe alors le béryllium. En effet, la diminution du pH diminue les phénomènes d'adsorption [6].

- *Le rôle des Fe-(hydro)oxydes*

La matière organique pourrait servir de porteur pour une phase riche en béryllium de composition inconnue, peut être les Fe-hydroxydes.

La liaison du béryllium avec  $FeO(OH)$  est plus probable dans des eaux faiblement alcalines et dans des sédiments oxydés [6].

c) Du temps d'équilibre entre phase solide et liquide

On estime entre 150 à 570 ans le temps de résidence du béryllium dans les océans avant qu'il ne quitte la phase aqueuse pour se déposer dans les sédiments. Une fois emprisonné, il présente une faible mobilité.

On ne sait pas si il y est fixé durablement ou si il est subséquemment libéré et dispersé [5].

## **B) Comportement dans les sols et eaux :**

### **a) Dans les sols et eaux souterraines**

Les données concernant la distribution et la mobilité du béryllium dans les sols sont limitées [6].

Son comportement y est peu connu. Pendant longtemps on l'a comparé à celui de l'aluminium. En effet, les données éparses suggèrent que l'exportation du béryllium dissout serait généralement dans la même proportion que le ration Be/Al dans le substratum rocheux [6].

Cependant, de récentes études tendent à prouver la relativité de cette hypothèse [5].

Le béryllium du fait de sa forte adhésion aux particules du sol peut y rester des milliers d'années sans migrer jusqu'à l'eau souterraine.

Il peut tout de même pénétrer dans le sol et atteindre l'eau souterraine [7].

De nombreuses études ont mis en évidence de plus fortes concentrations en béryllium dans des bassins drainant des rivières et dominées par le granit en milieu acide.

A l'inverse, les plus basses concentrations sont observées dans des terrains ferromagnésiens et carbonatés (où le pH est plus fort) [6].

### **b) Dans les eaux de surface**

Le Béryllium est hautement mobile dans les eaux de rivière continentale acides et richement organiques.

A l'inverse, les eaux alcalines possèdent des sédiments fortement chargés en béryllium.

Deux différentes études donnent les  $K_d^{Be}$  suivant pour des eaux de rivière : 4, 20 à 5,30 et 4,8 à 5,97. Le facteur est plus grands dans les eaux de lacs: 5,30 à 5,95. Le béryllium y est donc plus adsorbé sur les sédiments [6].

## **1.6 Méthodes analytiques de détection et de dosage**

Les méthodes analytiques de détection et de mesure du béryllium sont nombreuses. Et ceci principalement car le béryllium est ubiquitaire et qu'on le retrouve ainsi dans une multitude de matrices qui demande chacune un traitement spécifique.

Deux grands types de matériels seront distingués : Les matériels biologiques dont le but est la détection du béryllium en vue de la mise en évidence voir même de la quantification d'une dose interne suivant une exposition, et les matériels environnementaux (eau, sol, air, végétaux, ...), afin de quantifier l'exposition des personnes au béryllium [7].

### **1.6.1 Matériel biologique**

Bien que les quantités de Béryllium dans les urines soient indicatives d'un niveau d'exposition courant, elles ne le sont pas pour l'analyse quantitative de l'exposition.

Dans le sang, le sérum, le plasma, la teneur est quant à elle prédictive de l'intensité d'une exposition courante à certains composés du béryllium.

Les méthodes habituellement employées pour la quantification des métaux sont la **Spectrométrie par Absorption Atomique (AAS)** et la **Spectrométrie par Emission Atomique (AES)**.

Cependant dans le cas particulier du dosage du béryllium, ces méthodes montrent certaines limites. Elles souffrent en effet d'un manque de sensibilité principalement causée par les interférences spectrales d'autres métaux.

C'est pourquoi, leur sont préférées des méthodes améliorées :

- La **Spectrométrie par Absorption Atomique** de four de graphite (**Graphite Furnace** (ou electrothermal) **AAS**) avec une correction (lampe deutérium ou effet Zeeman).

- La Spectrométrie d'émission atomique en plasma induit d'argon (**ICP- AES**). Cette technique analytique consiste à mesurer les raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma.

D'autres méthodes plus spécifiques à certaines matrices existent également :

- C'est le cas de la **Chromatographie en phase gazeuse** qui permet la mesure du béryllium dans le sang.
- La **spectrométrie de masse en plasma induit d'argon (ICP-MS)** qui a été utilisée pour des mesures de béryllium dans le sérum du cordon ombilical, le colostrum et le sérum maternel.
- Les Laser Ion Mass Analysis (**LIMA**) permettent via l'utilisation d'un rayon laser qui ionise les éléments dans une petite section de tissu de mesurer le béryllium non plus dans les fluides corporels, mais dans les tissus. Les éléments sont détectés par un analyseur à temps de vol (time-of-flight mass spectrometry).

Il existe des standard étalons pour déterminer la précision des méthodes utilisées : SMR (Standard Reference Materials). Ainsi, le National Institute of Standards and Technology dispose d'un SMR à 2,670 [6].

### **1.6.2 Matériel environnemental**

#### **Les milieux investigués :**

Les matériels environnementaux sont divers. Le béryllium a été recherché dans l'air (atmosphère urbain, rural, mais aussi professionnel), le sol, les sédiments, l'eau douce,

de mer, saumâtre, les végétaux de tout type, ainsi que dans des aliments. Au sein de ces matrices il est plus ou moins combiné avec d'autres éléments. C'est pourquoi, les étapes d'échantillonnage sont excessivement importantes et souvent normalisées. De plus, ces échantillons nécessitent des prétraitements afin d'isoler la fraction contenant le béryllium [7].

### **Quelques précautions d'échantillonnage et de prétraitement :**

Les prélèvements d'air sont généralement réalisés à l'aide d'échantillonneurs de grand volume munis de fibres de cellulose de faible cendre, des esters de cellulose ou des filtres de laine de verre. La collecte de l'eau quant à elle est réalisée dans une urne de borosilicate ou dans des contenants en plastique. L'échantillon est ajusté à pH 5 ou inférieur à 5 pour empêcher toutes les pertes dues à l'adsorption à la surface du contenant.

Cette étape d'échantillonnage est souvent suivie d'une étape de digestion des matériaux organiques (y compris des filtres) à l'acide nitrique ou sulfurique afin de libérer le béryllium de sa matrice. Suite à quoi, le béryllium sera séparé du reste du digestat puis concentré soit par précipitation soit par chélation ou complexation qui peut éventuellement se réaliser sur résine échangeuse d'ion.

### **Les méthodes utilisées :**

Elles sont nombreuses. En voici quelques unes :

- **L'AAS** qui nécessite un prétraitement pour retirer les interférences et augmenter ainsi la sensibilité. Car à hautes concentrations l'aluminium et le silicone peuvent interférer avec l'AAS. Il faut alors chélater et extraire à l'aide de solvants organiques. (ATSDR (analytical methods))
- **La chromatographie en phase gazeuse**, suivi d'un détecteur d'électrons ou d'un spectro de masse. Le béryllium est alors le plus souvent chélaté avec du trifluoro acétylacétone pour le rendre volatil. La limite de détection est de 0,49 à 0,6 mg de Be/m<sup>3</sup> dans air [7].
- **Le Laser spark Spectroscopy** pour déterminer des quantités traces de Béryllium dans de l'air collecté sur des filtres. (ATSDR (analytical methods))
- **La chromatographie liquide** équipée d'un détecteur conductimètre suite à la complexation du béryllium à de l'iminodiacétate (IDA). Une autre variante présente la détection en utilisant l'UV à 590 nm après ajout d'une étape de réaction avec du chromeazurol S (CAS) à la sortie de l'élution de la colonne. La limite de détection est alors de 3µg/L pour une injection de 250µL [5].

○ **Le HPLC en phase inverse**. Le Béryllium en solution aqueuse est chélaté par un azo dye (1-(2,4-dihydroxy-1-phenylazo)-8-hydroxy-3,6-naphthalenedisulfonae) avant passage sur la colonne [5].

○ **L'ICP-AES**. Cette technique est principalement utilisée pour le dosage du béryllium en milieux aqueux. Cette technique allie une bonne spécificité et une bonne sensibilité. L'utilisation en amont d'une résine échangeuse d'ions chélatante (grains d'Ostorb Salicyl de taille de 0,1-0,25mm) permet d'obtenir une meilleure limite de détection de :0,01µg/L [5].

○ **Détection colorimétrique et fluorimétrique**. La limite de détection est de : 0,02 ng. Elle est coûteuse en temps et en place. Elle est principalement utilisée pour la détection dans les eaux naturelles, les surfaces de travail de laboratoire, ou des minerais qui contiennent potentiellement du béryllium. Le morin (2',3,4',5,7-pentahydroxyflavone) comme composé fluorométrique a été très utilisé. D'autres composés fluorochromes sont également rencontrés : acide chromotrope, Schiff bases, eriochrome rouge B, ... [5].

#### **Les méthodes standardisées par l'EPA d'échantillonnage et d'analyse :**

Ces méthodes de dosage dans différents média sont disponibles pour la plupart des systèmes environnementaux d'intérêt.

Le Tableau 4 reprend l'ensemble de ces techniques.

Méthode	Type de méthode	Forme du Béryllium	Matrices	? et particularités	Limite de détection
Méthode 200.7	Technique ICP	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Dissous,</li> <li>➤ En suspension</li> <li>➤ Elément total</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Eau de boisson</li> <li>➤ Eau de surface</li> <li>➤ Eau d'effluent</li> </ul>	313,042 nm	0,3µg/L
Méthode 6010	Technique ICP	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Dissous,</li> <li>➤ En suspension</li> <li>➤ Elément total</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Eau de boisson</li> <li>➤ Eau de surface</li> <li>➤ Eau d'effluent</li> <li>➤ Eaux souterraines</li> <li>➤ Terre</li> <li>➤ Boues</li> <li>➤ Sédiments</li> <li>➤ Déchets solides</li> </ul>	313,042 nm	0,3µg/L
Méthode 7090	Absorption atomique	Non Spécifiée	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Eaux de boisson</li> <li>➤ Eau de surface</li> </ul>	Hollow Cathode	Non spécifiée

			<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Eau salée</li> <li>➤ Eau d'effluent</li> </ul>	lamp à 234,9nm	
Méthode 7091	Absorption atomique	Non Spécifiée	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Déchets</li> <li>➤ Terre</li> <li>➤ Eau souterraine</li> </ul>	GF <sup>(1)</sup> et HC <sup>(2)</sup> ou EDL <sup>(3)</sup>	0,2µg/L

<sup>(1)</sup> Graphite Furnace

<sup>(2)</sup> Hollow Cathode

<sup>(3)</sup> Eletrodeless Discharge Lamp

? : longueur d'onde

**Tableau 4 : méthodes d'échantillonnage et d'analyse du béryllium validées par l'EPA**

### Approches en temps reel:

Les approches en temps réel de mesure du béryllium se développent également.

Elles utilisent les technologie de Field portable laser-induced breakdown spectroscopy (**LIBS**) pour mesurer le béryllium dans les sols et l'air. C'est une technique non invasive basée sur la spectroscopie d'émission atomique qui utilise un rayon laser pulsé de haute puissance produisant des dépressions optiques des espèces pour la détermination de la composition élémentaire (car utilisé pour analyser les métaux).

Les limites de détection sont pour les sols de l'ordre de 2 mg/Kg et pour l'air, de 10 µg/m<sup>3</sup>. Dans l'air, il est largement utilisé pour mesurer des expositions professionnelles.

Une autre méthode en temps réel, est utilisée pour la mesure du béryllium dans les liquides et l'air. Il s'agit de l'utilisation d'instruments portables se basant sur la technique de génération de micro-ondes induites par plasma (**microwave-induced plasma source**). La longueur d'onde d'observation du béryllium est de 313,1 nm. Et les limites de détection, 0,009 ng/mL dans les liquides et 0,21 µg/m<sup>3</sup> dans l'air [5].

Il existe également des SMR différents selon le type de matrice (sols, feuilles, eau, medium filtrant, etc). Différents organismes en proposent comme le CCRMP (Canada Certified Reference National Project) ou le National Institute of Standards and Technology [5].

## 1.7 Teneurs en béryllium dans les sols, l'air, les eaux et les plantes

### 1.7.1 Dans les sols

#### A) Dans le monde

Géographiquement, le béryllium est largement distribué dans les sols.

Dans des sols agricoles du Nord-Est des USA, probablement non contaminés par origine anthropique, des concentrations de béryllium allant de moins de 1 mg/Kg à 7 mg/Kg ont été mesurées. Les concentrations moyennes aux USA sont estimées entre 2,8 et 5 mg/Kg (CICA). A l'échelle de la planète, une autre source donne une teneur moyenne d'environ 6 mg/Kg (vesly and al).

Au Japon, la teneur moyenne reste dans ses valeurs : elle est estimée à 1,23 mg/kg.

Il existe cependant des zones où de grands dépôts de minéraux de béryllium sont à l'origine d'une concentration pouvant atteindre une moyenne de 60 mg/Kg, avec des pics jusqu'à 300 mg/kg (CICA).

De plus, les teneurs en béryllium du sol peuvent être prédites en fonction de la nature de la roche-mère. Ainsi, distingue-t-on des gammes de concentration différentes qui figurent au Tableau 5 :

Typiquement, les concentrations moyennes sont estimées entre 2,8 et 5 mg/Kg aux USA [4]. Une autre source donne une teneur moyenne à l'échelle de la planète d'environ 6 mg/Kg [6].

Type de roche-mère	Teneurs en béryllium en mg/Kg
Roches granitiques	[2,5 ; 5]
Shales	[2 ; 5]
Grès et calcaires	Moins de 0,2 à 4
Roches pélitiques (sédiments fins argileux) métamorphiques	[0,5 ;8]

**Tableau 5: teneur en béryllium des différents types de roche-mère [6]**

Enfin, la richesse du substratum influence directement la teneur moyenne qui est de 1,23 mg/Kg.

Il existe cependant des zones où de grands dépôts de minéraux de béryllium sont à l'origine d'une concentration pouvant atteindre 300 mg/Kg et une moyenne de 60 mg/Kg [4].



Les teneurs en béryllium du sol sont fonction de sa nature. Ainsi, distingue-t-on des gammes de concentration différentes en fonction du type de sol. Ces gammes figurent au Tableau 6 [6].

Type de sol	Teneurs en béryllium en mg/Kg
Roches granitiques	[2,5 ; 5]
Shales	[2 ; 5]
Grès et calcaires	Moins de 0,2 à 4
Roches pélitiques (sédiments fins argileux) métamorphiques	[0,5 ;8]

**Tableau 6: teneur en béryllium des différents types de sol**

De même le substratum sur lequel repose le sol est déterminant quant à sa teneur en béryllium. Ainsi, un sol reposant sur un granite riche en béryllium (15 mg/Kg) recelait 3,8 à 7,3 mg de béryllium/Kg. Alors qu'un autre sol reposant sur un substratum calcaire plus pauvre (0,38 mg/Kg) recelait seulement : 0,38 à 5 mg/Kg [6].

## **B) En France**

Une campagne d'analyse des sols réalisée par le BRGM (Bureau de Recherche en Géologie Minière) comprenait entre autre la mesure des teneurs en béryllium.

Ce sont les parties les plus superficielles des sols qui ont été échantillonnées. Les prélèvements ont été réalisés juste sous la litière de feuilles ou sous les racines des plantes herbacées. Ils n'ont donc pas été fait en fonction de tel ou tel horizon pédologique particulier.

La technique de dosage utilisée est la spectrométrie à plasma diffusif (DCP) après une mise en solution acide, à savoir un mélange perchlorique, chlorhydrique et fluorhydrique. Cette attaque laisse un résidu, elle n'est donc pas totale. Il s'agit cependant de béryllium lié aux silicates non remobilisables.

On prendra comme hypothèse qu'aucune activité anthropique n'est à l'origine des teneurs dosées, mais qu'il s'agit uniquement bien des teneurs naturelles des sols.

Ainsi, des anomalies positives ont été rencontrées dans certaines régions comme la Franche-Comté, l'Alsace, l'Auvergne, la Bourgogne, la Corse, le Languedoc-roussillon, le Limousin, la région Rhône-Alpes...(mais toutes les régions n'ont pas été recensées dans la base du BRGM).

Le Tableau 7 reprend quelques une de ces teneurs anormales :

Région, commune, département	Teneur (en mg/Kg de MS)
Bourgogne	
Marigny L'Eglise (Nièvre)	56
Etang Sur Arroux (Saône et Loire)	45
Corse	
Calenzana (Corse du Sud)	93
Limousin	
Meymac (Corrèze)	54
Rhône-Alpes	
Peaugres (Ardèche)	74

**Tableau 7: Exemples de communes de France présentant des anomalies positives en béryllium**

Géologiquement, ces données font plutôt partie des grands ensembles hercyniens du socle.

Un examen plus attentif de quelques uns de ces terrains géologiques sur des cartes au 1/50000 a conduit aux constatations suivantes :

Région de :	Types de terrains géologiques
Calenzana (Haute Corse) (Carte géologique de Calvi BRGM n°1105)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☞ Monzogranite porphyroïde à biotite et amphibole de St Ambrogio (granitoïde magnésio-potassique très différencié)</li> <li>☞ Présence de ring dyke alcalins (filons)</li> </ul>
Meymac (Corrèze) (Carte géologique de Meymac BRGM n°758)	<p>Granite porphyroïde riche en pegmatite, aplitite à tourmaline, grenat, cordiérite</p> <p><i>NB : Du Béryl a été rencontré dans des zones aplitiques</i></p>
Etang Sur Arroux (Saône et Loire) (Carte géologique d'Autun BRGM n°551)	<ul style="list-style-type: none"> <li>☞ Granite et granodiorite Namuro Westphalien</li> <li>☞ Granite à 2 micas</li> </ul> <p>Ces granites sont de type calco-alcalin et porphyroïdes à biotite, amphibole, muscovite, plagioclase, feldspath potassique, aplatite, sphène, zircon et</p>

	cordiérites <i>NB : Des béryls en gros cristaux ont été rencontré dans des filons quartzo pegmatiques et des leuco granites (notamment sur la commune d'Etang sur Arroux</i>
Marigny L'Eglise (Nièvre) (Carte géologique de Corbigny BRGM n°498)	Granite porphyroïde à 2 micas et cordiérite ou à 2 micas ou à biotite seul
Peaugres (Ardèche) (Carte géologique de Serrières BRGM n°770)	Granite à muscovite migmatite (différenciation des granitoïdes)

**Tableau 8 : explication géologiques de certaines des anomalies positives en béryllium observées en France**

Ces constatations viennent confirmer les fortes présomptions de présence de minéraux de béryllium dans les terrains granitiques soumis à des remontés éruptives ; propices aux phénomènes de métasomatoses.

L'utilisation des données du BRGM, pour des régions de grands bassins sédimentaires français n'a pas permis de repérer des valeurs fortes en béryllium dans ces terrains. C'est le cas par exemple pour les départements suivants : la Manche, la Meurthe et Moselle, la Moselle et l'Orne où les teneurs n'excèdent pas 7 mg/Kg.

Les bassins sédimentaires où furent trouvés des teneurs significatives en béryllium correspondent à des terrains où le granite est présent ponctuellement de manière intrusive. Ainsi, la commune de St Lyphard en Loire Atlantique par exemple présente une teneur maximale de 17 mg/Kg.

Ces résultats sont très logiques. Les cas de métasomatose en terrains sédimentaires restent relativement confidentiels, les conditions d'un tel phénomène étant extrêmement particulières.

Ces informations sont donc très utiles pour permettre une identification rapide des zones géographiques susceptibles de présenter une anomalie positive naturelle en béryllium : il s'agit des zones granitiques.

### 1.7.2 Dans l'eau et les sédiments

Les concentrations de béryllium sont généralement plus importantes dans les eaux souterraines que dans les eaux de surface (cf annexe 2), elles même plus importantes que dans les eaux estuariennes. Les masses d'eau océaniques sont les moins chargées. Le contenu des eaux océaniques est en effet environ 3 fois moins important que celui des eaux de rivière.

A titre indicatif, des teneurs de l'ordre  $10^{-4}$  à  $10^{-1}$  µg/L ont été dosées dans l'Océan Pacifique, alors que le Delaware et l'Hudson river présentant des concentrations de l'ordre du dixième de µg/L.

Le béryllium s'adsorbe sur les matières en suspension (MES) et les sédiments, d'abord sur l'argile, puis il forme des complexes insolubles qui précipitent.

Ainsi, les sédiments argileux océaniques près des côtes contiennent en général plus de 9 µg/Kg de béryllium, alors que les boues des lacs salés en contiennent moins de 1 µg/Kg.

Il est à noter que des concentrations moyennes de 1,29 mg/Kg de béryllium ont été retrouvées dans des sédiments marins japonais [4].

Les concentrations retrouvées dans les huîtres et les palourdes sont similaires à celle retrouvées dans les sédiments de surface [4].

Types d'eau	Concentrations
Eaux de surface	Maximum rencontré: 1 µg/L Concentrations typiques : 10 ng/L
Eaux souterraines en Allemagne	Moyenne : 8 ng/L
Eau d'estuaire	Environ : 1 ng/L
Eaux de mer	Intervalle rencontré : [0,04 ; 2 ng/L] Intervalle typique : [0,05 ; 0,3] ng/L

**Tableau 9 : concentration en béryllium de différents types d'eau, [4] et [6]**

Il n'existe aucune prescription particulière quant à la limite de béryllium dans les eaux brutes de surfaces destinées à la potabilisation.

C'est cette absence de limite de qualité qui explique la grande pauvreté des valeurs françaises. Puisque rarement recherché, le béryllium est rarement trouvé. Cependant le développement de méthodes analytiques de type ICP mass (cf plus loin) permet aujourd'hui la recherche de «package» de métaux où figure le béryllium. Dans les années à venir des données plus nombreuses seront certainement disponibles.

### 1.7.3 Dans l'air

#### A) Les teneurs :

Aux USA, la concentration ambiante moyenne dans l'air est de  $0,00003\mu\text{g}/\text{m}^3$ , alors que la moyenne dans les villes est de  $0,0002\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Le Tableau 10 regroupe des teneurs atmosphériques en béryllium retrouvées dans la littérature.

Lieux	Concentrations
Atmosphères de sites ruraux aux USA	$[0,03-0,06]\text{ng}/\text{m}^3$
Atmosphères de sites périurbains aux USA	$[0,04-0,07]\text{ng}/\text{m}^3$
Atmosphères de sites industriels urbains aux USA (Dayton, Ohio)	$[0,1-0,2]\text{ng}/\text{m}^3$
Atmosphère de ville japonaise	Moyenne de $0,042\text{ng}/\text{m}^3$ avec un maximum de $0,222\text{ng}/\text{m}^3$
Atmosphère de ville allemande	$0,06-0,33\text{ng}/\text{m}^3$
Atmosphères de sites de traitement du béryllium aux USA	$15,5\text{ng}/\text{m}^3$ en moyenne avec un maximum de $82,7\text{ng}/\text{m}^3$ en Pennsylvanie

**Tableau 10 : concentration en béryllium dans l'atmosphère de plusieurs régions mondiales, [4]**

Les plus fortes concentrations reportées proviennent des voisinages d'usine de transformation du béryllium. Ainsi, en 1959, décelait-on une moyenne de  $15,5\text{ng}/\text{m}^3$  aux alentours d'une fabrique de transformation de béryllium et un maximum constaté de  $82,7\text{ng}/\text{m}^3$ .

En 1985, à 400 m d'une usine d'extraction et de transformation du béryllium était retrouvé en URSS  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ . A 1000 m, les teneurs n'étaient plus que de l'ordre de 10 à  $100\text{ng}/\text{m}^3$ .

Des teneurs élevées sont également observables près d'usines de production d'énergie par combustion de charbon. En ex-Tchécoslovaquie, des concentrations moyennes de  $8,4\text{ng}/\text{m}^3$  ( $[3,9 ; 16,8\text{ng}/\text{m}^3]$ ) étaient retrouvées aux voisinages d'une telle usine.

L'utilisation d'un modèle de transport atmosphérique dans les environs d'une usine de fabrication d'armes nucléaires (à Rocky Flats) a permis l'estimation des émissions passées de béryllium. Pour la période 1958-1989, le percentile 95 se situait à  $6,8.10^{-2}\text{ng}/\text{m}^3$ . Le percentile 50 était quant à lui de  $1,3.10^{-6}$  en 1986 et à  $7,3.10^{-4}\text{ng}/\text{m}^3$  en 1968.

Les industries de transformation de béryllium semblent donc les plus émettrices.  
 Aux USA, dans le domaine des armes nucléaires, les émissions ont largement été réduites [4].

### B) Les formes émises :

Les formes sous lesquelles le béryllium est émis, sont fonction de l'industrie.  
 Le Tableau 11 récapitule ces formes selon les industries. Ce tableau n'est pas exhaustif quant aux activités pouvant émettre du béryllium.

Activités	Formes émises
Traitement des minerais	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Be</li> <li>➤ Poussières de minerais</li> <li>➤ Be (OH)<sub>2</sub></li> <li>➤ BeO</li> <li>➤ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub></li> <li>➤ BeF<sub>2</sub></li> </ul>
Usines de céramiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Be</li> <li>➤ BeO</li> </ul>
Process thermiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ BeO</li> <li>➤ sulfates de béryllium et des nitrates de Be (suite à la réaction d'oxydes d'azote et de sulfures avec le BeO)</li> </ul>

**Tableau 11: Différentes formes émises de béryllium en fonction des activités [11]**

#### 1.7.4 Dans les plantes et les aliments

Le coefficient de transfert plante/sol est de **0,01 à 0,1**.

Ce coefficient sera fonction :

- De l'espèce de plante.

Quelques végétaux accumulent le béryllium (l'hickory, le bouleau, le mélèze).

- Des propriétés du sol.

Dans les sols fortement basiques, le béryllium est moins phytotoxique car il est précipité en sel de phosphate et est donc moins disponible pour les plantes.

Le béryllium est peu transloqué depuis la racine. Mais des dépôts atmosphériques peuvent venir souiller les parties hautes des plantes [4].

Des analyses à travers le monde ont été réalisées sur différents légumes, fruits et jus de fruits.

La concentration moyenne en béryllium retrouvée dans 38 aliments est de 22,5 µg/Kg. Les concentrations vont de moins de 0,1 à 2200 µg/Kg de poids frais.

Les concentrations les plus fortes sont rencontrées chez le haricot blanc (2200 µg/Kg), les biscottes (112), le petit pois (109), le persil (77), la poire (65).

La concentration moyenne dans les fruits et jus de fruit est de 13,0 µg/L et les concentrations vont du non détectable à 74,9 µg/L.

Aucun phénomène de biomagnification le long de la chaîne alimentaire n'a été mis en évidence. Aucune preuve n'a non plus été avancée au sujet de la bioconcentration dans les organismes marins ; même dans les mollusques qui se nourrissent de la vase [4].

## **2. EVALUATION DES RISQUES**

### **2.1 Identification des dangers**

#### **2.1.1 Identification des différents composés**

Seule la toxicité du béryllium et de ses composés inorganiques (dont la liste figure au point 1.4.1) a été étudiée. Ce groupe porte le numéro CAS 7440-41-7.

Le béryllium organique n'a jamais fait l'objet de recherches toxicologiques.

C'est pourquoi, seuls les composés inorganiques seront choisis comme danger.

#### **2.1.2 Toxicodynamique du béryllium**

##### **A) Absorption**

###### ***a) Voie d'entrée cutanée [12]***

Le béryllium est très peu absorbé par la peau : en effet, soit le béryllium se lie à des constituants épidermiques (comme des acides nucléiques ou de la phosphatase alcaline) ou bien il se transforme en composé insoluble. Seules des traces auraient été observés passant au travers de la peau de rats soumis à une solution aqueuse de chlorite de béryllium. (OMS, 2001).

###### ***b) Voie d'entrée digestive [12]***

La majeure partie du béryllium ingérée passe à travers le système digestif et est éliminée par les fèces de façon naturelle. On considère que moins d'un pourcent est absorbé et stocké par cette voie d'exposition. (OMS, 2001).

###### ***c) Voie d'entrée respiratoire [4] [12] [13] [14]***

Le béryllium atmosphérique est présent principalement sous forme de matière particulaire, le reste étant sous forme gazeuse.

Les phénomènes principaux à prendre en compte dans l'inhalation du béryllium sont la déposition de ce métal sur les alvéoles pulmonaires qui dépendent à la fois de la dose initiale, de la taille et de la solubilité des particules de béryllium mises en jeu.

En général, les particules de diamètre supérieur à 30µm n'atteignent pas les voies respiratoires, et si elles y arrivent, elles se déposent dans le nez et seront éliminées par l'action de se moucher.



Les particules de 1 à 30  $\mu\text{m}$  se déposent dans le rhino-pharynx, elles subissent une absorption au travers de muqueuses ou sont véhiculés avec le mucus qui est le plus souvent déglutit au niveau du carrefour aéro-digestif.

Enfin, les plus petites particules (0.01 à 1  $\mu\text{m}$ ) atteignent les parties les plus profondes de l'arbre respiratoire (bronches, bronchioles et alvéoles). Les particules solubles seront absorbées au travers de la muqueuse, les moins solubles seront phagocytées par les macrophages et pourront être absorbées par la muqueuse ou bien remonteront l'arbre respiratoire par le mucus. (Faucon, 2004).

L'absorption du béryllium proprement dite a lieu suite à son absorption par les mécanismes de nettoyage aux niveaux des alvéoles pulmonaires. Par conséquent, seules les particules inférieures à 1 $\mu\text{m}$  sont concernées.

L'expérimentation animale montre qu'une fois inhalées, les particules de béryllium (insolubles) ne sont que lentement éliminées des poumons, de sorte que le métal peut y subsister de nombreuses années après l'exposition.

L'élimination pulmonaire des composés solubles ou modérément solubles du béryllium après inhalation ou instillation intratrachéenne s'effectue en deux phases :

- une phase rapide de quelques jours ou semaines
- une seconde phase plus lente qui peut durer de quelques semaines à quelques mois pour les composés solubles, à quelques mois pour les composés modérément solubles [4].

## **B) Distribution [12] [14] [15]**

Le béryllium une fois absorbé au niveau des poumons est distribué via différents systèmes :

- le système lymphatique trachéo-bronchique qui le distribue à travers l'ensemble du corps,
- Après stockage sur certaines protéines, le béryllium est transporté dans tout l'organisme par le système sanguin.

A court terme, le béryllium se retrouve principalement dans le foie.

A long terme, il sera présent dans les ganglions lymphatiques et les os (SAVARY, 2003).

On peut aussi en trouver des traces dans les organes digestifs suivants : l'estomac, les intestins, le foie, la rate, le rein...

La distribution des composés solubles est plus aisée que celle des composés insolubles.

Il a été montré expérimentalement que le béryllium passait la frontière placentaire chez le rat et la souris. (OMS, 2001)

SUTTON (2002) a modélisé la forme chimique prise par le béryllium dans les fluides biologiques. Ces travaux montrent une tendance du béryllium à précipiter en dehors des cellules principalement sous forme d'hydroxydes de béryllium.

En fonction de la nature du fluide, la stabilité des composés du béryllium sera plus ou moins grande: dans la salive ou l'urine, le béryllium est complexé sous forme d'hydroxy fluoride de béryllium stable.

Les solubilités du béryllium dans les différents fluides sont influencées par de nombreux facteurs: l'âge, la maladie, les médicaments prescrits, l'environnement...mais aussi par des facteurs plus biologiques comme le pH, les concentrations en sodium, potassium, phosphate...

### **C) Métabolisme [14]**

Selon Savary, la biotransformation du béryllium et de ses composés n'existe pas. (SAVARY, 2003). Cependant, l'OMS décrit des mécanismes de transformation des sels de béryllium solubles en sel moins solubles au niveau des poumons. (OMS, 2001)

### **D) Excrétion [12]**

Le béryllium absorbé est éliminé principalement dans les urines, tandis que l'excrétion dans les fèces reste la voie majeure d'élimination du béryllium non absorbé au niveau de l'intestin (travaux réalisés sur des animaux (rats, souris, chiens et singes) avec du béryllium radioactif).

Il a été montré que l'excrétion urinaire du béryllium était corrélée avec le degré d'exposition.

On estime à 450 jours la demi-vie du béryllium dans le squelette humain. (OMS, 2001).

## **2.1.3 Effets du béryllium sur la santé**

### **A) Par voie cutanée et oculaire [12]**

L'exposition chez les hommes à des composés de béryllium entraîne des irritations de la peau et des yeux. (Dermatose associée occasionnellement à des conjonctivites).

Un contact direct avec des composés solubles du béryllium (autre que le métal ou les oxydes) peut engendré des lésions épidermiques chez certains sujets sensibles, après une période de latence de une à deux semaines environ.

Des études animales ont montré la présence d'ulcères granuleux chroniques (OMS, 2001).

### **B) Par voie digestive [12]**

Il existe très peu de données sur la toxicité du béryllium par la voie orale. Chez des rats exposés par voie alimentaire à du carbonate de béryllium dans leurs rations alimentaires pendant  $\frac{3}{4}$  semaines, on a observé un rachitisme, pouvant s'expliquer par une diminution de l'absorption gastro-intestinale du phosphore consécutive à la formation dans l'intestin de phosphate de béryllium [4]. D'autres études menées chez les rats nourris avec du carbonate de béryllium confirment l'apparition de rachitisme des os et des dents chez les animaux exposés (OMS,2001).

### **C) Par inhalation**

Les principaux effets toxiques du béryllium sont les atteintes pulmonaires, mais on note également des lésions hépatiques et rénales. Les poumons restent cependant l'organe cible dans le cas d'une inhalation de béryllium.

Une pneumonie aiguë chimique ABD (Acute Beryllium Disease) a lieu après une exposition à de fortes doses au béryllium ou à ses composés.

Dans le cas d'une exposition à de faibles doses sur du long terme, des cas de béryllose, encore appelé CBD (Chronic Beryllium Disease) ont pu être constatés.

Ces deux maladies peuvent survenir suite à une exposition à la fois aux formes solubles et insolubles de béryllium.

#### **a) Maladies aiguë du béryllium : ABD [14] [16]**

L'intoxication aiguë touche principalement les voies respiratoires, se traduisant par une trachéo-bronchite aiguë ou une congestion pulmonaire chimique.

L'ABD est due principalement à la toxicité du béryllium lors d'une exposition directe et est létale dans 10% des cas. Cependant, la maladie aiguë est souvent complètement réversible et peut se guérir en quelques semaines. (Rosenberg, 2001).

L'intoxication aiguë reste malgré tout exceptionnelle. (SAVARY, 2003 ; ROSENBERG, 2001). Elle intervient à une exposition à de fortes concentrations. La réponse inflammatoire précoce est non spécifique et similaire à celle observée à d'autres irritants respiratoires majeurs.

Les altérations morphologiques et fonctionnelles observées au niveau cellulaire suggèrent une réaction inflammatoire selon les étapes suivantes :

- les particules phagocytées par les macrophages entraînent un dysfonctionnement de la fonction phagocytaire de ces macrophages : certains macrophages sont tués, d'autres lysés, d'autres seulement endommagés.

- si les macrophages ont été endommagés, ils déversent alors des enzymes lysosomiales et d'autres intermédiaires chimiques qui vont alors stimuler le recrutement d'autres macrophages et d'autres cellules immunitaires.
- Certains médiateurs libérés par les macrophages peuvent alors augmenter la perméabilité pulmonaire et entraîner un œdème pulmonaire.

## **b) Bériose : CBD (Chronic Beryllium Disease) [12] [16]**

- **Description de la maladie**

Elle est due à une exposition prolongée à des faibles teneurs, plus particulièrement contractée en la présence de composés insolubles.

Le béryllium entraîne une réponse immunitaire à médiation cellulaire dans les poumons. La phagocytose des particules de béryllium par les macrophages entraînerait la formation d'un antigène (de forme inconnue). Cet antigène est mis en présence des lymphocytes et d'autres macrophages. Ceci entraîne la formation d'une population de cellules T sensibilisées. Celles-ci, via la sécrétion de lymphokines et en réponse à une exposition à l'antigène béryllium, libéreraient un facteur d'inhibition de migration des macrophages (Rosenberg, 2001). Ceux-ci se concentreraient alors pour former un granulome au niveau des poumons (amas anormal de cellules). La libération de telles enzymes et la formation de granulomes endommagent l'architecture des poumons et donc leurs fonctionnements. C'est la taille de l'ion béryllium qui lui permet de passer les défenses immunitaires : il est tellement petit qu'il ne peut être reconnu comme un antigène directement. C'est uniquement s'il est présenté à une grosse molécule (comme une protéine de surface ou une sérine par exemple) qu'il peut être reconnu et éliminé.

L'hypothèse selon laquelle la bériose chronique serait une affection immuno-allergique est étayée par plusieurs faits. Les patients atteints :

- Ont été exposés de multiples fois au cours du temps pour que le processus pulmonaire ait le temps de se développer ;
- Ont des lymphocytes T pulmonaires et sanguins qui prolifèrent in vitro en présence de béryllium
- Chez l'animal, une réaction d'hypersensibilité a lieu en réponse à l'injection intradermique de sels de béryllium (ROSENBEG, 1993).

Le diagnostic de la bériose repose sur les critères suivants :

- exposition antérieure au béryllium,
- mise en évidence de granulome histopathologique ,

- test sanguin positif au béryllium ou BeLT (Beryllium Lymphocyte Transformation Test). On parle de test positif à la sensibilisation (OMS, 2001). LE principe de ce test sera décrit au point 3.2.2.C
- Cependant, comme on le verra après, tous les sujets présentant un test BeLT >0 ne déclenchent pas forcément une béryllose (travaux de Hennenberger en 2001 par exemple).

De plus, la béryllose est parfois accompagnée de manifestations cutanées et rénales. Les observations cliniques restent malgré tout le plus souvent une atteinte pulmonaire de type congestion, toux sèche inexplicée avec détérioration des fonctions pulmonaires, souffle court et spécialement avec l'activité mais également fatigue générale, perte de poids et d'appétit, fièvre, suées nocturnes.

La période de latence de cette infection est habituellement comprise entre 6 et 10 ans, rarement entre 20 et 30 ans, mais des études récentes ont mis en évidence des cas où elle est beaucoup plus courte : inférieure à 50 jours.

La béryllose survient principalement chez les gens présentant une susceptibilité génétique à cette substance : jusqu'à 40 % de la population pourrait être porteuse de l'allèle mis en cause. (voir plus loin RICHELDI,1997)

Selon les auteurs, un relativement faible pourcentage des personnes exposées développent la béryllose : 2 à 3 % seulement des personnes selon SAVARY, 2003 et de 1 à 5 % selon l'OMS, 2001.

Il n'a pas été possible de trouver de corrélation entre intensité de l'exposition et la sévérité des maladies observées. Il existe de plus un réel manque de données bibliographique sur la relation dose-réponse et de grandes variabilités dans les phénomènes de latence d'apparition de la maladie. Ces lacunes peuvent s'expliquer par les sensibilités immunologiques différentes des personnes exposées. La maladie peut se déclencher chez des personnes exposées à 2 µg/m<sup>3</sup>.

Il est à noter que la méconnaissance très fréquente de l'exposition au béryllium fait que, dans de nombreux cas, le diagnostic n'est pas porté. La fréquence de la béryllose pulmonaire chronique, affection considérée comme rare, est donc certainement sous évaluée. (Rosenberg, 2001).

- **Données épidémiologiques**

o Etude cas-témoins de la prévalence de la béryllose chez des travailleurs exposés [17]

KELLEHER, 2001 a mené une étude cas-témoins en regroupant chez ses « cas » à la fois les malades de la béryllose et les individus positifs au test de sensibilisation (Test BeLT).

Il a séparé les travailleurs machinistes exposés à 2.9 µg/m<sup>3</sup> et les non machinistes exposés à 1.2 µg/m<sup>3</sup>. Le premier groupe était considéré comme exposé et le deuxième comme non exposé.

Les résultats de l'étude sont présentés dans le Tableau 12 :

	Non machinistes= non exposés	Machinistes = exposés	total
Non malades	68	138	206
Malades = atteints de béryllose ou test BeLT >0	2	18	20
total	70	156	226

**Tableau 12: résultat des travaux de Kelleher chez 226 travailleurs d'une usine utilisant du béryllium, 2001**

Odds Ratio :  $(68 \cdot 18) / (2 \cdot 138) = 4.4$ , intervalle de confiance à 95%: 1.1-17.5.

En conclusion, on observe un risque accru de développer une béryllose chez les travailleurs plus exposés au béryllium.

o Etude cas-témoins par paire de la béryllose chez des travailleurs exposés au béryllium [18]

VIET, 2000, s'est intéressée au rapport entre les cas de béryllose ou les test de BeLT positifs chez des travailleurs en fonction des niveaux d'exposition au béryllium. Son travail s'est basé sur des tests par paire : à chaque malade (béryllose ou test BeLT >0) est associé un témoin. Le témoin est choisi dans l'ensemble des employés de l'usine, ayant le même âge à trois près que le malade, le même rapport à la cigarette, le même sexe et la même origine ethnique mais n'étant pas malade pour la maladie considérée.

Ses mesures sur l'exposition dans cette étude sont présentées dans le Tableau 13 suivant :

Malades atteints de béryllose	Témoins associés (non malades)	Personnes dont le test BeLT >0	Témoins associés (BeLT<0)

Exposition moyenne en $\mu\text{g}\cdot\text{an}/\text{m}^3$	1.35	0.38	0.54	0.40
--	------	------	------	------

**Tableau 13: résultats des mesures de l'exposition des travailleurs de la centrale nucléaire de Rocky Flats dans l'étude cas-témoins par paire de Viet , 2000.**

Les conclusions de l'étude ont montré que deux facteurs sont associés significativement avec les malades de béryllose par rapport à leurs témoins :

- L'exposition au béryllium (dans 80 % des cas, l'exposition des malades de béryllose est supérieure à celle des témoins, intervalle de confiance : [69 ; 91],  $p < 0.0001$ ),
- Le nombre d'année de travail à la centrale : différence entre les malades et les témoins = 4.6 ans, intervalle de confiance : [1.1 ; 8.1],  $p < 0.01$ ).

Cependant, aucune association significative n'a été trouvée entre les personnes dont le test BeLT est positif et leurs témoins associés BeLT négatif pour l'exposition au béryllium et le nombre d'année de travail.

La conclusion de cette étude est qu'une diminution de l'exposition moyenne des travailleurs entraînerait une diminution du nombre de malades de béryllose mais pas forcément du nombre de gens BeLT >0.

- Prédispositions génétiques à la béryllose [19]
- 

RICHELDI, 1997, a mené des travaux sur l'existence d'un gène de susceptibilité dans la prévalence de la béryllose chez les travailleurs exposés aux Etats-Unis. Un allèle du gène HLA-DP, qui code pour un glutamate, en position 69 sur la chaîne  $\beta 1$  de la HLA - DP a été identifié et fait l'objet de cette publication. La méthode de la PCR permet de repérer facilement ce gène et de classer les personnes en HLA-DPB1Glu-69 positif si l'allèle est présent et HLA-DPB1Glu-69 négatif si l'allèle est absent.

S'appuyant sur les travaux de HENNEBERGER, 2001, qui a montré chez une cohorte de travailleurs une association entre le niveau d'exposition élevé du métier exercé et la prévalence de la béryllose chez les travailleurs concernés, la prévalence de la béryllose dans l'étude de RICHELDI est de :

- 10.6% chez les machinistes exposés à  $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- 1.2 % chez les non machinistes exposés à  $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Cela suggère une relation dose-réponse entre l'exposition et le risque de la maladie. (loi probabiliste).

Les résultats de RICHELDI se résument dans le Tableau 14 suivant :

Marqueur génétique	Non machinistes = non exposés	Machinistes = exposés	total
HLA-DPB1Glu-69 négatif	0/55 (0%)	1/31 (3.2%)	1/86 (1.2%)
HLA-DPB1Glu-69 positif	1/25 (4.0%)	4/16 (25.0%)	5/41 (12.2%)
Total	1/80 (1.3%)	5/47 (10.6%)	6/127 (4.7%)

**Tableau 14 : prévalence de la beryllose chez une cohorte de 127 travailleurs en fonctions de l'exposition et de la présence du marqueur génétique HLA-DPB1Glu-69, RICHELDI, 1997.**

Ces travaux ont également pris en compte d'autres facteurs de confusion : l'âge, le sexe, l'origine ethnique, le degré d'éducation, le tabagisme occasionnel ou régulier. Mais aucune association significative n'a été trouvée avec les marqueurs génétiques.

On peut conclure de cette étude :

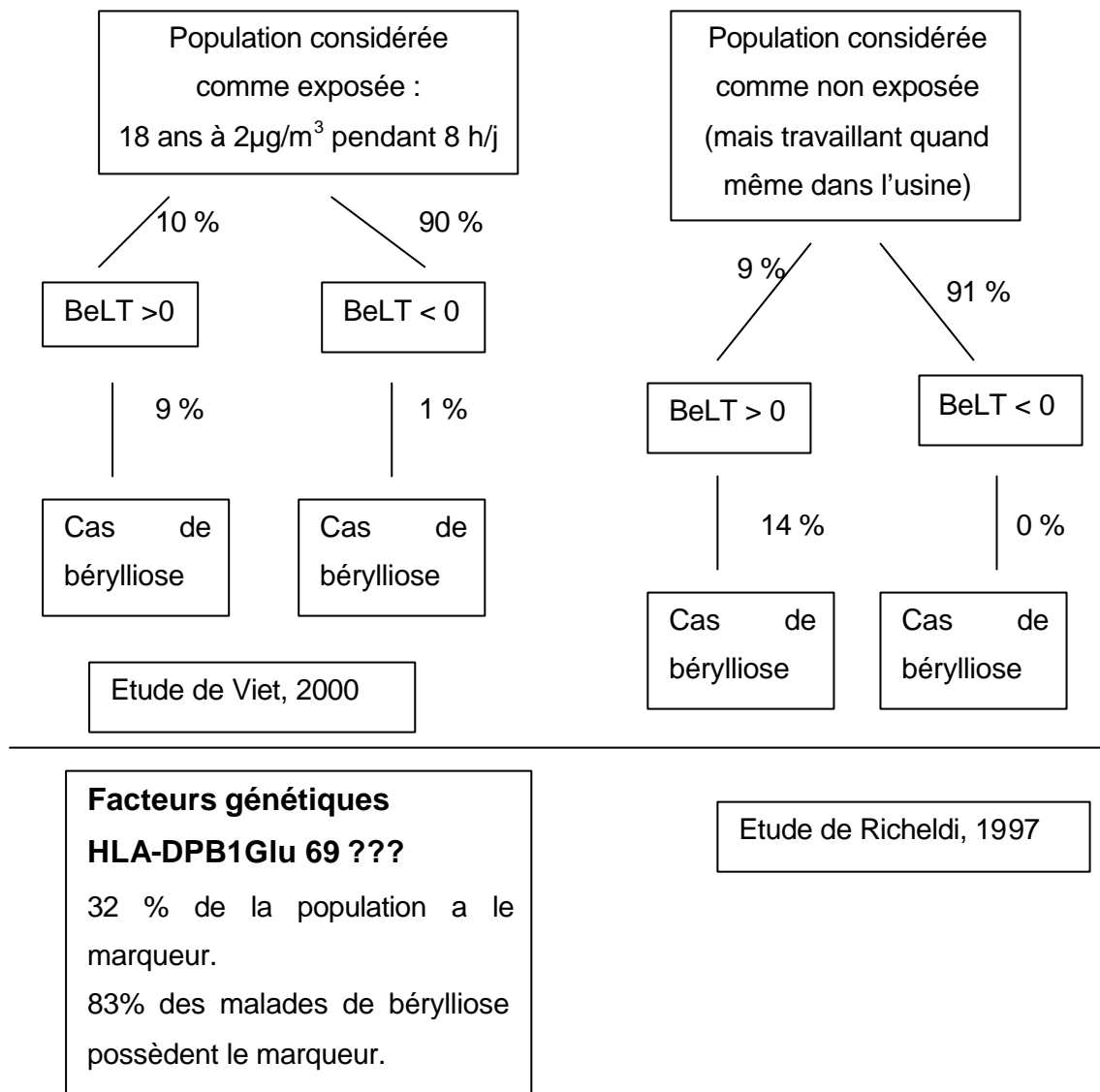
- La présence du marqueur se retrouve chez 41 des 127 travailleurs (32%) et chez 5/6=83% (p=0.01) des malades de la beryllose
- Parmi les travailleurs non exposés, aucun cas de beryllose n'a été trouvé chez les personnes HLA-DPB1Glu-69 négatif et un cas de beryllose parmi les 25 patients HLA-DPB1Glu-69 positifs.

Cela montre donc que la prédisposition génétique et l'exposition sont deux facteurs qui auraient des effets additifs ou multiplicatifs. De plus, il existe en fait deux catégories d'individus suivant leurs prédispositions génétiques. Ainsi, pour 86/127= 68% des travailleurs exposés à 0.9 µg/m<sup>3</sup>, le risque d'incidence de la maladie est de 3.2% mais ce risque grimpe à 25% (4/16) pour les personnes HLA-DPB1Glu-69 positifs.

#### Schémas bilan

La Figure 3 suivante synthétise les informations sur l'exposition et la prévalence de la beryllose dans la population :





**Figure 3 : Schémas récapitulatif des différentes données épidémiologiques de l'exposition et de la prévalence de la béryllose dans la population**

## 2.2 Détermination des VTR par l'ATSDR et l'US.EPA

### 2.2.1 Effets non cancérogènes par ingestion [12] [20]

- Etude de toxicité aiguë

Des études menées sur des animaux (rats, souris) ont montré que les composés du béryllium sont modérément toxiques. L'organe cible reste les intestins, puisque on y observe des composés de phosphate de béryllium entraînant la séquestration du phosphore.

Les DL50 obtenues vont de 18 à 200mg/Kg de poids corporel pour la plupart des composés du béryllium.

Vu la valeur importante de cette DL50, et ne disposant aucune autre information concernant la toxicité à court terme, nous ne sommes pas en mesure de donner une VTR à court terme.

- Etude de toxicité chronique

	ATSDR	U.S.EPA
Etude	Morgareidge et al., 1976	Morgareidge et al., 1976
Année de révision	2002	1998
Espèce étudiée	Chien	chien
Organe cible	Intestin grêle	Intestin grêle
Effet(s)	Rachitisme suite à la séquestration du phosphate par le béryllium	Rachitisme suite à la séquestration du phosphate par le béryllium
Valeur toxicologique (DMEQ) (mg/kg-j)	0,6	0,6
Facteur d'incertitude	300	300
Dose Journalière Admissible (mg/kg-j)	2E-3	2E-3

**Tableau 15: Effet non cancérigène par ingestion du béryllium (EPA, ATSDR)**

ATSDR et l'US EPA ont calculé, en se basant sur la même étude (Morgareidge, 1976), une valeur de VTR de 0.002mg / (kg\*j).

Les facteurs d'incertitudes appliqués ont été:

- 10 pour l'extrapolation inter-espèces,
- 10 pour les variations intra-espèces
- 3 pour le manque de données.

La confiance accordée à cette valeur est moyenne (US EPA, IRIS).

Il est à noter que l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) n'a édité aucune valeur guide du béryllium dans les eaux destinées à la consommation. Cette absence de limite se fonde sur la base de l'absence de données valables concernant la toxicité orale du béryllium ainsi que les faibles teneurs normalement rencontrés dans les eaux destinées à la consommation humaine.

## 2.2.2 Effets cancérigènes par ingestion

Aucune donnée n'est disponible.

### 2.2.3 Effets non cancérigènes par inhalation [12] [20]

- Etude de toxicité aiguë

#### Chez animaux

Effet court terme pneumonites aiguës, perte de poids, dyspnée, œdème pulmonaire, congestion, dégénération de cellules épithéliales, dégénérescence glomérulaires dans reins et autres organes tels que pancréas, thyroïde, la rate, .... Effet réversible

Animal : singes

DMEO : **184**µg/m<sup>3</sup> pour le fluorure et 198µg/m<sup>3</sup> pour le sulfate et 1132 µg/m<sup>3</sup> pour le sulfate anhydre.

#### Chez homme

Il a été montré que :

- pour tous les travailleurs exposés à une concentration supérieure à 1000 µm/m<sup>3</sup>, les symptômes de la maladie apparaissent (DMEO)
- la maladie n'apparaît jamais chez les travailleurs exposés à moins de **100 µm/m<sup>3</sup>**, (DSEO)
- la maladie pouvait apparaître pour les expositions aux concentrations intermédiaires (OMS, 2001).

La valeur de référence de l'AEC en milieu professionnelle est finalement **de 25µg/m<sup>3</sup>**. Cette valeur paraît donc correcte. Un facteur de sécurité de 4 a été appliqué par rapport à la DSEO de l'OMS.

- Etude de toxicité chronique

	U.S.EPA
Etude	Kreiss et al., 1996
Année de révision	1998
Espèce étudiée	humain
Organe cible	poumons
DMEO (mg/kg-j) (Dose Minimale d'Effet Observé )	0.0002
Facteur d'incertitude	10
DJA (mg/kg-j)	2E-5

**Tableau 16: Effet non cancérigène par inhalation du béryllium (US EPA, ATSDR).**

L'US EPA a évalué les effets non cancérigènes par inhalation. La concentration de référence RfC de l'US EPA est de 0.00002 mg / m<sup>3</sup> = 0.02 µg / m<sup>3</sup> d'air. La DMEO utilisée

est de 0.0002 mg/m<sup>3</sup> pour les effets sur les poumons. Le facteur de sécurité de 10 a été construit comme suit

- 1 pour les variations interhumaines,
- 1 pour ajuster la durée de l'exposition chronique de l'expérience de Kreiss, 1996 sur laquelle se fonde cette valeur,
- 3 pour la sensibilité au béryllium
- 3 pour le manque de données lors de l'étude épidémiologique.

La confiance sur cette valeur est moyenne. Cependant, ATSDR estime que le manque de donnée ne permet de calculer un MRL par inhalation (Minimal Risk Level) (US EPA, IRIS)

#### 2.2.4 Effets cancérigènes par inhalation [20]

	U.S.EPA
Etude	Wagoner et al., 1980
Année de révision	1998
Espèce étudiée	homme
Organe cible	poumon
ERU ( $\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	0.0024

**Tableau 17: Effet cancérigène par inhalation du béryllium (US EPA, ATSDR)**

L'US EPA a évalué les effets cancérigènes par inhalation. Le risque unitaire proposé par l'US EPA, est de 0.0024 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ . Le RSC (Risk Specific Concentration) calculé sur la valeur de  $1 \cdot 10^{-5}$  est de: 4.2E-6 mg/(kg\*j) L'ATSDR considère que le manque d'information ne permet pas ce calcul.

#### La classification CMR et par le CIRC du béryllium et de ses composés [20] [21]

Les substances Cancérigènes, Mutagènes, et toxiques pour la Reproduction (CMR) sont classées en fonction de leurs pouvoirs cancérigènes. Deux classifications coexistent : Dans cette classification, le béryllium, ses composés et les oxydes de béryllium à l'exception des silicates doubles d'aluminium, sont classés en 2<sup>ème</sup> catégorie. Il s'agit des « substances devant être assimilées à des substances cancérigènes pour l'homme. On dispose de suffisamment d'éléments pour justifier une forte présomption que l'exposition de l'homme à de telles substances peut provoquer un cancer » (INRS, 2002).

- la classification du CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) qui évalue les dangers liés à des substances, mais également des groupes de produit, des mélanges, des agents biologiques et des situations professionnelles.

Selon le CIRC, le béryllium fait partie du groupe 1 : « l'agent ou le mélange est cancérogène pour l'homme. L'exposition à cet agent provoque des effets cancérogènes pour l'homme ». (IARC, 2004).

## **2.2.5 Autres effets**

### **a) Génotoxicité [4]**

Les études de génotoxicité ont montré des résultats mitigés et non cohérents entre eux. La plupart des études ont trouvé que le chlorite de béryllium, le nitrate de béryllium, le sulfate de béryllium et l'oxyde de béryllium n'induisaient pas de mutations génétiques dans les bactéries exposées.

Pour les cellules de mammifères cultivées, des mutations génétiques ont été observées avec le chlorite de béryllium et le sulfate de béryllium ; tandis que le nitrate de béryllium a entraîné des altérations clastogéniques. Pour le sulfate de béryllium, les cellules de culture exposées ont subi des transformations morphologiques. (CICAD,2001).

### **b) Effets sur le développement**

Aucune donnée dans la littérature n'est disponible.

### **c) Effets tératogènes [4]**

Il n'y a que peu de données sur la toxicité de béryllium vis-à-vis de la reproduction sur des animaux, avec des voies d'exposition cohérentes pour l'espèce humaine. Sur une expérience sur des chiens soumis à une intoxication chronique par ingestion, il n'a pas été observé d'effets sur le nombre de grossesses, nombre de chiots, nombre de chiots jours, le poids des chiots ou la survie post-natal après 7 jours (CICAD,2001).

### **e) Effets immunologiques**

Il existe très peu de données. Pour certains animaux soumis à une CBD (souris, cochons d'Inde, chiens, singes), une composante immunitaire a été mise en évidence : en réponse à une injection d'oxyde de béryllium, des granulomes contenant des lymphocytes T et une réponse spécifique anti béryllium ont été observés.

### **f) Effets neurologiques**

Aucune lésion qui auraient pu être associée avec des effets neurologiques dans le cerveau ou dans la colonne vertébrale n'a été observée chez des rats exposés par ingestion pendant 2 ans à 31mg béryllium / kg de poids corporel et par jour.

**g) tableau de synthèse des VTR**

Effets	Valeur Toxicologique de Référence	
	Effets aigus	Effets chroniques
Non cancérigène par ingestion		DJA= $2 \cdot 10^{-3}$ mg / (kg*j)
Cancérigène par ingestion		
Non cancérigène par inhalation (CBD)	Valeur maximale d'exposition professionnelle : $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$	DJA= $2 \cdot 10^{-5}$ mg / (kg*j)
Cancérigène par inhalation		ERU= $0.0024 (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$
Effets sur le développement et tératogènes		
Effets neurologiques		

**Tableau 18 : tableau récapitulatif des différents VTR suivant les voies d'exposition et la nature des effets**

## 2.3 Evaluation de l'exposition

### 2.3.1 Description de l'exposition

#### A) Sources de contamination des milieux et des hommes

##### a) Contamination des milieux

##### Emissions dans l'atmosphère :

- Le béryllium est un produit chimique naturellement émis dans l'atmosphère par l'intermédiaire des rejets de particules volcaniques ou encore par les poussières mises dans l'atmosphère par le vent. Ces poussières seront d'autant plus chargées que le sol sera plus ou moins riche en béryllium. Leur origine est soit des sous sols soit industrielle.
- L'émission de béryllium dans l'atmosphère peut également provenir des activités anthropiques. Ainsi, on peut distinguer plusieurs sources :
  - La première est la combustion de produits comme le charbon ou le fuel (activités les plus polluantes).

- La deuxième provient de la fabrication du métal, de la production et l'utilisation de ces oxydes, alliages et du métal,
- La combustion des ordures ménagères (représente une fraction des émissions de la combustion du charbon et du fuel)
- Emissions autour de Fonderies, hauts fourneaux et entreprises utilisant des MP contenant du béryllium
- Emissions des manteaux de lanterne à gaz

Des études ont mis en évidence une concentration de béryllium comprises entre 1.8 et 2.2 µg/g de charbon. Ainsi on retrouve une concentration de 0.8 µg/m<sup>3</sup> en béryllium dans les émissions de la combustion du charbon. De même une évaluation des émissions d'un incinérateur a été réalisée et on obtient des valeurs proches de 0.2 µg/m<sup>3</sup>. L'impact des émissions de la combustion du charbon est donc conforté par rapport aux émissions d'un incinérateur. [7]

#### Enrichissement des sols en poussières de béryllium

Par dégradation des sous sols riches en béryllium par l'érosion physique et chimique et

Par déposition atmosphérique

Enrichissement des eaux souterraines par lessivage des sous sols. Les eaux de nappes présentent donc parfois des concentrations en béryllium relativement élevées. C'est le cas aux Etats-Unis où une étude sur 504 sites a révélé que 6.4% des sites étudiés présentait une eau de nappe avec une concentration moyenne en béryllium de 13.6 µg/L. [7]

#### Enrichissement des eaux de surface

Par lessivage des sol

Par déposition atmosphérique. Les échanges entre l'atmosphère et l'eau restent très difficiles à évaluer

Par rejet des effluents de industries travaillant avec du béryllium et des effluents mal ou non contrôlés provenant des décharges d'ordure ménagère

#### Contaminations des plantes

Par déposition atmosphérique de poussières sur parties aériennes des plantes

Par absorption par les racines et translocation dans les différentes parties de la plantes depuis le sol.

## ***b) Contamination directe de l'homme***

Consommation de cigarettes

Manipulation de poudres de béryllium

Manipulation de biens de consommation contenant du béryllium

## **B) Voies d'exposition pertinentes**

Le béryllium est un composé chimique qui peut se retrouver dans les quatre milieux (sol, air, eau aliment) principaux. Les deux voies d'exposition suivantes du béryllium à l'homme sont donc prises en compte :

- l'inhalation : une atmosphère contenant du béryllium provoque lors de la respiration un dépôt de cette substance dans les poumons. Une première partie du béryllium passe dans le sang, une deuxième est excrétée des poumons par déglutination puis absorbée par la voie gastro-intestinale et une dernière reste parfois pour une longue période dans les poumons.
- La voie orale : la consommation d'aliments ou de l'eau contenant du béryllium peut provoquer des intoxications même si l'on sait que moins de 1% du béryllium passe de l'estomac dans le sang ou des intestins dans le sang.

La voie cutanée ne sera pas choisie car en dehors d'une pénétration suite à une lésion, la peau constitue une barrière efficace à l'entrée du béryllium dans l'organisme.

## **C) Populations exposées**

Nous distinguerons deux grands types d'exposition :

- L'exposition professionnelle.

Elle intervient essentiellement lors de la production de ce métal ou de son emploi dans l'industrie.

La valeur limite d'exposition professionnelle préconisée est de :  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$  d'air inhalé.

Une enquête réalisée en France, entre 1994 et 1995 dans 11 entreprises utilisant des alliages à faible teneur en béryllium (jusqu'à 2%). A mis en évidence le dépassement de cette valeur de référence pour certains postes (notamment les postes dit à travail à chaud).

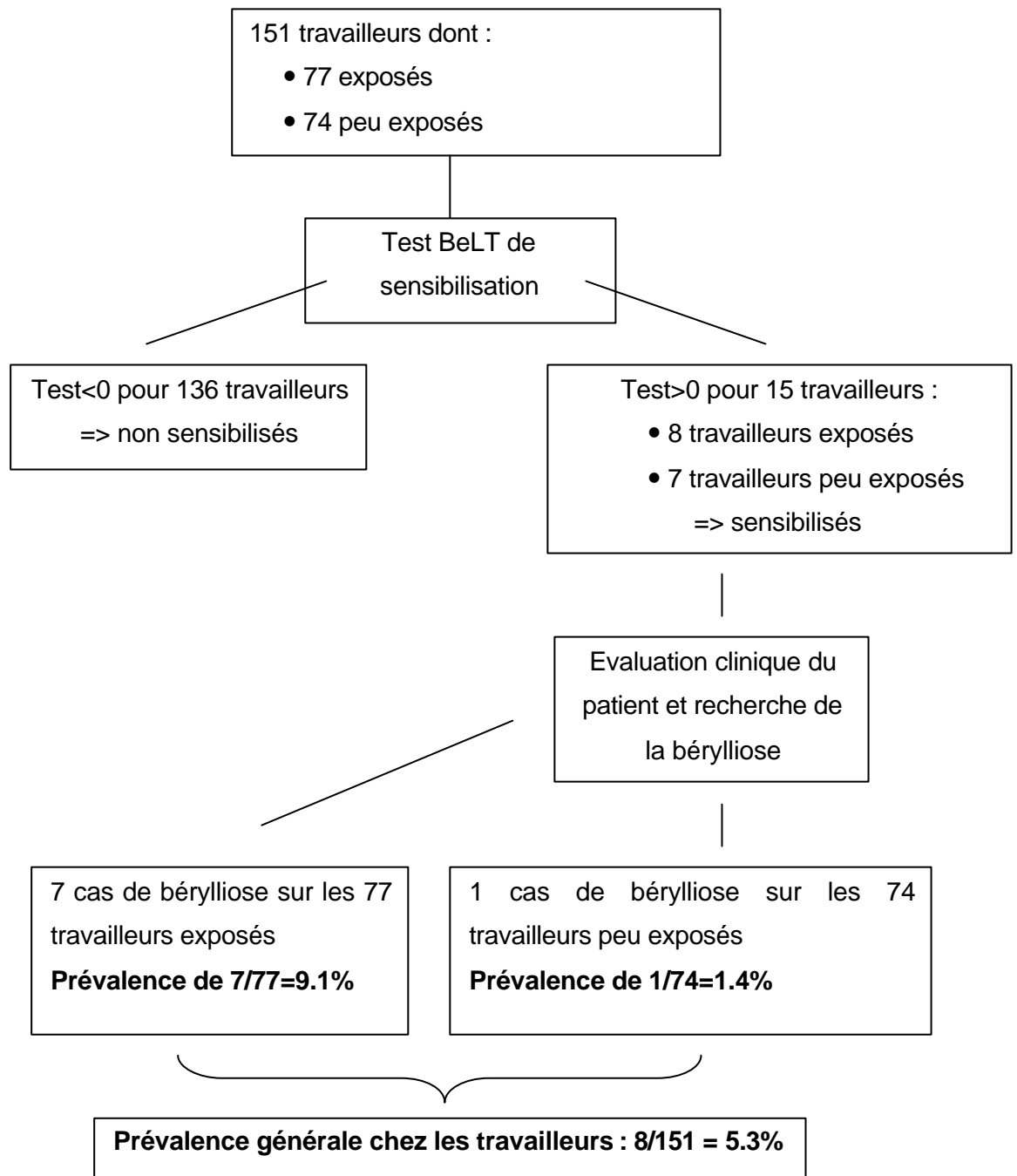


Outre le fait que des dépassements de cette limite soient constatés, sa valeur même est contestable.

En effet, une étude de la prévalence de la béryllose en fonction du temps d'exposition [19], réalisée par Henneberger, en 2001[b'] expose clairement ce point.

Henneberger a étudié une population de 151 travailleurs d'une usine de céramique utilisant du béryllium. Ses travaux ont visé à étudier la différence de la prévalence de la béryllose en fonction de la durée d'exposition des travailleurs. Il a donc séparé sa population de travailleurs en deux groupes : les travailleurs engagés dans l'usine avant 1992 sont considérés comme travailleurs exposés (long-term workers). Ceux engagés après seront considérés comme travailleurs peu exposés (short-term workers). 1992 est l'année de la dernière étude épidémiologique déjà menée sur cette usine.

Son travail est résumé dans la Figure 4.



**Figure 4 : étapes des travaux d'épidémiologie de HENNEBERGER, chez une cohorte de travailleurs exposés au béryllium, 2001**

Les conclusions de cette étude insistent sur la prévalence très élevée de 5 % chez l'ensemble des travailleurs et de la nécessité de revoir et d'abaisser les valeurs d'exposition des travailleurs.

Cette étude épidémiologique rejoint d'autres études montrant que la valeur de  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$  n'est pas suffisante.

Au vu de toutes ces données épidémiologiques prouvant le risque pour la population professionnelle, l'intérêt de réaliser une ERS n'est pas pertinent.

- Population générale

Cette exposition est du type faible à moyenne.

### 2.3.2 Quantification de l'exposition [1], [10], [11]

#### A) Exposition par Ingestion

##### a) Via l'eau et la nourriture

Selon certaines études, les concentrations de béryllium dans l'eau consommée aux USA s'échelonnent entre 0,01 à 1,22 µg/l avec une moyenne de 0,19 µg/l. D'autres valeurs ont été rencontrées dans la littérature, certaines montent jusqu'à la valeur pour l'eau minérale de 5,2 µg/l. D'une manière générale l'eau du robinet est moins contaminée en béryllium ainsi l'eau du robinet contient en moyenne 0,013 µg/l ([0,01-0,7]).

La valeur maximale obtenue correspond

d à la teneur en béryllium d'une eau minérale provenant de la ville de Karlovy Vary en République Tchèque : **15µg/l**.

Une estimation « arbitraire » et contestable de la quantité de béryllium dans les aliments par l'US EPA, a été proposée en 1987. Cette estimation s'élevait à 0,1ng de béryllium par gramme de nourriture.

Cependant, une étude japonaise estimait la dose journalière absorbée par la nourriture à 84 µg/j (Muto et al. 1994), soit, en considérant que la ration moyenne journalière d'un individu moyen est de 1,5 kg d'aliments, 56ng/g d'aliment. A ceci vient s'ajouter une méta étude russe donnant une fourchette de **5 à 100µg/j**. De plus les données fournies dans l'annexe 3 confirment les valeurs dans la méta étude russe.

Ces valeurs seront retenues pour l'estimation de l'exposition à la vue de la puissance plus importante et du sérieux de la méthode.

##### b) Via les alliages dentaires

Une autre source d'exposition au béryllium se trouve dans certains alliages utilisés par les dentistes. En effet certains de ces alliages sont constitués de nickel et de béryllium avec des pourcentages en béryllium allant de 0,5 à 2%.

Le niveau d'exposition des personnes possédant ce type d'alliage n'a pas été évalué mais il reste a priori très faible. C'est pourquoi cette exposition ne sera pas prise en compte dans la quantification du risque.

### c) Via les poussières

Une personne adulte absorbe environ 0,02 g de poussière par jour et la concentration de béryllium dans 1 gramme de poussière a été évaluée à 60 ng. La dose journalière absorbée est donc de 1,2 ng. Comparée à l'apport via l'alimentation, cette valeur est négligeable, c'est pourquoi ne sera pas prise en compte dans la quantification du risque.

Il est important de noter que le béryllium possède un pouvoir sucrant. Selon l'OMS, le chlorite de béryllium est détectable à partir du seuil de 0,24 g/l. Cela favorise donc son absorption par les jeunes enfants (comportement pica).

## B) Exposition par inhalation

### a) De l'air Ambiant (gaz + poussières)

Dans les pays industrialisés, les concentrations de béryllium dans l'air sont comprises entre 0,03 et 0,06 ng/m<sup>3</sup> dans les zones rurales. Ce niveau de concentration est considéré comme le bruit de fond dû à l'utilisation des combustibles fossiles. En zone périurbaine ces valeurs sont très peu différentes des zones rurales. Par contre des concentrations de 0,1 à 0,2 ng/m<sup>3</sup> ont été relevées près des zones industrielles (données Etats-Unis).

Des valeurs importantes ont été relevées autour d'une usine de combustion de charbon en Ex-Tchécoslovaquie : 8,4 ng/m<sup>3</sup> ([3,9 ; 16,8]). Il est fort probable que les valeurs rencontrées autour des usines de combustion du charbon en France soit plus faible (suite à l'utilisation de technologie récente de traitement des fumées).

Le Tableau 19 suivant donne les différentes concentrations que l'on retrouve régulièrement dans l'atmosphère ambiante :

<b>Pays</b>	<b>Concentration minimale (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Concentration maximale (ng/m<sup>3</sup>)</b>
Etats-Unis	0.03	0.2
Allemagne	0.06	0.33
Japon	0.042	0.22

**Tableau 19: Concentration du béryllium dans l'air des USA, du Japon et de l'Allemagne**

La situation française doit sans doute peu s'écarter de ces valeurs : on retiendra un intervalle de **0,03 à 0,3 ng/m<sup>3</sup>** pour l'exposition globale de la population française.

En prenant ces valeurs, l'exposition est légèrement maximisée car les mesures effectuées prennent en compte toutes les particules, qu'elles soient susceptibles de par leur taille d'atteindre ou non les alvéoles pulmonaires. Cette surestimation est minime car les particules les plus grosses retombent assez rapidement.

## **b) Du tabac**

Dans l'étude de Zom et Diem de 1974, 3 marques différentes de cigarettes ont été analysées pour évaluer la concentration de béryllium dans une cigarette. Les résultats de cette étude ont montré que ces concentrations pouvaient aller de 0,47 à 0,74 µg par cigarette.

Il a été démontré dans l'étude que 10% du béryllium réellement présent dans la cigarette passe dans les fumées que le fumeur inhale.

Une personne fumant 20 cigarettes par jour peut donc inhaler de 1 à 1,5 µg de béryllium par jour.

Remarque 1 : la quantité de béryllium trouvée dans les cigarettes peut varier de façon importante d'une étude à l'autre en fonction de l'origine géographique et des marques de cigarettes. En effet les pratiques de culture, les conditions climatiques et les concentrations de béryllium dans le sol sont des facteurs importants qui déterminent la qualité du tabac.

Remarque 2 : une étude a été présentée en mars 2000 au ministre de la santé Néo-Zélandais concernant les effets cancérigènes des produits chimiques que l'on trouve généralement dans le tabac. Sur les 39 substances chimiques classées en fonction du risque cancérigène, le béryllium se place au 35<sup>ème</sup> rang. Des études de ce type poussent à négliger l'exposition au béryllium par les fumées du tabac mais il faut rester prudent.

## **c) Des gaz émis par les lanternes de camping**

Il a été évoqué dans quelques publications relatives au béryllium, l'aérosolisation du béryllium de couvercles de lanterne de camping (lanterne à gaz le plus souvent), nouvellement allumée. Ce couvercle contient environ 600 µg de béryllium sous forme métal, dont la plupart est volatilisé et devient aéroporté durant les 15 premières minutes d'utilisation [11]. (Lawrence Fishbein, 1981).

Bien que ce type d'exposition soit peu courante et qu'elle ne s'observe qu'au sein de population spécifiques type campeurs, gens du voyage..., l'exposition à une telle source d'émission sous des conditions particulières (confinement) pourrait être à l'origine d'une intoxication aiguë et des effets du type ABD.

Cependant, Cette étude date de 1973, aucune donnée plus récente n'a été mis en évidence. Ces chiffres sont donc à prendre à avec beaucoup de précaution.

Cette source sera exclue des différents scénarii d'exposition.

## **C Les scénarii**

a- Pour les effets non cancérigènes

Pour l'ingestion, les taux d'exposition sont de 1 car les concentrations retenues sont des concentrations moyennes sur l'ensemble de l'alimentation

Pour l'inhalation, ils sont de 1 car les teneurs retenues sont des teneurs d'air ambiant respirées 24h/24.

Voie d'exposition	Scénarii	Dose administrée (µg/j)	Taux d'exposition	DJE µg/(Kg*j)
Ingestion	①	$0,01*2 + 5 = 5$	1	0,08
		$5,2*2 + 100 = 110$	1	1,69
	②	$15*2 + 5 = 35$	1	0,54
		$15*2 + 100 = 130$	1	2,00
Inhalation	③	$0,03.10^{-3} * 20 = 6.10^{-4}$	1	$9,2.10^{-6}$
		$0,3.10^{-3} * 20 = 6.10^{-3}$	1	$9,2.10^{-5}$
	④	$0,03.10^{-3} * 20 + 1 = 1$	1	$1,5.10^{-2}$
		$0,3.10^{-3} * 20 + 1,5 = 1,5$	1	$2,3.10^{-2}$
	⑤	$3.9.10^{-3} * 20 = 7,8.10^{-2}$	1	$1,2.10^{-3}$
		$16,8.10^{-3} * 20 = 3,4.10^{-1}$	1	$5,2.10^{-3}$

**Tableau 20 : DJE calculées en fonction des scénarii ①,②,③,④ et ⑤**

<p>Scénario ① :</p> <p>Pour un adulte de 65 Kg :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Consommation d'eau moyennement chargée en béryllium : [0,01-5,2]µg de Be/l et consommation journalière de 2L d'eau</li> <li>- Consommation d'aliments moyennement chargés en béryllium : [5 ;100µg/jour]</li> </ul>	<p>Scénario ② :</p> <p>Pour un adulte de 65 Kg :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Consommation d'eau fortement chargée en béryllium (eau minérale de Karlovy Vary) : 15 µg de Be/l et consommation journalière de 2L d'eau</li> <li>-Consommation d'aliments moyennement chargés en béryllium : [3 ; 75] µg/jour</li> </ul>
<p>Scénario ③</p> <p>Pour adulte qui inhale 20m3 par jour</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Inhalation de l'air ambiant français [0,03-0,3] ng/m3</li> <li>- Non fumeur</li> </ul>	<p>Scénario ④</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Inhalation de l'air ambiant français [0,03-0,3]ng/m3</li> <li>- Fumeur : 20 cigarettes par jour [1-1,5]µg/j</li> </ul>
<p>Scénario ⑤</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Inhalation de l'air autour d'une usine de combustion du charbon [3,9-16,8]ng/m3</li> </ul>	

**Tableau 21 : Récapitulatif des scénarii étudiés : effets non cancérigènes**

b- Effets cancérigènes

Voie d'exposition	Scénarii	Dose administrée ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Taux d'exposition	DJE $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Inhalation	⑥	$0,03 \cdot 10^{-3}$	1	$0,03 \cdot 10^{-3}$
		$0,3 \cdot 10^{-3}$	1	$0,3 \cdot 10^{-3}$
	⑦	$3,9 \cdot 10^{-3}$	1	$3,9 \cdot 10^{-3}$
		$16,8 \cdot 10^{-3}$	1	$16,8 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 22: DJE calculées pour les scénarii ⑥ et ⑦**

Scénario ⑥ Inhalation de l'air ambiant français : [0,03-0,3]ng/m3	Scénario ⑦ Inhalation de l'air autour d'une usine de combustion du charbon : [3,9-16,8]ng/m3
--	---

**Tableau 23 : Récapitulatif des scénarii étudiés : effets cancérigènes**

Inhalation de l'air autour d'une usine de part la multitude des cancérigènes

Voie d'exposition	Scénarii	Dose administrée ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Taux d'exposition	DJE $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Inhalation	⑥	$0,03 \cdot 10^{-3}$	1	$0,03 \cdot 10^{-3}$
		$0,3 \cdot 10^{-3}$	1	$0,3 \cdot 10^{-3}$
	⑦	$3,9 \cdot 10^{-3}$	1	$3,9 \cdot 10^{-3}$
		$16,8 \cdot 10^{-3}$	1	$16,8 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 24: DJE calculées pour les scénarii ⑥ et ⑦**

Nous ne prendrons pas en compte la consommation de tabac dans les scénarii 6 et 7. En effet le calcul de la contribution apportée par le béryllium a un sens physique mais n'aurait aucun sens au niveau pratique. Le chiffre à retenir est qu'un fumeur a un risque relatif de 20 de contracter un cancer du poumon.

## 2.4 Caractérisation du risque

### 2.4.1 Non cancérigène par ingestion

Scénario	DJE ( $\mu\text{g}/(\text{Kg}\cdot\text{j})$ )	DJA ( $\mu\text{g} / (\text{kg}\cdot\text{j})$ )	R
①	[0,08-1,69]	2	[0,04-0,85]
②	[0,54-2,00]		[0,27- <b>1,00</b> ]

**Tableau 25 : Ratios de risque calculés pour les scénarii ① et ②**

Le scénario 2 est basé sur la consommation d'une eau de forte teneur en béryllium. Cette valeur a été obtenue par une source que l'on peut juger fiable. Cependant, elle reste anecdotique et concerne une eau minérale étrangère.

Il est à noter que les eaux minérales fortement fluorées et hydrogénocarbonatées, sont potentiellement plus riches en béryllium. Aucune donnée de composition, de l'eau de Karlovy Vary n'est à disposition.

#### 2.4.2 Non cancérigène par inhalation (CBD)

Scénari	DJE ( $\mu\text{g}/(\text{Kg}\cdot\text{j})$ )	DJA ( $\mu\text{g} / (\text{kg}\cdot\text{j})$ )	R
③	$[9,2 \cdot 10^{-6} - 9,2 \cdot 10^{-5}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$[4,6 \cdot 10^{-4} - 4,6 \cdot 10^{-3}]$
④	$[1,5 \cdot 10^{-2} - 2,3 \cdot 10^{-2}]$		[0,75- <b>1,15</b> ]
⑤	$[1,2 \cdot 10^{-3} - 5,2 \cdot 10^{-3}]$		[0,06-0,26]

**Tableau 26 : Ratios de risque calculés pour les scénarii ③④ et ⑤**

Le scénario 4 est le seul à présenter un dépassement du ratio de risque. Il correspond à l'exposition d'un individu à un air ambiant urbain fumant 20 cigarettes par jour.

Ce dépassement de ratio est largement dû à la consommation de cigarette. Ceci est visible lors de la comparaison de ce ratio avec celui du scénario ③ ( $4,6 \cdot 10^{-3}$ ).

L'exposition a une atmosphère très fortement chargés en béryllium, qui est le cas du scénario ⑤, n'atteint pas la DJA.

La cigarette reste donc le principal contributeur à la CBD.

Ceci explique le fait que le facteur tabac a toujours été pris en compte en tant que facteur de confusion dans les études épidémiologie en milieu professionnel.

#### 2.4.3 Caractérisation du risque cancer

Scénarii	DJE ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	ERU ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>-1</sup>	ERI
⑥	$0,03 \cdot 10^{-3} - 0,3 \cdot 10^{-3}$	0,0024	$[7,2 \cdot 10^{-8} - 7,2 \cdot 10^{-7}]$
⑦	$3,9 \cdot 10^{-3} - 16,8 \cdot 10^{-3}$		[ <b>9,4</b> ·10 <sup>-6</sup> – <b>4,0</b> ·10 <sup>-5</sup> ]



**Tableau 27 : ERI calculés pour les scénarii ⑥ et ⑦**

Le scénario ⑦ repose sur des valeurs datant d'il y a plus de 10 ans. Les méthodes d'épuration des fumées ont depuis été améliorées. Il est donc fort peu probable de retrouver des taux si élevés dans l'atmosphère en France. De plus aucune indication n'a été donnée quant aux points de prélèvements de ces mesures. (à la sortie des cheminées, à proximité des habitations ?).

En France EDF dispose de 17 centrales thermiques (au fioul, gaz ou charbon).

L'impact hypothétique reste faible.

### **3. GESTION DES RISQUES**

#### **3.1. Réglementation sur le béryllium [3] [24] [25]**

Aux Etats-Unis les valeurs standard d'exposition au béryllium sont les suivantes

<b>Valeurs</b>	<b>Organismes</b>	<b>conditions</b>
2 µg/m <sup>3</sup>	AEC	Exposition au travail pendant 8 h par jour
25 µg/m <sup>3</sup>	OSHA	Valeur maximale pendant moins d'une demi heure par jour
0.01 µg/m <sup>3</sup>	AEC	Air ambiant

**Tableau 28 : Valeurs standards d'exposition au béryllium**

En France, le ministère du travail a suivi l'ACGIH et se fixe comme valeur limite 2 µg/m<sup>3</sup> pour le béryllium dans les locaux au travail.

La réglementation française sur le béryllium se décompose en 4 parties.

##### **3.1.1 Hygiène et sécurité en milieu professionnel**

1. La réglementation française relative à l'aération et à l'assainissement des locaux des locaux de travail se base sur :
  - les articles R232-5 à R 232-14 du code du travail
  - la circulaire du ministère du travail du 9 mai 1985
  - arrêtés du 8 et 9 octobre 1987 relatifs au contrôle des installations
2. Les douches

Arrêté du 23 juillet 1947 modifié, pris en application de l'article R 232-2-4 du code du travail fixe les conditions dans lesquelles les chefs d'établissement sont tenus de mettre des douches à la disposition du personnel qui opèrent dans des locaux où les systèmes d'aspirations des poussières se révèlent insuffisants et des personnes effectuant des tâches salissantes.

3. Prévention des cancers d'origine professionnelle et valeur limite d'exposition

Circulaire du ministère du travail du 14 mai 1985 du 5 et 12 mai 1985

4. Maladies professionnelles

Article L 461-4 du code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la CPAM et à l'inspection du travail. Les maladies des salariés des industries utilisant le béryllium, sous forme métallique, d'alliage ou d'oxyde, ont été répertoriées.

5. Maladie de caractère professionnel

Article L 461-6 du code de la sécurité sociale et décret du 3 août 1963 : déclaration obligatoire de ces affections

6. Surveillance médicale spéciale

Arrêté du 11 juillet 1977 modifié fixant la liste de travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale et circulaire du 29 avril 1980

7. Mise en œuvre de l'étiquetage

La classification européenne du béryllium suit depuis 1991 la directive 67/548/CE et a été transposée en droit français par l'arrêté du 20 avril 1994.

De plus, l'étiquetage dépend de la concentration du béryllium : directive 88/134/CEE qui a été transposée en droit français par l'arrêté du 21 février 1990 modifié.

L'étiquetage obligatoire est résumé dans le Tableau 29 suivant :

<b>Concentration en béryllium</b>	<b>Symbole</b>	<b>Phrases supplémentaires</b>
> 25%	T+	R 49 25 26 36/37/38 43 48/23
Compris entre 20 et 25%	T+	R 49 22 26 36/37/38 43 48/23
Compris entre 10 et 20%	T+	R 49 22 26 43 48/23
Compris entre 7 et 10%	T+	R 49 22 26 43 48/23
Compris entre 3 et 7%	T+	R 49 22 23 43 48/20
Compris entre 1 et 3%	T	R 49 23 43 48/20
Compris entre 0.1 et 1%	T	R 49 20
< 0.1%		Non classé dangereux

**Tableau 29 : Etiquetage réglementaire québécois en fonction de la quantité de béryllium**

Remarque : signification des phrases

R 20 : « Nocif par inhalation »

R 25 : «Toxique par ingestion»

R 26 : «Toxique par inhalation»

R 36/37/38 : «Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau »

R 43 : «Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau»

R 48/23 : «Toxique : risque d'effets graves en cas d'exposition prolongée par inhalation»

R 49 : «Peut causer le cancer par inhalation »

#### 8. Travaux interdits

La liste des travaux interdits pour lesquels l'employeur ne peut faire appel aux salariés en CDD ou les travailleurs intérimaires est donnée par l'arrêté du 8 octobre 1990. De plus l'arrêté du 27 juin 1991 rend cette liste applicable aux établissements agricoles.

### 3.1.2 Protection de la population

Les textes qui assurent la protection de la population sont les suivants :

- Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses : article R 5149 à R 5167 du code de la santé publique
- Circulaire du 2 septembre 1990

### 3.1.3 Transport

Cette partie donne la liste des textes et référence en terme de réglementation dans le transport du béryllium

- Transport national (route et chemin de fer)

Arrêté du 15 avril 1945 modifié

- Transport international (route et chemin de fer)

ADR et RID

- Transport aérien

IATA

- Transport maritime

Arrêté du 27 juin 1951 modifié

Au Québec la valeur d'exposition admissible est de  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mais le comité opérationnel sur le béryllium fixe une valeur de  $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et suit ainsi le seuil d'action fixé par le DOE de  $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mesuré en zone respiratoire où les travailleurs sont exposés pendant 8 heures par jour.

Actuellement la valeur d'exposition admissible et les valeurs de référence sur le béryllium sont révisées pour évaluer si une baisse de ces valeurs ne serait pas plus adaptée pour assurer la sécurité des travailleurs.

## **3.2. Surveillance en milieu professionnel**

### **3.2.1. Surveillance environnementale [7] [25] [26] [27]**

La grande difficulté de diagnostiquer des maladies liées au béryllium est la méconnaissance par les médecins du travail, par les employeurs et par les ouvriers de l'existence et du caractère toxique du béryllium. En effet, lorsque les dangers du béryllium sont connus, la mise en place de bonnes pratiques pour réaliser une manipulation correcte du béryllium limite considérablement l'exposition des travailleurs.

En général les sources d'expositions au béryllium et ses composés sont connues lors de la production ou l'utilisation d'appareillage dans l'industrie nucléaire ou dans l'industrie aéronautique et aérospatiale. Par contre les risques sont accrus lors de fabrication de produits tels que les pièces d'embrayages, les essieux ou encore les clubs de golf. En effet la proportion du béryllium dans la composition de tels produits est très faible et souvent méconnue des travailleurs. Il en est de même pour les dentistes qui oublient souvent que le béryllium entre dans la composition chimique de certains produits qu'ils utilisent et une manipulation inadaptée peut conduire à long terme à une intoxication.

L'exposition à de fortes doses de béryllium provoque des réactions inflammatoires équivalentes à d'autres produits irritants. Il est donc aisé de se rendre compte du problème et ainsi de le régler. Par contre des expositions longues à faible dose qui ne provoquent aucun effet aigu sont beaucoup plus pernicieuses car elles peuvent aboutir à terme à des maladies telle que la béryllose.

Pour déceler une éventuelle contamination par le béryllium dans les établissements, l'analyse des poussières prélevées sur des surfaces est une technique très utilisée. Elle permet d'une part de découvrir l'origine de la contamination et d'autre part elle juge de l'efficacité des activités de nettoyage pour assurer la sécurité des travailleurs. En effet tous les locaux ou objets ayant pu être contaminés par des poussières de béryllium doivent par la suite être décontaminés pour pouvoir être utilisés, sans risque d'émission, dans des atmosphères ne contenant plus de béryllium.

La technique de prélèvement de surface permet ainsi de contrôler l'émission de béryllium. Il faut donc mettre en place une stratégie de prélèvement qui permette la localisation des sources de contamination. Pour cela il est important d'obtenir la distribution des niveaux de contamination dans les locaux susceptibles de contenir du béryllium pour repérer les zones les plus contaminées, cibler les sources d'émission et mettre en place des actions correctives pour limiter au maximum la concentration de béryllium dans l'air.

La stratégie de prélèvement comprend 3 aspects et est résumé dans le Tableau 30 :

- Le choix du lieu de prélèvement
- Le choix du moment du prélèvement (avant ou après nettoyage)
- Le choix de la fréquence du prélèvement

Ces deux critères sont fixés en tenant compte des risques d'expositions. La mise en place de prélèvement peut être de 2 niveaux.

#### 1. Prélèvements occasionnels

Cette stratégie doit être mise en place lorsque :

- les travailleurs effectuent des activités ponctuelles dans des locaux ventilés.
- les travailleurs effectuent des activités dans des pièces où il n'y a pas d'émission de béryllium.

#### 2. Prélèvements réguliers

Cette stratégie doit être mise en place lorsque les locaux sont assujettis à des contaminations régulières et continues par le béryllium.

Stratégie	Fréquence	Lieu	Objectifs
Avant nettoyage	Occasionnelle	Zones non contrôlées(1)	Evaluation de la contamination dans les zones ne contenant pas à priori de béryllium.
	Régulière	Zones contrôlées(2)	Détermination des sources d'émission et évaluations des concentrations aux points critiques.
Après nettoyage	Régulière	Zones contrôlées	Vérification de l'efficacité du nettoyage dans les zones à risques.

(1) zone ne contenant pas de source d'émission de béryllium

(2) zone contenant des sources d'émission de béryllium

**Tableau 30 : Stratégie et objectifs de prélèvements**

La surveillance de la contamination des surfaces par le béryllium consiste à fixer une valeur de référence en fonction des objectifs à atteindre et de mettre en place un nettoyage adapté pour rester en permanence en deçà de cette valeur. Des exemples de valeurs de référence sont donnés dans le Tableau 31 suivant :

Organisme	Valeur de référence	Objectifs
Sous comité environnemental sur le béryllium (Québec)	0.2 µg/100cm <sup>2</sup>	Objectif de diagnostic de la présence de béryllium

DOE (Etats-Unis)	3 µg/100cm <sup>2</sup>	Objectif d'évaluation et de suivi du nettoyage en zones contrôlées
DOE (Etats-Unis)	0.2 µg/100cm <sup>2</sup>	Objectif de diagnostic de la présence de béryllium en vue d'une utilisation par le public ou pour des procédés n'utilisant pas de béryllium
Cardiff Atomic Weapons Establishment (Royaume-Uni)	0.1 µg/100cm <sup>2</sup>	Objectif de diagnostic de la présence de béryllium

**Tableau 31 : Valeurs de référence utilisées pour les prélèvements de surface**

### 3.2.2. Surveillance sanitaire [22] [28] [29]

#### A) Test cutané

Le principe du test cutané est d'injecter sous la peau une dose de sulfate de béryllium. La réponse immunitaire est spécifique à chaque substance chimique qu'elle soit isolée ou portée par une cellule ; on peut donc ainsi déterminer par ce simple test les personnes sensibilisées au béryllium lorsque la réponse immunitaire répond aux critères d'une sensibilisation au béryllium.

Ce test n'est actuellement plus pratiqué car il impliquait une injection sous cutané de béryllium et pouvait engendrer des sensibilisations au béryllium. Une étude a même prouvé qu'après répétition du test cutané, certaines personnes ont développé des problèmes pulmonaires (Hanifin et al. 1970)

#### B) Test urinaire

La relation entre l'exposition de personne à une atmosphère contaminée au béryllium et l'excrétion de béryllium dans les urines a été démontrée (Apostoli et Schaller, 2001). Mais cette relation reste très compliquée à définir et est spécifique à chaque individu. De plus l'urine n'est pas la voie principale d'excrétion du béryllium, ce qui complique davantage l'interprétation des résultats. La solution pour rendre cette technique fiable serait d'améliorer la sensibilité de détection du béryllium dans les urines et de réaliser une étude plus poussée sur un échantillon de personnes important pour se rendre compte si la corrélation entre l'exposition et la quantité de béryllium retrouvée dans les urines a du sens.

### **C) Test sanguin (BeLPT)**

Le test sanguin est le plus efficace depuis les années 1980. Le principe est de mettre en contact des lymphocytes du sang prélevé sur la personne testée et du sulfate de béryllium. Dans le cas où la personne est sensibilisée au béryllium, les lymphocytes ont une activité anormale et se développent rapidement. Ce test a subi de nombreuses vérifications à l'aide de témoins (utilisation d'autres sels de métaux à la place du sulfate de béryllium) et les résultats convergent tous vers l'efficacité du test.

L'inconvénient majeur est que ce test n'est pas reproductible. En effet, il s'effectue sur des cellules vivantes (in vitro) et il doit être réalisé dans les 24 heures qui suivent le prélèvement pour obtenir des résultats fiables.

Ce test est donc conseillé pour la réalisation d'une surveillance biologique car il permet de détecter les personnes sensibilisées au béryllium avant même l'apparition des symptômes.

### **3.3. Mesures de prévention en milieu professionnel**

Ces mesures de préventions s'appliquent à toutes les zones de travail dans lesquelles le béryllium est utilisé et s'adressent à toutes personnes susceptibles d'être exposées à des concentrations trop élevées en béryllium, c'est-à-dire les opérateurs, les agents responsables des tâches d'entretien ménager et d'équipement, les agents responsables des prélèvements et analyses des contaminations et les techniciens effectuant les tests d'étanchéité sur les filtres à haute efficacité.

#### **3.3.1. Généralités**

Les locaux où le béryllium est utilisé doivent satisfaire les 2 conditions suivantes :

- Les zones de travail doivent être clairement délimitées
- Elles doivent être maintenues en légère dépression pour limiter la propagation de la contamination.

De plus, si les chantiers sont susceptibles d'émettre des particules d'amiante, les enceintes doivent être équipées d'un système de ventilation muni d'un filtre à haute efficacité et doit assurer un renouvellement d'air correspondant à 4 fois le volume de l'enceinte.

Pour faciliter les opérations d'entretien de nettoyage un certain nombre de mesures doit être respecté : la zone contaminée par le béryllium doit être la plus petite possible, les

matériaux rugueux et poreux sont à exclure pour la fabrication des locaux (murs, plancher, plafond...).

De plus, lorsque des objets contaminés par le béryllium doivent être déplacés, il faut absolument les recouvrir de sacs plastiques hermétiques.

Tous les appareils servant au nettoyage des surfaces contaminées par du béryllium doivent porter des étiquettes. En effet ces appareils contiennent des poussières de béryllium et toutes manipulations inadaptées peuvent entraîner une exposition importante des travailleurs.

L'ensemble de ces mesures a pour objectif principal de limiter au maximum les réémissions de poussières de béryllium dans l'air et donc de prévenir les travailleurs à des surexpositions.

### **3.3.2. Nettoyage [26]**

L'entretien ménager est une mesure de prévention et de précaution qui doit être réalisée régulièrement pour éviter l'accumulation de poussières contenant du béryllium et ainsi limiter la propagation de la contamination. Cette mesure est réalisée en parallèle avec la surveillance de la contamination des surfaces. En effet on observe d'une part les activités de routine et d'autre part un entretien de ménage plus poussé qui est déclenché lorsque les valeurs de contamination de surface dépassent les valeurs références fixées au préalable (cf. §3.2.1. Surveillance environnementale [7] [25] [26] [27]).

Cette activité doit faire l'objet d'une formation des opérateurs car elle peut occasionner des expositions des travailleurs à des teneurs importantes en béryllium. En effet il est important de souligner le risque que comporte la remise des poussières dans l'air et il faut insister sur la prévention de la propagation des poussières.

Pour assurer la sécurité des travailleurs les méthodes de nettoyage suivantes sont interdites :

- Utilisation d'un appareillage à air comprimé
- Le balayage et le brossage des surfaces
- Utilisation des procédés de nettoyage à sec en général

Les procédés d'aspiration sont autorisés uniquement dans les locaux munis d'un système de ventilation conçu pour capter les poussières.

### **Matériel utilisé**



Pour limiter les émissions de poussières dans l'air, des procédés humides et aspiration avec des filtres à haute efficacité sont utilisés.

*Remarque 1 : Haute efficacité signifie que le filtre est capable de retenir au moins 99.97% des particules de diamètre supérieur à 0.3 µm présentes dans l'air.*

Les procédures de nettoyage doivent être répétées jusqu'à ce que les résultats des tests de contaminations soient inférieurs aux valeurs références fixées dans le paragraphe 3.2.1. Surveillance environnementale [7] [25] [26] [27]

*Remarque 2: pour des surfaces poreuses ou rugueuses, le dépoussiérage par voie humide est beaucoup moins efficace que l'aspiration avec filtre à haute efficacité.*

## **Entretien des outils**

L'entretien des appareils de nettoyage doit faire l'objet d'un suivi particulier. En effet une mauvaise vérification de l'efficacité des filtres contribue de façon importante au mauvais fonctionnement des systèmes d'aspiration et peut amener à une surexposition du travailleur au béryllium. Les filtres à haute efficacité doivent subir à chaque opération d'entretien un test de pression pour évaluer l'état de colmatage. De plus, lors de l'installation du filtre, un test d'étanchéité aux aérosols doit être pratiqué pour vérifier qu'il n'y ait pas de fuite.

### **3.3.3. Mesures d'hygiène**

Dans les industries utilisant du béryllium, il est recommandé d'installer des vestiaires doubles :

- Le premier en zone non contaminée pour les vêtements de ville
  
- Le deuxième en zone contrôlée pour les vêtements de travail. Cette pièce doit également être maintenue en dépression pour limiter la propagation du béryllium vers les zones non contaminées.

Entre ces 2 vestiaires, la présence de sanitaire (toilettes, douches...) est indispensable pour pouvoir se débarrasser des éventuelles poussières accumulées sur le corps pendant le travail et ainsi limiter la contamination des zones non contrôlées.

*Remarque : les habits de travail ne doivent en aucun cas sortir des zones contrôlées.*

Les règles de base d'hygiène sont également à appliquer. Il ne faut ni manger, ni boire, ni fumer dans les zones susceptibles d'être contaminées par du béryllium. De plus, il est important de bien se laver les mains et le visage après tout passage dans une atmosphère potentiellement contaminée.

### 3.3.4. Equipement de protection individuel

En France, la réglementation sur le béryllium n'impose pas d'équipement de protection individuel. Elle recommande uniquement de mettre à disposition des travailleurs des équipements adaptés comme des gants, des lunettes de sécurité, des combinaisons avec serrage au cou, aux chevilles et aux poignets afin d'éviter les contact avec la peau, les yeux et d'éviter d'inhaler les fumées. Ces recommandations restent tout de même assez vagues. [24]

Au Québec le CSST donne des informations complémentaires pour mieux guider les employeurs et les travailleurs :

- Équipements de protection des voies respiratoires, réglementation québécoise référence RSST article 45, 46 et 48 : [31]

Les équipements de protection respiratoire doivent être choisis, ajustés, entretenus et inspectés conformément à la réglementation à la réglementation québécoise.

Concentration de béryllium dans l'air	Equipements
$< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Protection respiratoire munie d'un filtre de la série 100 (catégorie N, P ou R) et d'un demi masque avec protection des yeux et de la peau ou d'un masque complet.
$2 \mu\text{g}/\text{m}^3 < [\text{Be}] < 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Protection respiratoire à épuration d'air muni d'un filtre de la série 100 (catégorie N, P ou R) avec un masque complet, ou tout appareil motorisé muni d'un filtre à haute efficacité avec un masque souple / visière-écran ou tout appareil à adduction d'air muni d'un masque complet
$> 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	appareil à adduction d'air muni d'un masque complet ou tout appareil autonome

**Tableau 32 : EPI préconisés en fonction de la concentration du béryllium dans l'air**

Remarque : il ne s'agit que d'un exemple, d'autres équipements aussi efficaces sont également disponibles.

➤ Équipements de protection des yeux et de la peau

Les équipements de protection des yeux, de la figure et de la peau doivent être conformes à la réglementation québécoise, référence RSST article 338, 339, 345 [31]  
De plus des lunettes étanches et protectrices peuvent également être recommandées

*Remarque : ces dispositions sont également à appliquer dans le cas d'une décontamination de site.*

### **3.4 Prévention pour la population générale : Recherche des points critiques**

#### **3.4.1 Cas des eaux minérales**

La recherche du béryllium dans les eaux n'est quasiment jamais effectuée à cause du prix élevé de l'analyse (ICP Mass) et de la faible probabilité de présence de cet élément dans les eaux françaises. Toute de fois il est fortement recommandé de réaliser cette analyse sur les eaux minérales, à plus forte raison si la nappe se trouve dans un environnement plus ou moins granitique.

#### **3.4.2 Zone à risques**

Les alentours des industries utilisant du béryllium et/ou utilisant des combustibles fossiles (charbon, fuel...) sont considérés à risque potentiel. Les milieux susceptibles d'être contaminés autour de ces industries sont le sol, l'atmosphère et les eaux. Une étude pourrait être préconisée pour localiser l'ensemble de ces industries en prenant comme éléments de départ la liste des domaines dans lesquels le béryllium apparaît, fourni par l'INRS (cf Annexe 1) et en y ajoutant les 17 centrales thermiques d'EDF [32]

Une fois les points critiques localisés, il serait fortement recommandé de réaliser des analyses dans les différents milieux cités ci-dessus pour évaluer l'exposition des personnes habitants à proximité de ces industries.

Il est à noter que les quantités émises par la combustion des énergies fossiles sont largement fonction de leurs teneurs initiales, qui comme nous l'avons mis en évidence sont relativement variables. L'analyse de l'air autour de chaque usine de combustion en fonction du type de comburant serait donc préconisée.

Des mesures préventives pourraient ainsi être adaptées à chaque situation (cf. tableau suivant)

Milieux contaminés	Actions préventives
Atmosphère (concentration en béryllium > 0.01 µg/m <sup>3</sup> )	➤ Délimitation d'un périmètre de protection (interdit au public) adapté en fonction de la concentration du béryllium dans l'air autour des entreprises
Sols	➤ Mise en garde des parents (protection des enfants) ➤ Analyse des cultures alimentaires locales
Eaux	➤ Essai du traitement des eaux

**Tableau 33 : Propositions actions préventives en fonction des milieux contaminés**

### 3.5. Mesures curatives en milieu professionnel

#### 3.5.1. Décontamination de site [26]

Les précautions et mesures recommandées pour réaliser une décontamination d'un local ou d'une aire de travail sont quasiment identiques à celles qui doivent être mises en place lors d'un désamiantage.

- Isoler la zone à décontaminer et réaliser le confinement des locaux, c'est-à-dire rendre étanche la zone de chantier. De plus un confinement dynamique est la solution la plus adaptée : mise en place d'un système d'aspiration avec filtre à haute efficacité et ainsi maintenir une dépression dans l'enceinte à traiter. De cette manière aucune poussière ne peut sortir de la pièce.
- Appliquer le cheminement suivant pour le nettoyage et la décontamination d'une pièce :
  1. les objets et équipements conservés doivent être nettoyés puis entreposés dans un endroit non contaminé. Les objets non conservés sont d'abord nettoyés puis placés dans des sacs plastiques étanches et enfin sont déposés dans une benne de transport des déchets prévue à cet effet.
  2. Nettoyer les plafonds attentivement. Si certains matériaux doivent être jetés, il faut opérer comme dans le 1.
  3. Nettoyer les murs et structures de construction.
  4. Pour éviter toute émission de poussière, il est fortement recommandé de recouvrir les surfaces poreuses et rugueuses d'une peinture durable en

prenant bien soin de noter sur des étiquettes les endroits susceptibles de contenir du béryllium.

5. Nettoyage soigné des équipements utilisés pour la décontamination.

Remarque 1 : le nettoyage doit suivre un sens très précis. Il faut toujours procéder du plafond vers le plancher et de la zone la plus éloignée vers la zone la plus proche de la gaine d'aspiration qui garantie la dépression du local contaminé.

Remarque 2: pour limiter l'émission de poussière dans l'atmosphère lors de transport d'objet ou de démolition de structure de construction, il est important de légèrement humidifier avec de l'eau.

Remarque 3 : la zone est considérée comme décontaminée lorsque les tests de surveillance (exemple : test de la contamination des surfaces) aboutissent à des valeurs inférieures aux valeurs limites retenues.

### **3.5.2. Intervention sur les travailleurs**

#### *3.5.1.2. Mesure d'urgence [32]*

En cas d'inhalation de fumées ou de poussières, la personne doit être rapidement déplacée dans un endroit aéré et elle doit être placée en position assise.

- Si elle ne respire pas il faut lui pratiquer une respiration artificielle.
- Si elle a des difficultés pour respirer il faut lui mettre un masque à oxygène.

Dans les 2 cas il faut transporter la personne à l'hôpital le plus proche pour qu'elle se fasse examiner.

En cas de contact avec les yeux, il faut rincer abondamment les yeux avec de l'eau pendant 5 minutes ou jusqu'à ce que le produit soit éliminé. Il est recommandé de consulter un médecin.

En cas de contact avec la peau il faut retirer rapidement les vêtements contaminés et laver la peau avec de l'eau et du savon. Il est très important de nettoyer soigneusement les blessures, s'il y en a, pour éviter toute complication. Il est également recommandé de consulter un médecin.

Et enfin, en cas d'ingestion, il faut rapidement se rincer la bouche et aller consulter un médecin.

#### 3.5.2.2. Traitements médicaux [22]

Le traitement à la cortisone est actuellement la seule méthode connue chez l'homme pour réduire les symptômes et pour stopper l'évolution de la maladie. Il n'est en aucun cas une solution pour guérir la béryllose chronique. En effet l'arrêt du traitement provoque une réinitialisation de la maladie. Etant donné que le traitement à la cortisone est prescrit à vie et que les effets secondaires occasionnés sont relativement importants, il faut s'assurer que les symptômes soient très sévères.

Le traitement ne doit donc être prescrit que si les effets secondaires engendrés par le médicament sont moins gênants que les effets de la maladie.

Actuellement, des chercheurs testent d'autres traitements qui engendreraient moins d'effets secondaires comme des agents chélateurs. Ils ont été expérimentés sur des animaux intoxiqués au béryllium et ont donné des résultats encourageants mais la recherche reste encore au stade expérimental.

### 3.6. Mesures curatives : milieux non professionnels

#### Techniques de traitement de l'eau

Actuellement aucune technique de traitement de l'eau pour diminuer les concentrations de béryllium n'a été publiée dans la littérature. Par contre un entretien téléphonique avec M. Montiel Antoine (SAGEP) a permis de découvrir que des essais de traitement avait été réalisés en laboratoire sur les eaux minérales de Karlovy Vary en République Tchèque qui ont naturellement une concentration en béryllium de 15 µg/l. La technique la plus efficace s'est révélée être l'absorption sélective sur charbon actif avec présence de sulfure. En effet elle permet de retenir le béryllium sous forme de  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

Remarque : le béryllium n'est pas recherché lors d'analyse d'eau en France et il n'est donc pas répertorié dans la base CISE-EAUX des DDASS

## CONCLUSION

Le béryllium est un métal peu connu du grand public en France. Pourtant, il allie un grand nombre de qualités qui lui confèrent des applications spécifiques dans des domaines pointus tels que l'aérospatiale ou encore l'électronique. Son utilisation ne cesse de croître.

Les préoccupations autour des dangers qu'il représente sont fréquemment restés confinées au milieu professionnel où les expositions sont les plus fortes. Les études épidémiologiques à ce sujet ont très souvent portées sur des usines d'extraction et de transformation aux Etats-Unis. Cette surveillance a permis de mettre en évidence le tableau clinique complet des pathologies qui lui sont associées : l'« Acute Beryllium Disease » suite à des expositions à des fortes doses, et la « Chronic Beryllium disease » ou béryllose suite à des expositions chroniques à faible dose. Actuellement, au vu des nouvelles valeurs limites d'exposition, les cas d'intoxication aiguë sont rares, en revanche de nombreuses questions sont soulevées quant à l'innocuité de la Valeur Limite d'Exposition ( $2\mu\text{g}/\text{m}^3$  d'air). De part le délai de latence (10 ans en moyenne), la gravité et la non-reversibilité de la béryllose, il est urgent de se pencher sur la remise en question de cette limite. L'ACGIH vient de préconiser une nouvelle limite d'exposition professionnelle de  $0,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Le béryllium est classé par le CIRC dans le groupe 1 : il présente des effets cancérigènes pour l'homme.

En France, aucune industrie d'extraction et de transformation de béryllium n'est présente sur le territoire : les questions de santé environnementales soulevées par le béryllium sont donc bien différentes. Bien que des risques existent pour certains travailleurs exerçant une activité en contact avec des produits contenant du béryllium et le plus souvent sans le savoir, cette étude s'est volontairement portée sur l'évaluation des risques au sein de la population générale. Pour gérer le risque professionnel, il existe des moyens de surveillance environnementale et sanitaire développés en Amérique du Nord. La réalisation de dépistage ou tout du moins l'information des travailleurs des activités listées par l'INRS, susceptibles de manipuler des produits contenant du béryllium serait envisageable, d'autant plus que des analyses sanguines existent déjà.

L'étude du comportement géochimique du béryllium a permis d'identifier les zones granitiques présentant des signes de métasomatose telles que les pegmatites comme étant les principales zones géographiques recelant un sol potentiellement enrichi en béryllium. Ce béryllium est fortement absorbé aux particules du sol, aux sédiments et forment de solides coordinations tétraédriques au sein des roches. Son passage dans les eaux est donc supposé limité mais aucune analyse systématique ne vient corroborer cette hypothèse. Ainsi, des valeurs anormales retrouvées dans les eaux minérales viennent remettre en cause ces présupposés. Ces valeurs sont suffisantes pour susciter l'attention

des pouvoirs publics quant au contrôle de ces teneurs dans l'eau destinée à la consommation et principalement les eaux minérales (fortement fluorées et hydrogénocarbonatées).

Dans l'air ambiant, les principales sources d'émission préoccupantes pour la santé publique sont les usines thermiques de combustion de charbon, fuel et gaz. Un contrôle des teneurs atmosphériques en béryllium dans les habitations aux alentours de ces usines serait une mesure de surveillance envisageable. Une autre source ponctuelle cette fois ci d'exposition aiguë pourrait être l'émission provenant de lampes à gaz de camping. Enfin, tous scénarii confondus, le tabac reste la source prépondérante de béryllium que l'on peut inhaler : voilà encore une bonne raison d'arrêter de fumer !



---

## Bibliographie

---

- [1] <http://www.ac-versailles.fr>; page visitée le 08/04/05
- [2] Kolanz.M; "Introduction to beryllium: uses, regulatory history and disease; Applied Occupational and Environmental Hygiene; V.16(5); 559-567; 2001
- [3] INRS, Barbara SAVARY, Raymond VINCENT, Arlette PELLETIER, le point des connaissances sur le béryllium, avril 2003
- [4] OMS, Beryllium: Health And Safety Guide, collection Health and Safety Guide, 1990
- [5] Taylor.T, and al.; "Beryllium: Health, V.A38; N°2, 439-469; 2003
- [6] Vesely.J and al.; "Environmental Chemistry of Beryllium
- [7] Toxicological profile for Beryllium, U.S. Department of health and human services, Public Health Service, ATSDR, Septembre 2002  
[www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp4.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp4.pdf)
- [8] Pascal
- [9] Aubouin.J and al.; Précis de Géologie, Tome 1, Dunod Université
- [10] Cheilletz. A et Giuliani.G ; « Comment se forment les émeraudes ? » ; La Recherche ; 1997
- [11] Fishbein Lawrence ; « Sources, Transport and alterations of metal compounds : An overview. I. Arsenic, Beryllium, Cadmium, Chromium, and Nickel"; Environmental Health Perspectives, V40, 43-64, 1981
- [12] OMS (Organisation Mondiale de la Santé), « Beryllium and beryllium compounds », Concise International Chemical Assessment Document 32, 2001
- [13] FAUCON J.C, "Toxicologie", Formation initiale des ingénieurs du génie sanitaire, module composantes nocives et indésirables, 2004

- [14] SAVARY B. *et al*, « Le béryllium », travail et sécurité, 2003.
- [15] SUTTON M., BURASTERO S.R, ««Beryllium Chemical Speciation in Elemental Human Biological Fluids», 2002
- [16] ROSENBERG, « béryllose pulmonaire », fiche d'allergologie respiratoire professionnelle n°23, Institut National de recherche et de sécurité, 2001.  
Concise International Chemical Assessment Document 32 IPCS OMS
- [17] KELLEHER P.C., *et al*, « Beryllium Particulate Exposure and Disease Relations in a Beryllium Machining Plant», 2001.
- [18] VIET S. *et al*, "Chronic Beryllium Disease and Beryllium Sensitization at Rocky Flats: A Case-Control Study", American Industrial Health Association Journal, 2000
- [19] HENNEBERGER P.K, *et al*, « Beryllium sensitization and disease among long-term and short-term workers in a beryllium ceramics plant», 2001.
- [20] Site de l'iter: "beryllium and beryllium compounds".  
[http://iter.ctcnet.net/publicurl/p\\_report\\_view\\_list.cfm?crn=7440%2D41%2D7](http://iter.ctcnet.net/publicurl/p_report_view_list.cfm?crn=7440%2D41%2D7)
- [21] Site de l'INRS, document pdf intitulé: Produits chimiques cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction, mis à jour en 2002  
[http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObjectaccesParReference/ND+2168/\\$File/nd2168.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObjectaccesParReference/ND+2168/$File/nd2168.pdf)
- [22] Institut National de Santé Publique Québec, Le test sanguin de prolifération lymphocytaire au béryllium, De la théorie à la pratique, avril 2004
- [23] Dr Robert M. BRUCE, National Center For Environmental Assessment , US EPA, Cincinnati, M. Maark ODIN, Syracuse Research Corporation, New York, Beryllium and Beryllium compounds, World Health Organization, Geneva, 2001
- [24] INRS, Béryllium et composés minéraux, fiche toxicologique n°92, Edition 1992  
[www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

[25] INRS, Evaluation de l'exposition professionnelle d'alliage cuivre-béryllium, cahiers de notes documentaires – hygiène et sécurité au travail, 3<sup>ème</sup> trimestre 1997

[26] Chantal DION, Guy PERRAULT, IRSST, Nettoyage et décontamination des lieux de travail où il y a présence de béryllium, Synthèse des bonnes pratiques, 2003

[27] INRS, Béryllose pulmonaire, fiche d'allergologie respiratoire professionnelle n°23  
[www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

[28] CSST, Guide d'utilisation du test de prolifération des lymphocytes au contact du béryllium, bibliothèque national du Québec, 2004

[29] P. Apostoli, K. H. Schaller, Int Arch Environ Health, A suitable tool for assessing occupational and environmental beryllium exposure, 2001

[30] CSST, L'exposition au béryllium dans le milieu du travail, grille d'autoévaluation, bibliothèque national du Québec, 2003

[31] Site du CSST, information sur le Béryllium, mis à jour le 03/02/2005  
<http://www.prc.cnrs-gif.fr/dossier/comm28.pdf>

[32] Site EDF [www.edf.fr/index.php4?coe\\_i\\_id=209](http://www.edf.fr/index.php4?coe_i_id=209)

---

## **Liste des annexes**

---

**Annexe 1: Typologie INRS des industries consommant le béryllium et ses composés**

**Annexe 2 : Teneur en béryllium dans les eaux de consommation.**

**Annexe 3 : Concentration en béryllium dans les produits frais**

Annexe 1: Typologie INRS des industries consommant le béryllium et ses composés

	Béryllium	
	Oxyde de béryllium	Alliages
Fabrication d'isolateurs et de pièces isolantes en céramique	X	
Production de métaux précieux		X
Première transformation du cuivre		X
Fonderie d'acier		X
Fonderie de métaux précieux		X
Fabrication de ressorts		X
Fabrication d'appareils médico-chirurgicaux	X	X
Métallurgie d'autres métaux non ferreux		X
Mécanique générale		X
Fabrication d'articles de robinetterie		X
Fabrication de moules et de modèles		X
Fabrication de matériels électriques pour moteurs et pour véhicules		X
Fabrication d'instruments scientifiques et techniques	X	X
Fabrication d'instruments d'optique et matériels photographiques		X
Production d'aluminium		X
Production de cuivre		X
Fabrication d'articles métalliques nca		X
Fabrication d'instruments de levage et de manutention		X
Fabrication d'articles d'émission et de transmission hertzienne	X	X
Bijouterie - Joaillerie - Orfèvrerie		X
Fabrication d'articles de sport		X
Chaudronnerie - Tuyauterie		X
Forge - Estampage - Matriçage		X
Découpage - Emboutissage		X
Fabrication de lunettes		X
Horlogerie		X
Travaux d'installation électrique	X	X

Table 6-5. Beryllium Content of Drinking Water

Product	Number of samples	Content (µg/kg)		Technique	Reference
		Mean	Range		
Mineral water (bottled)					
Spain:					
Lanjaron	3	—	0.12±0.01	IEF	Capitan et al. 1989
Ortigosa del Monte	3	<0.6	<0.06	IEF	Capitan et al. 1989
United States:					
All samples	72	<0.1	<0.1–5.2	ICP	Allen et al. 1989
Domestic samples <sup>a</sup>	18	<0.1	<0.1–0.2	ICP	Allen et al. 1989
European samples <sup>b</sup>	54	<0.1	<0.1–5.2	ICP	Allen et al. 1989
Poland:					
Nieszawa	3	0.17	—	ET-AAS	Szczepaniak and Szymanski 1996
Zywiec Zdrój	3	0.15	—	ET-AAS	Szczepaniak and Szymanski 1996
Tap Water					
Spain-Granada	3	—	0.09±0.01	IEF	Capitan et al. 1989
Germany-Mainz	—	0.008 <sup>c</sup>	<0.005±0.009	ET-AAS	Reichert 1973
Germany-Weisbeden	—	—	0.034±0.002	ET-AAS	Sauer and Lieser 1986

Table 6-5. Beryllium Content of Drinking Water (*continued*)

Product	Number of samples	Content ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		Technique	Reference
		Mean	Range		
Saudi Arabia-Riyadh (schools)	59	1.24 <sup>c</sup>	0.4–2.17	ICP-MS	Al-Saleh 1996
The Netherlands	266	<0.1	<0.1–0.2	—	Fonds et al. 1987
	91	<0.05	<0.05–0.21	ICP-MS	Van de Veld-Koerts et al. 1994
United States	—	0.013 <sup>c</sup>	0.01–0.7	—	APHA 1992

Source: Vaessen and Szteke 2000

<sup>a</sup>nine brands

<sup>b</sup>28 brands

<sup>c</sup>arithmetic mean

— = Not specified; ET-AAS = electrothermal atomic absorption spectrometry; ICP = inductively coupled plasma spectroscopy; ICP-MS = inductively coupled plasma mass spectrometry; IEF = ion exchange fluorimetry

### Annexe 3 : Concentration en béryllium dans les produits frais (Srce ATSDR)

Table 6-6. Beryllium Content of Various Fresh Foods

Product	Number of samples	Concentration ( $\mu\text{g}$ Be/kg fresh weight)		Technique	Reference
		Mean	Range		
Bananas, pulp	400	4.2	ND-18	—	Cowgill 1981
Beans	3	0.07	ND-0.07	F	Meehan and Smythe 1967
Beans, kidney	—	2,200 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986
Cabbage	1	0.2	—	F	Meehan and Smythe 1967
Cabbage	95	0.091	ND-0.50	ICP-MS	Bibak et al. 1999
Cane sugar:					
brown	—	30	—	—	Hamilton and Minski 1973
demerara	—	6	—	—	Hamilton and Minski 1973
refined	—	2	—	—	Hamilton and Minski 1973
granulated	—	0.2	—	—	Hamilton and Minski 1973
Carrots, raw	—	<25	—	—	Wolnik et al. 1984
Clams, hardshell	31	2 $\pm$ 3	—	ICP-AES	Caper and Yess 1996
Clams, softshell	10	<2	—	ICP-AES	Caper and Yess 1996
Crabs	6	15	10-20	F	Meehan and Smythe 1967
Crisp bread	—	112 <sup>a</sup>	—	Flame AAS	Zorn and Diem 1974 <sup>b</sup>
Coriander	—	34 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986
Corn, field	—	<25	—	—	Wolnik et al. 1984
Dill	—	59 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986
Egg plant (aubergine)	—	26 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986
Fish, whole:					
Mullet	8	11	1.6-19	F	Meehan and Smythe 1967
Blackfish	4	11	3.7-18	F	Meehan and Smythe 1967
Fish, whole:					
Mullet	2	1.5	ND-2.6	F	Meehan and Smythe 1967
Blackfish	1	0.4	—	F	Meehan and Smythe 1967
Garden pea	—	109 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986
Green pepper	—	42 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986
Hen eggs, yolk	1	0.2	—	F	Meehan and Smythe 1967
Hen eggs, yolk, and white	1	0.06	—	F	Meehan and Smythe 1967
Honey					
Eucaliptus	—	0.18 $\pm$ 0.09	—	ICP-MS	Bettinelli et al. 2000
Robinia	—	0.38 $\pm$ 0.02	—	ICP-MS	Bettinelli et al. 2000



**Table 6-6. Beryllium Content of Various Fresh Foods (continued)**

Product	Number of samples	Concentration ( $\mu\text{g}$ Be/kg fresh weight)		Technique	Reference
		Mean	Range		
Lettuce	—	16 <sup>a</sup>	—	Flame AAS	Zorn and Diem 1974
Meat	3	4	4–5	GC-ECD	Kaiser et al. 1972
Milk	100	0.2	ND–0.7	F	Meehan and Smythe 1967
Mushrooms	1	1.6	—	F	Meehan and Smythe 1967
Mushrooms, European wild	1,303	9	<5–36	ET-AAS	Seeger et al. 1984
Orange juices	—	<1	—	—	McHard et al. 1980
Oysters	59	0.6	0.2–5.4	F	Meehan and Smythe 1967
Oysters, east coast United States	93	<2	—	ICP-AES	Capar and Yess 1996
Oysters, west coast United States	40	<2	—	ICP-AES	Capar and Yess 1996
Parsley	—	77 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986
Peanuts, kernels	2	0.5	0.3–0.8	F	Meehan and Smythe 1967
Pears	—	65 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986
Potatoes	—	59 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986
Potatoes	—	33 <sup>a</sup>	—	Flame AAS	Zorn and Diem 1974
Potatoes	41	0.4–0.6	0.2–1.4	ET-AAS	Hofele et al. 1994
Rice	3	4	3–5	GC-ECD	Kaiser et al. 1972
Rice, peeled	—	72 <sup>a</sup>	—	Flame AAS	Zorn and Diem 1974
Tomatoes	1	0.2	—	F	Meehan and Smythe 1967
Tomatoes	—	17 <sup>a</sup>	—	Flame AAS	Zorn and Diem 1974
Vegetable marrow (pumpkin)	—	20 <sup>a</sup>	—	ICP-AES	Awadallah et al. 1986

<sup>a</sup>Original data based on dry weight; concentrations are recalculated to fresh weight.

— = not specified; AAS = atomic absorption spectroscopy; AES = atomic emission spectroscopy; ET-AAS = electrothermal atomic absorption spectrometry; F = fluorimetry; GC-ECD = gas chromatography electron capture detection; ICP-AES = inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; ICP-MS = inductively coupled plasma-mass spectrometry; ND = not detected