



**INSTITUT  
DE VEILLE SANITAIRE**

Surveiller, alerter, prévenir

Cellule de l'InVS en région Languedoc-Roussillon  
(CIRE)

Affaire suivie par :  
Christine Ricoux  
Tél : 04.67.07.22.89  
Fax : 04.67.07.22.70  
[ars-lr-cire@ars.sante.fr](mailto:ars-lr-cire@ars.sante.fr)

Montpellier, le 14 décembre 2010

**OBJET** : préoccupations sanitaires pour les populations résidentes et à venir sur le site de l'ancienne exploitation minière de la Croix de Pallières

## **A- Contexte et problématique**

La Direction territoriale du Gard (DT 30) de l'ARS LR a saisi la cellule de l'Institut de veille sanitaire en région (Cire) dans le but d'évaluer les risques sanitaires potentiellement en rapport avec des activités humaines, présentes ou futures, sur l'emprise d'un ancien site minier, la Croix de Pallières, situé sur le territoire de la commune de Thoiras. Un arrêté préfectoral du 16 juillet 1971 donne acte de la déclaration d'abandon de tous les travaux de la mine de la Croix de Pallières, dont la concession est renoncée le 19 mars 2004. Ce site appartient à l'heure actuelle à un propriétaire privé, dans le cadre d'un groupement foncier agricole et accueille des personnes itinérantes ou en résidence durable, avec des projets d'extension. Des raves parties y sont parfois organisées. En septembre 2008, la Ddass 30 (actuellement ARS-DT30) a informé la sous-préfecture du Vigan que l'organisation de telles manifestations sur ce site notoirement fortement pollué ne lui paraissait pas en adéquation avec une démarche de santé publique.

Suite à la découverte en 2004 d'une pollution importante par des métaux lourds du village de Saint-Laurent le Minier, implanté pour partie sur et près d'un ancien site minier, la Drire LR (actuellement Dreal LR) a établi un inventaire régional des anciens sites pollués au plomb implantés à proximité d'habitations. Cette mission a été confiée à son expert, Géoderis,

lequel a établi une fiche pour chaque ancien site minier concerné. Le site de la Croix de Pallières faisant partie de ce diagnostic, Géoderis a produit en décembre 2008 un rapport sur les risques miniers environnementaux. Dans ce contexte, se pose la question de l'exposition à des toxiques environnementaux des personnes fréquentant ou résidant sur le site. L'analyse par la Cire des risques sanitaires potentiellement associés à la fréquentation du site de la Croix de Pallières se fonde sur les résultats de l'étude définitive de Géoderis (rapport de décembre 2008).

## **B- Populations, usages et potentiels d'exposition**

Ce site fait l'objet de nombreux usages par des populations de nature différente, conduisant à envisager des expositions de nature elles aussi différentes.

Concernant la notion d'usage, actuellement, une zone d'habitat précaire existe. Elle est composée de véhicules stationnés et équipés pour un usage d'habitation et de quelques habitations construites « en dur », à l'aplomb d'un terril de résidus miniers. En outre, des rave-parties sont organisées régulièrement sur ce site depuis 2008.

Les prévisions d'aménagement font état en matière d'usage d'habitation d'un projet, par le propriétaire des terrains et par une association, la Mine, de création d'un espace d'accueil temporaire pour accueillir des populations itinérantes sur « l'aire naturelle d'accueil temporaire de la mine de la Vieille Pallières » et faciliter l'accompagnement social des accueillis. De plus, un projet de camping à la ferme sur le site est également évoqué. Enfin, un développement d'activités agricoles comprenant le stockage de fourrage et la fabrication de bière est envisagé.

Ces usages conduisent pour les populations concernées à envisager des expositions de nature diverse. En premier lieu, des expositions effectives chroniques pour ceux qui résident sur ce site, que ce soit dans des habitations en dur ou ceux qui vivent dans leurs véhicules équipés et aménagés en habitation. Ainsi que des expositions de très courte durée pour les populations participant aux rave-parties.

Ensuite, des expositions futures de type chronique pour les travailleurs au sein de l'espace d'accueil temporaire et de type courte durée pour ceux qui fréquenteront le camping.

La population est donc très diverse, incluant des enfants, et les types d'exposition et d'activités permettent de conclure à un potentiel d'exposition de cette population.

## **C- Contamination environnementale**

### 1) Zone d'étude

Le site minier de la Croix de Pallières est localisé dans le Gard, au centre d'un triangle formé par les communes d'Anduze (à l'Est du site), de Thoiras, (au Nord-est) et de Saint-Félix de Pallières (au Sud-ouest), la plus grande part de l'emprise minière se situant sur le territoire de la commune de Thoiras. Un cours d'eau (ruisseau de Palleyrolles) traverse le secteur Sud du site. Il présente une coloration rouge intense en aval de la zone de suintement à la base des dépôts de résidus miniers (mine Joseph, secteur sud). Par ailleurs, un chemin de randonnée parcourt le site, du Nord au Sud. Les lieux sont peu ou pas végétalisés, hormis au niveau de la digue principale de résidus de traitement, en partie Nord.

Le site de la Croix de Pallières a été exploité en deux concessions : la concession de Pallières et Gravouillères, en partie Nord, et la concession de Valleraube (mine Joseph), au sud du secteur et en partie droite du ruisseau de Palleyrolles. Une vue aérienne de l'ancien site minier figure en annexe 1.

### 2) Synthèse des mesures environnementales réalisées

Les principaux dépôts miniers observés sur le site d'étude sont constitués de haldes (amoncellements formés par les déchets et stériles issus de l'extraction du minerai) et de résidus de traitement. Géoderis a procédé à des analyses d'eau et de sol dans et autour de la zone minière du site de la Croix de Pallières. Les analyses des échantillons de sols prélevés ont été réalisées par un appareil Niton. Seuls les résultats relatifs aux toxiques (antimoine, arsenic, cadmium, plomb, zinc) sont interprétés dans cette note, à l'exclusion donc des teneurs mesurées en fer et manganèse. Les concentrations en arsenic sont rendues dans le rapport Géoderis de manière approximative et incomplète. Une présentation synthétique de l'ensemble des résultats est reportée en annexe 2.

#### a) Analyses d'eau

Les deux points de prélèvements d'eau (ruisseau de Palleyrolles et lixiviats) réalisés dans la zone d'étude présentent des niveaux de contamination en métaux lourds (cadmium, plomb) importants (supérieurs à 90 mg/l pour le plomb), notamment en aval de la zone d'anciennes activités minières.

## b) Analyses de sols

Des analyses des échantillons de sols prélevés dans les haldes (concessions de Pallières et Gravouillères et de Valleraube) et dans les zones de dépôts de résidus miniers, il ressort des teneurs en toxiques très élevées, de l'ordre de :

- une centaine à un millier de mg/kg, pour l'antimoine
- une centaine à plusieurs milliers de mg/kg, pour l'arsenic (avec quelques résultats inférieurs à la limite de détection dans la concession de Valleraube)
- plusieurs dizaines de mg/kg, pour le cadmium (certains prélèvements dans la concession de Valleraube et dans les résidus miniers sont inférieurs à la limite de détection)
- une centaine à plus de 100 000 mg/kg, pour le plomb
- plusieurs centaines à plusieurs dizaines de milliers de mg/kg pour le zinc

Par ailleurs, le bruit de fond géochimique du site a également été étudié, par la réalisation de prélèvements en dehors des zones de dépôts miniers. Les valeurs en toxiques relevées restent très élevées pour le plomb (une centaine à plusieurs milliers de mg/kg) et l'arsenic (jusqu'à un millier de mg/kg), les deux toxiques étant associés pour les plus fortes valeurs. Les concentrations de cadmium et d'antimoine dans les sols restent très importantes, mais inférieures à celles rencontrées dans l'ancienne zone minière, de même que pour le zinc.

La zone d'implantation actuelle des caravanes (terril de résidus de traitement au Nord du site) est concernée par ces résultats.

## **D- Préoccupation de santé publique**

### 1) Actions sanitaires déjà menées

Un rapport intermédiaire de Géoderis sur la situation du site, daté de juin 2007, a déjà fait l'objet d'une analyse par la Cire (note Cire LR du 7 septembre 2007). Les conclusions de cette note, portant sur des résultats intermédiaires faisant apparaître des concentrations en plomb, arsenic et zinc élevées, estimaient des plombémies attendues supérieures au seuil d'intervention fixé pour protéger les enfants de moins de six ans. La Cire recommandait alors la réalisation d'un dépistage du saturnisme infantile et la mise en œuvre de mesures de gestion immédiates destinées à réduire l'exposition de la population présente sur le site, dans l'attente du rapport définitif de Géoderis.

Le médecin inspecteur de la Ddass 30, après visite sur site le 21 septembre 2007, confirmait la présence de caravanes installées sur le terril de résidus miniers, apparemment occupées de façon permanente, notamment par au moins une famille avec un enfant en bas âge. Le dépistage du saturnisme infantile alors organisé n'a pas eu de suite, les parents du jeune enfant ayant quitté les lieux. Le maire de Thoiras, le propriétaire du terrain et les occupants des lieux ont été informés par l'intermédiaire de la Ddass et de la Drire de l'incompatibilité de l'état des milieux avec un habitat permanent. En novembre 2007, la Drire, sollicitée dans le cadre du plan local d'urbanisme de Thoiras, a émis des réserves sur la constructibilité des terrains concernés.

## 2) Analyse sanitaire de la situation

Les principaux effets sanitaires et les valeurs toxicologiques de référence des toxiques en cause (antimoine, arsenic, cadmium, plomb) sont détaillés en annexe 3. L'ensemble du site étudié présente des teneurs en métaux lourds (antimoine, cadmium, plomb) et métalloïdes (arsenic) telles que toute occupation, temporaire et qui plus est permanente, expose la population concernée à un risque sanitaire élevé.

Le risque sanitaire est lié aussi bien à une exposition par inhalation, même s'il est plus réduit dans les zones comportant des matériaux de forte granulométrie moins susceptibles d'être mis en suspension dans l'air, qu'à une exposition par ingestion directe (par contact avec les sols et les poussières, en particulier par portage mains-bouche chez les enfants) ou indirecte dans le cas où des produits animaux et végétaux élevés ou cultivés sur place sont consommés.

## **E- Conclusion, discussion, et recommandations**

L'analyse du contexte environnemental lié à l'ancienne exploitation minière de la Croix-de-Pallières met en évidence des concentrations en métaux lourds et métalloïdes (antimoine, arsenic, cadmium, plomb) dans les sols très importantes au niveau de l'ensemble du site. La résidence plus ou moins permanente de personnes ou l'installation d'activités de type agricole sur l'emprise de cet ancien site minier fortement pollué, telles qu'elles sont envisagées, apparaissent donc tout à fait inadéquates, l'état des milieux étant incompatible avec leur usage. Il paraît ainsi nécessaire d'exclure toute activité d'occupation même momentanée ou transitoire sur ce site, à défaut d'actions immédiates de dépollution ou de confinement. La mise en sécurité de la zone ainsi qu'au minimum une information du public aux abords du site apparaissent de plus indispensables. Ces recommandations s'appliquent également aux rave-parties régulièrement organisées sur le site, le piétinement des terres

polluées remobilisant la pollution des sols sous forme de poussières auxquelles les participants aux manifestations et les riverains sont potentiellement exposés.

Par ailleurs, il convient en action immédiate que les enfants vivant, y compris provisoirement, sur les lieux bénéficient d'un suivi sanitaire, sous forme d'un dépistage du saturnisme infantile.

Enfin, il conviendrait de mesurer l'exposition des riverains du site de manière représentative dans les sols et l'air autour des habitations, le cas échéant, en veillant à déterminer les origines des pollutions éventuellement relevées.

**L'ingénieur du génie sanitaire de la Cire  
Christine Ricoux**

# Annexe1

Vue aérienne de l'emprise de l'ancien site minier de la Croix de Pallières



## Annexe2

### Présentation synthétique des résultats de l'étude environnementale du site (rapport Géoderis, décembre 2008)

#### *Analyses d'eau*

Les analyses d'eau (cinq points de mesure, numérotés de PR1 à PR5) ont été effectuées dans un laboratoire pour trois d'entre elles, les deux autres n'ayant fait l'objet que de mesures de conductivité et de pH (PR1 et PR5). Les points PR1 et PR3, situés en amont de la mine, sont peu contaminés. Les points PR2, PR4 et PR5 (lixiviats du ruisseau), dans la zone d'étude, présentent des niveaux de contamination en métaux lourds importants. Ces résultats sont comparés dans le tableau 1 aux valeurs limites de substances dans les eaux brutes destinées à produire de l'eau de consommation humaine.

Tableau 1 : résultats synthétisés des analyses d'eau

	Points PR2 - PR4	Valeurs limites eaux brutes destinées à la consommation humaine (A1 - A3)
cadmium ( $\mu\text{g/l}$ Cd)	61 - 41	5 - 5
cuivre ( $\mu\text{g/l}$ Cu)	- 577	50 - 1000
fer ( $\text{mg/l}$ Fe)	33 - 172	0,3 - 1
manganèse ( $\mu\text{g/l}$ Mn)	2 345 - 3 885	50 - 1000
plomb ( $\text{mg/l}$ Pb)	655 - 94	10 - 50
zinc ( $\text{mg/l}$ Zn)	14 320 - 8 098	3 - 5

#### *Analyses de sol, dépôts de résidus miniers*

##### a) Mesures sur les haldes

Les haldes sont caractérisées par un volume très important de résidus miniers.

##### *a-1) Concession de Pallières et Gravouillères*

Cette concession se situe dans la partie nord du secteur. Les haldes analysées sont localisées sur le site minier principal de la concession. Elles se présentent en grande partie sous forme de matériau à forte granulométrie. Elles sont marquées par l'absence de végétalisation. Les valeurs extrêmes (minimum - maximum) des résultats d'analyse des points PT38 à PT40, PT47 et PT48 sont comparées à une gamme de valeurs référentielle en France (tableau 2).



**Tableau 2 : résultats synthétisés des analyses de sols (concession de Pallières et Gravouillères)**

<i>mg/kg de sol</i>	PT38 à PT40, PT47 à PT48	Gammes de valeurs observées en France*	
		sols ordinaires	sols avec fortes anomalies naturelles
antimoine	161 à 810	---	---
arsenic	100 à 5000	1 à 25	60 à 230
cadmium	33 à 92	0,05 à 0,45	2 à 7
plomb	863 à 113 212	9 à 50	100 à 3 000
zinc	500 à 14 084	10 à 100	250 à 3 800

\* Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Inra, 1997

*a-2) Concession de Valleraube (mine Joseph, PR6)*

La mine Joseph se situe au sud du secteur, en partie droite du ruisseau de Palleyrolles, dont la qualité est très impactée par la pollution générée par les résidus miniers. Les matériaux constitutifs du lieu sont de granulométrie hétérogène (grossière à fine). Le site est partiellement végétalisé. Les valeurs extrêmes des points PT15 à PT25 sont comparées au même référentiel que précédemment (tableau 3).

**Tableau 3 : résultats synthétisés des analyses de sols (concession de Valleraube)**

<i>mg/kg de sol</i>	PT15 à PT25	Gammes de valeurs observées en France*	
		sols ordinaires	sols avec fortes anomalies naturelles
antimoine	<LD** à 1 070	---	---
arsenic	<LD à 3 000	1 à 25	60 à 230
cadmium	<LD à 133	0,05 à 0,45	2 à 7
plomb	109 à 68 899	9 à 50	100 à 3 000
zinc	<LD à 5 609	10 à 100	250 à 3 800

\*Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Inra, 1997.

\*\*LD : limites de détection, non précisées pour le Nîton

**b) Mesures sur les résidus de traitement**

Les résidus de traitement sont localisés en secteur nord de la zone étudiée (au niveau de la concession Pallières et Gravouillères). Ils comportent une part importante de matériaux de granulométrie fine.

*b-1) Digue principale de résidus de traitement (PR7)*

Le site est végétalisé. Le tableau 4 synthétise les résultats d'analyse (PT2 à PT6) en les comparant au référentiel retenu.

**Tableau 4 : résultats synthétisés des analyses de sols (digue principale de résidus miniers)**

mg/kg de sol	PT2 à PT6	Gammes de valeurs observées en France*	
		sols ordinaires	sols avec fortes anomalies naturelles
antimoine	106 à 207	---	---
arsenic	nc***	1 à 25	60 à 230
cadmium	<LD à 120	0,05 à 0,45	2 à 7
plomb	1 164 à 8 379	9 à 50	100 à 3 000
zinc	1 855 à 24 726	10 à 100	250 à 3 800

\*Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Inra, 1997.

\*\*LD : limites de détection, non précisées pour le Nïton

\*\*\*nc : non communiqué

*b-2) Terril de résidus miniers (PR8)*

Le site se situe en face du précédent. Il n'est pas végétalisé.. Des caravanes se sont installées en résidence permanente sur ce terril de résidus miniers. Les résultats d'analyse des points PT57, PT58 et PT63 sont synthétisés dans le tableau 5.

**Tableau 5 : résultats synthétisés des analyses de sols (terril de résidus miniers)**

mg/kg de sol	PT57, PT58, PT63	Gammes de valeurs observées en France*	
		sols ordinaires	sols avec fortes anomalies naturelles
antimoine	369 à 906	---	---
arsenic	600 à 2 500	1 à 25	60 à 230
cadmium	52 à 183	0,05 à 0,45	2 à 7
plomb	4 376 à 38 668	9 à 50	100 à 3 000
zinc	6 075 à 44 902	10 à 100	250 à 3 800

\*Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Inra, 1997.

*b-3) Zone de dépôt de résidus miniers (PR9)*

Le site de prélèvements est localisé au sud de la digue principale de résidus de traitement. Il n'est pas végétalisé. Les concentrations extrêmes en toxiques observées sur la zone de dépôts (PT43, PT44) figurent dans le tableau 6.

**Tableau 6 : résultats synthétisés des analyses de sols (zone de dépôts miniers)**

	PT41 à PT46	Gammes de valeurs observées en France*
--	-------------	----------------------------------------

<i>mg/kg de sol</i>		sols ordinaires		sols avec fortes anomalies naturelles	
antimoine	<LD à 1 174		---		---
arsenic	700		1 à 25		60 à 230
cadmium	<LD à 160		0,05 à 0,45		2 à 7
plomb	687 à 136 083		9 à 50		100 à 3 000
zinc	1 179 à 22 239		10 à 100		250 à 3 800

\*Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Inra, 1997.

\*\*LD : limites de détection, non précisées pour le Niton

### **Analyses de sol, hors dépôts de résidus miniers**

Des prélèvements ont été réalisés en dehors des zones de dépôts miniers, afin d'évaluer la part du fond géochimique et l'impact des dépôts miniers (PT7, PT11, PT12, PT14, PT26 à PT38, PT54 à PT56, PT60 à PT62). Géoderis attribue la variabilité des teneurs en polluants observée sur ces points de mesure par l'anomalie du fond géochimique pour les plus fortes valeurs. Pour certains des prélèvements réalisés en dehors des zones de dépôts (PT10 à PT14, PT26, PT35, PT51 à PT53), Géoderis indique que l'origine naturelle ou anthropique de la contamination des sols n'a pu être établie. Le tableau 7 présente les résultats d'analyse extrêmes, en distinguant ceux pour lesquels Géoderis se prononce pour un bruit de fond géochimique naturel de ceux pour lesquels un doute subsiste.

**Tableau 7 : résultats synthétisés des analyses de sols (hors zones de dépôts miniers)**

<i>mg/kg de sol</i>	Bruit de fond géochimique		Gammes de valeurs observées en France*	
	naturel	non tranché	sols ordinaires	sols avec fortes anomalies naturelles
antimoine	<LD à 251	<LD à 622	---	---
arsenic	? à 1000	nc***	1 à 25	60 à 230
cadmium	<LD à 40	<LD à 389	0,05 à 0,45	2 à 7
plomb	113 à 9 745	592 à 15 597	9 à 50	100 à 3 000
zinc	<LD à 1 635	49 à 126 207	10 à 100	250 à 3 800

\*Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Inra, 1997.

\*\*LD : limites de détection, non précisées pour le Niton

\*\*\*non communiqué

## Annexe3

Principaux effets sanitaires et valeurs toxicologiques de référence de l'antimoine, l'arsenic, le cadmium et le plomb.

### Arsenic

#### *Propriétés chimiques*

Formule : As

N° CAS = 7440-38-2

Degrés d'oxydation : -III, 0, +III, +V

#### *Sources environnementales et utilisation*

Un tiers environ du flux arsenical atmosphérique est d'origine naturelle. La source naturelle principale d'arsenic est l'activité volcanique, la volatilisation à basse température venant au second rang. La production mondiale d'arsenic est estimée à 60 000 tonnes par an. Environ 70% de la production industrielle mondiale d'arsenic est utilisée pour le traitement du bois d'œuvre par l'arséniate double de cuivre et de chrome, 22% pour la préparation des produits chimiques à usage agricole (insecticides, raticides, herbicides, fongicides), le reste entrant dans l'industrie des colorants, la tannerie, la composition de certains verres, produits pharmaceutiques et alliages non ferreux. Les exploitations minières, la fusion des métaux non ferreux, le brûlage de la végétation et l'utilisation de combustibles fossiles sont les principaux processus industriels qui contribuent à la pollution anthropogénique de l'air des sols et de l'eau par l'arsenic.

#### *Concentrations atmosphériques dans l'environnement et exposition humaine*

Les concentrations en arsenic observées selon certaines zones sont les suivantes :

- zone rurale : 0,2-1,5 ng/m<sup>3</sup>
- zone urbaine : 0,5-3 ng/m<sup>3</sup>
- zone industrielle : <50 ng/m<sup>3</sup>

L'exposition à l'arsenic, en dehors du cadre professionnel, est essentiellement due à l'ingestion d'aliments ou d'eau contaminés. L'exposition par la voie respiratoire peut correspondre à 10 µg/jour environ chez un fumeur et 1 µg/jour environ chez un non-fumeur, quelquefois davantage dans les zones polluées. Sur les lieux de travail qui bénéficient de bonnes pratiques en matière d'hygiène et de sécurité, l'exposition ne dépasse généralement pas 10 µg/m<sup>3</sup> (en moyenne pondérée par rapport au temps calculée sur 8 heures).

Cependant, des concentrations pouvant atteindre plusieurs milligrammes par  $\text{mg}/\text{m}^3$  ont été relevées dans l'air de certains lieux de travail.

### ***Métabolisme***

L'arsenic est facilement absorbé par les voies digestive, respiratoire et cutanée. Il est transporté par le sang et distribué rapidement aux divers organes. Les composés arséniés traversent la barrière hémato-méningée (sans se fixer durablement au cerveau) et la barrière placentaire. La concentration des métabolites de l'arsenic dans les urines (arsenic minéral, acides monométhylarsonique et diméthylarsinique) est la plus révélatrice de la dose d'arsenic minéral absorbée par un individu. En général elle se situe entre 5 et 20  $\mu\text{g}$  d'arsenic par litre. Lorsque des particules aéroportées sont inhalées, l'absorption de l'arsenic qu'elles renferment dépend dans une très large mesure de la solubilité et de la taille des particules.

### ***Effets sanitaires***

#### Toxicité aiguë

Après inhalation, les sujets présentent une irritation du tractus respiratoire (nez, trachée, bronches) qui se traduit par une toux, une dyspnée et des douleurs thoraciques. Une irritation des conjonctives est également notée.

#### Toxicité chronique

On constate, en milieu industriel :

- une atteinte cutanée avant tout de mécanisme irritatif, (dermatites et plaies), des mélanodermies, kératodermies, et tumeurs bénignes ou malignes ; enfin, de très rares réactions allergiques,
- une atteinte des muqueuses : rhinite, perforation de la cloison nasale, gingivite, stomatite, laryngite,
- une polynevrite sensitivomotrice débutant aux membres inférieurs,
- une atteinte sanguine : anémie et neutropénie ou thrombocytopénie,
- enfin, moins fréquemment, des atteintes digestives (gastro-entérites), hépatiques, rénales, et des troubles cardio-vasculaires (troubles circulatoires périphériques).

#### Mutagenèse

Une augmentation du nombre d'aberrations chromosomiques a été retrouvée dans les lymphocytes d'ouvriers exposés à l'arsenic.

### Cancérogenèse

Plusieurs études épidémiologiques ont mis en évidence une élévation du nombre de cancers du poumon et de la peau chez les personnes exposées à l'arsenic. Le risque de cancers du poumon est important et des relations doses réponses ont été établies. Le rôle de facteurs adjuvants comme le tabac et le dioxyde de soufre serait important dans la fréquence de ces cancers. D'autres localisations tumorales sont suspectées (foie, sang), mais non prouvées.

### Tératogenèse

Une étude effectuée chez des employés exposés à l'arsenic, mais aussi à d'autres toxiques, a mis en évidence des effets tératogènes et embryotoxiques : augmentation des avortements spontanés, petits poids à la naissance, malformations.

### **Valeurs toxicologiques**

#### Milieu professionnel

Aux Etats-Unis, l'ACGIH a fixé en 1991 à  $0,2 \text{ mg/m}^3$  (exprimé en As) la valeur limite d'exposition à l'arsenic et ses composés solubles dans l'air des locaux de travail.

En France, le décret du 1<sup>er</sup> février 1988 prescrit pour l'arséniate de plomb une valeur limite de moyenne d'exposition (VME) de  $0,15 \text{ mg/m}^3$  exprimée en Pb.

#### Valeurs toxicologiques de référence

##### *1) effets à seuil*

L'ATSDR propose en 2007 pour une exposition par voie orale :

- aiguë :  $\text{MRL}=5.10^{-3} \text{ mg/kg/jour}$
- chronique :  $\text{MRL}=3.10^{-4} \text{ mg/kg/jour}$

Pour une exposition par inhalation, l'OEHHA propose en 2008 :

- exposition aiguë :  $\text{REL}=2.10^{-4} \text{ mg/m}^3$
- exposition de 8 heures :  $\text{REL}=1,5.10^{-5} \text{ mg/m}^3$
- exposition chronique :  $\text{REL}=1,5.10^{-5} \text{ mg/m}^3$

##### *2) effets sans seuil*

L'OEHHA propose en 2009 :

- exposition par inhalation :  $\text{ERU}=3,3.10^{-3} (\mu\text{g/m}^3)^{-1}$
- exposition par ingestion :  $\text{ERU}=1,5 (\text{mg/kg/jour})^{-1}$

### ***Références bibliographiques***

International programme on chemical safety (IPCS). Environmental health criteria series. Arsenic. N°224.

International programme on chemical safety (IPCS). Health and safety guide. Inorganic arsenic compounds. N°70. 1992.

INRS. Arsenic et composés minéraux. Fiche toxicologique n°192. Edition 1992.

Ineris, fiches toxicologiques et environnementales des substances chimiques

∞ ∞ ∞ ∞ ∞ ∞ ∞ ∞ ∞ ∞ ∞ ∞

## **Plomb**

### ***Propriétés chimiques***

Formule : Pb

N°CAS = 7439-92-1

Degrés d'oxydation :

### ***Sources environnementales***

Le plomb est présent naturellement en quantité très faible dans l'environnement, les sources d'exposition étant essentiellement anthropiques. Les concentrations en plomb dans les sols et la poussière de maison vont de 5 µg/kg à quelques dizaines de milligrammes par gramme dans les zones contaminées. Le plomb étant peu mobile, sa concentration dans le sol reste pratiquement constante. L'exposition de la population au plomb se fait par des voies multiples dont les principales sont :

- l'ingestion d'aliments contenant du plomb (après pénétration foliaire dans les végétaux, concentration dans les tissus ou liquides comestibles d'origine animale ou contamination lors de la production ou la conservation des denrées) ;
- la déglutition, après portage main bouche, des poussières et des écailles déposées sur les sols dans l'habitat (notamment par dégradation des anciennes peintures au plomb) ou à l'extérieur ;
- la consommation d'eau de boisson chargée lors de son séjour dans des canalisations riches en plomb (conduites ou soudures) ;
- l'inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources générant du plomb (activités minières et métallurgiques, aérosols mêlés aux gaz d'échappement des véhicules à moteur...).

La consommation de poissons frais et de moules contribue de manière plus importante à l'apport alimentaire en plomb qu'à celui en cadmium. Cette constatation s'applique encore plus particulièrement aux produits de la mer en conserve (sardines, anchois, maquereaux), surtout lorsqu'ils sont conditionnés en boîtes soudées.

### ***Effets sanitaires***

Le plomb perturbe de nombreuses voies métaboliques et différents processus physiologiques. Les principaux organes cibles sont le système nerveux central, les reins et la moelle osseuse.

### Toxicocinétique et métabolisme

Les voies d'absorption du plomb sont principalement digestive et respiratoire. L'absorption percutanée n'est notable que pour les dérivés organiques. Chez l'adulte, 5 à 10% du plomb ingéré est absorbé alors que chez l'enfant, l'absorption est comprise entre 30 et 55 %. Les régimes carencés en fer ou en calcium, l'augmentent. Le plomb sanguin ne représente que 1 à 2 % de la quantité présente dans l'organisme. Dans le sang, 98 % du métal sont dans le globule rouge. Les tissus mous (surtout le rein, mais aussi le foie, la rate, le cerveau) contiennent 5 à 10 % de la dose interne qui représente la quasi-totalité du plomb biologiquement actif. Plus de 90 % du pool de plomb chez l'adulte - et plus de 75 % chez l'enfant - sont osseux. Dans l'os, seul le plomb présent au niveau de la moelle est biologiquement actif. La plus grande partie du stock osseux est liée à l'os compact ; elle ne produit pas d'effet toxique, mais elle peut être relarguée massivement en cas de déminéralisation (ostéoporose, tumeur osseuse, immobilisation prolongée) ; de même, le pool de plomb biologiquement actif augmente pendant la grossesse et l'allaitement. Le plomb franchit facilement la barrière placentaire et à la naissance, les plombémies de la mère et de l'enfant sont peu différentes. L'excrétion du plomb est principalement urinaire. L'excrétion lactée est faible. A l'arrêt de l'exposition au métal, la décroissance de la plombémie est biphasique avec une première période dont la demi-vie est voisine de 30 jours et une phase terminale, correspondant au compartiment osseux, de demi-vie supérieure à 10 ans. Ces demi-vies sont très augmentées, en cas d'insuffisance rénale.

### Exposition aiguë

Les effets du plomb sur le système nerveux central diffèrent selon l'importance de l'exposition. Une intoxication importante peut provoquer une encéphalopathie avec hypertension intracrânienne se traduisant par une apathie, des céphalées, des vomissements, puis une confusion, une somnolence, des troubles de l'équilibre, suivies d'un coma et de convulsions pouvant conduire à la mort. Des séquelles neurologiques et



comportementales importantes peuvent être observées : retard psychomoteur, épilepsie, cécité, hémiparésie. Ces formes graves de l'intoxication peuvent être observées lorsque la plombémie dépasse 700 (et généralement 1000)  $\mu\text{g/l}$ , chez l'enfant, 2000  $\mu\text{g/l}$ , chez l'adulte. Des intoxications moins sévères peuvent être à l'origine d'irritabilité, de troubles du sommeil, d'anxiété, de perte de mémoire, de confusion et de fatigue ; elles correspondent à des plombémies comprises entre 500 et 700  $\mu\text{g/l}$ , chez l'enfant. Une exposition élevée peut être à l'origine d'une tubulopathie proximale avec syndrome de Toni-Debré-Fanconi (hyperaminoacidurie, glycosurie, hypercalciurie, hyperphosphaturie) ; ce tableau clinique correspond à des contaminations massives avec une plombémie supérieure à 700  $\mu\text{g/l}$ . Des atteintes tubulaires plus discrètes, se traduisant par une fuite urinaire de protéines de faible poids moléculaire et une enzymurie, peuvent être observées à des niveaux d'imprégnation plus faibles (dès 400  $\mu\text{g/l}$ ). En cas d'intoxication massive, on peut parfois observer une hépatite cytolytique. La colique du plomb est rare chez l'enfant. Par contre, des douleurs abdominales intermittentes sont plus fréquentes, associées à une constipation, voire à l'anorexie.

#### Exposition chronique

Les effets infracliniques sont les plus courants et se traduisent par un retard léger du développement psychomoteur et une diminution de l'acuité auditive. Les travaux récents montrent que les effets neurotoxiques du plomb sont sans seuil ; il existe une corrélation inverse entre la plombémie et le quotient intellectuel qui persiste, même lorsque la plombémie est inférieure à 150  $\mu\text{g/l}$  : une perte de 1 à 2 points de QI est observée lorsque la plombémie passe de 100 à 200  $\mu\text{g/l}$ . Les troubles mentaux organiques induits par le plomb sont durables [Needleman *et al.*, 1990]. Des études longitudinales ont montré que les individus intoxiqués pendant leur petite enfance conservent un déficit cognitif quelques années plus tard et encore pendant l'adolescence et à l'âge adulte. Lorsqu'ils sont exposés à la présence de plomb dans l'environnement, les enfants, particulièrement ceux âgés de moins de 6 ans, constituent une population à risque pour plusieurs raisons :

- pendant les premières années de sa vie, l'enfant porte spontanément les mains et les objets à la bouche. Il ingère ainsi une grande quantité de poussières, ces dernières peuvent être très riches en plomb,
- près de 50 % du plomb ingéré passe dans le sang (10 % uniquement chez l'adulte),
- pour une même imprégnation, les effets toxiques du plomb sont plus importants et plus sévères que chez l'adulte, en raison des processus de développement cérébral,
- enfin, le plomb passe la barrière trans-placentaire et l'intoxication peut commencer dès la vie intra-utérine.

Une atteinte tubulo-interstitielle et glomérulaire responsable d'une insuffisance rénale chronique, peut faire suite à une exposition prolongée à un niveau correspondant à une plombémie supérieure à 600 µg/l. La néphropathie saturnine est associée à une exposition à des niveaux élevés de plomb pendant plusieurs années, voire plusieurs dizaines d'années, telles qu'on peut la rencontrer pendant la vie professionnelle. Par contre, les effets à long terme d'une exposition environnementale sont peu connus. Dans la néphropathie saturnine, on rencontre très fréquemment l'hyperuricémie et la goutte, la lésion tubulaire entraînant une réabsorption anormalement élevée de l'acide urique. C'est là une spécificité de l'atteinte rénale par le plomb par rapport à celle provoquée par d'autres métaux. Plusieurs enquêtes épidémiologiques suggèrent fortement une relation entre l'exposition au plomb et la maladie hypertensive, même à des niveaux d'exposition très faibles comparables à ceux auxquels une très large fraction de la population est exposée [Sharp et al., 1988]. Le plomb a une action inhibitrice sur la synthèse de l'hémoglobine et peut provoquer des anémies normochromes et normocytaires. Il inhibe diverses enzymes et principalement, la déshydratase de l'acide delta-aminolévulinique (ALA) et l'hème synthétase, ce qui entraîne une accumulation de l'ALA dans le sang et les urines (ALAU) et des protoporphyrines-zinc dans les hématies (PPZ). C'est pourquoi, le dosage de l'ALAU et des PPZ sont parfois utilisés à des fins de diagnostic. Le plomb diminue également la durée de vie des hématies et modifie le métabolisme du fer. Les anémies des enfants intoxiqués par le plomb sont souvent hypochromes et microcytaires, parce qu'une carence en fer est fréquemment associée à l'intoxication saturnine. Une exposition importante peut être à l'origine de bandes radio opaques denses (versant métaphysaire des cartilages de conjugaison des os longs). Lors d'une imprégnation chronique au long cours, comme c'est le cas notamment pour des personnes âgées, il peut y avoir mobilisation du plomb stocké dans les os vers les tissus mous lors des phénomènes de déminéralisation fréquents à cet âge.

#### Génotoxicité, tératogénicité et cancérogénicité

Les effets du plomb sur la reproduction sont divers : hypofertilité masculine avec altération de la production de spermatozoïdes, tératospermie augmentée, modification des taux de testostérone, LH, FSH ; diminution du développement staturo-pondéral et psychomoteur de l'enfant, augmentation des cas d'hypotrophie et d'avortements spontanés, prématurité, en cas d'exposition pendant la grossesse. Seules des études récentes chez l'adulte en milieu professionnel suggèrent un effet cancérigène du plomb (poumon, estomac et peut-être vessie). Le Centre international de recherche sur le cancer a classé le plomb inorganique et ses composés dans le groupe 2B, celui des cancérogènes possibles pour l'Homme. Les preuves sont principalement issues des études animales et sont très limitées en population humaine. L'agence américaine pour la protection de l'environnement a classé ces mêmes

composés dans le groupe B2 dans lequel sont rangées les substances probablement cancérogènes pour l'homme.

### ***Valeurs toxicologiques***

#### Valeurs toxicologiques de référence

Sur la base des études de variation de la plombémie, l'OMS (JECFA) recommande pour le **plomb une dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP) de 25 µg/kg de poids corporel** [OMS, 1986], soit une dose journalière admissible égale à 3,5 µg/kg de poids corporel. En effet, en deçà d'une dose de 4 µg/jour/kg de poids corporel, les études disponibles ne mettent pas en évidence d'augmentation de la plombémie. Il n'existe pas de véritable valeur toxicologique de référence entre l'exposition au plomb et la survenue d'effets sanitaires indésirables. Ces effets sont en revanche prévisibles à partir de la plombémie et la caractérisation du risque se fait habituellement à partir de la plombémie attendue dans la population la plus sensible que constituent les jeunes enfants.

En France, le seuil réglementaire d'intervention sanitaire définissant l'intoxication chez un enfant a été fixé à 100 µg/l de plomb (décrets et arrêtés d'application de la loi n°98-657 du 29 juillet 1998 de lutte contre les exclusions). Le CSHPF a retenu la valeur de 3,5 µg/kg de poids corporel comme recommandation de dose journalière admissible. D'après la directive 2001/22/CE, la concentration maximale autorisée de plomb dans les poissons est de 0,2 mg/kg de poids à l'état frais pour les poissons non prédateurs et de 0,4 mg/kg pour les poissons prédateurs (dont l'anguille). Le Conseil supérieur de l'hygiène publique de France recommande une concentration maximale en plomb dans la chair des poissons de 0,5 mg/kg.



## **Antimoine**

### ***Propriétés chimiques***

Formule : Sb

N° CAS = 7440-36-0

### ***Sources environnementales et utilisation***

L'antimoine est un sous-produit de fabrication de minerais de plomb et de zinc, notamment. Il est présent naturellement dans la croûte terrestre et les rejets dans l'atmosphère proviennent

aussi bien de sources naturelles que de sources anthropiques. 41% des émissions dans l'air proviennent de sources naturelles : particules de sols transportées par le vent, volcans aérosols marins, feux de forêt, sources biogéniques. Les sources anthropiques de rejet dans l'atmosphères incluent l'industrie des métaux non ferreux (extraction minière, fusion, raffinage) et la combustion de charbon et des déchets. La plus grande partie de l'antimoine dispersé dans l'environnement est retrouvée dans les sols. L'antimoine peut être associé à des dépôts de minerais non ferreux, et c'est sous cette forme qu'il est le plus souvent émis dans l'atmosphère.

### ***Concentrations ubiquitaires***

On retrouve dans l'air, en environnement continental, une concentration d'antimoine inférieure à 1 ng/m<sup>3</sup>. Cette concentration est inférieure à 0,1 ng/m<sup>3</sup> en environnement marin. Dans les eaux de surface et les eaux de mer, la concentration d'antimoine est inférieure à 0,5 µg/l. Elle est inférieure à 0,1 µg/l dans les eaux de pluie et les eaux souterraines. Dans les sols, et les sédiments, la concentration naturelle d'antimoine est inférieure à 1 mg/kg.

### ***Métabolisme***

Aucune donnée quantitative n'existe chez l'Homme concernant l'absorption de l'antimoine par inhalation ou voie cutanée. L'antimoine ne subit pas de métabolisation. Comme lorsqu'il est ingéré, il est faiblement absorbé par voie gastro-intestinale, les fécès constituent probablement la voie principale d'élimination de l'antimoine.

### ***Effets sanitaires***

#### Toxicité aiguë

L'ingestion accidentelle par voie orale de trioxyde d'antimoine a entraîné des sensations de brûlures d'estomac, des coliques, des nausées, des vomissements et parfois des collapsus. Des effets gastro-intestinaux ont été signalés chez des travailleurs exposés à des poussières d'antimoine. Une application cutanée de trioxyde d'antimoine pendant 24 heures n'a pas entraîné d'effet dermatologique ou systématique.

#### Toxicités subchronique et chronique

L'exposition professionnelle

# Zinc

## ***Propriétés chimiques***

Formule : Zn

N° CAS = 7440-66-6

Principaux degrés d'oxydation : +II

## ***Sources environnementales et utilisation***

Le zinc est très répandu dans l'environnement. La plupart des roches et de nombreux minéraux renferment du zinc. Le zinc présent dans l'atmosphère par suite de processus naturels provient d'émissions ignées et de feux de forêt. Sur le plan commercial, le minerai le plus important est la sphalérite ou blende (ZnS), qui constitue la principale source de zinc pour l'industrie. En 1994, la production mondiale de zinc était de plus de 7 millions de tonnes et la consommation de zinc métallique a atteint 6,9 millions de tonnes. Le zinc est largement utilisé pour la protection d'autres métaux (zingage, galvanisation), dans le BTP et pour la confection d'alliages divers. Les dérivés minéraux du zinc ont des applications diverses, notamment dans la fabrication d'équipements automobiles, d'accumulateurs et de piles sèches. On utilise les organo-zinciques comme fongicides, comme antibiotiques et comme lubrifiants. Les principales émissions de zinc dues aux activités humaines proviennent de l'extraction des minerais, la production de zinc, fer et acier, la corrosion des structures galvanisées, la combustion du charbon et de carburants divers, l'élimination et l'incinération des déchets et enfin, l'utilisation d'engrais et de pesticides à base de zinc.

## ***Concentrations atmosphériques dans l'environnement et exposition humaine***

La concentration de zinc dans l'air est influencée par les conditions géologiques et anthropogéniques locales. Elle peut varier dans de larges proportions. La concentration naturelle de zinc dans l'atmosphère peut aller jusqu'à 300 ng/m<sup>3</sup>. Près d'une source anthropogénique, elle peut atteindre 8 mg/m<sup>3</sup>. La concentration de zinc inhalée dans l'air ambiant est négligeable, mais sur les lieux de travail, l'exposition aux poussières et aux vapeurs contenant du zinc peut varier dans des proportions importantes.

## ***Métabolisme***

Les informations portant sur l'absorption pulmonaire de zinc chez l'Homme sont limitées et compliquées par l'absorption gastro-intestinale. Sa demi-vie biologique est de 280 jours

environ. Les composés du zinc sont rapidement solubilisés dans le poumon et ne s'accumulent pas dans le tractus respiratoire (demi-vie environ 13 heures). Des taux élevés de zinc ont été retrouvés dans les urines. Une concentration de 0,6 à 0,7 mg/l de zinc a été ainsi mesurée dans les urines des ouvriers exposés à des fumées d'oxyde de zinc à des concentrations de 3 à 5 mg/m<sup>3</sup>. Le zinc, en tant qu'élément essentiel, n'est pas métabolisé. Il entre dans la structure de nombreux métallo enzymes.

### ***Effets sanitaires***

Le zinc est un nutriment essentiel pour l'Homme et l'animal. Il est nécessaire au fonctionnement de nombreux métallo enzymes. Comme tel, il est requis pour maintenir un métabolisme normal des acides nucléiques, des protéines et des membranes, ainsi que pour la croissance et la division cellulaire. Il joue également un rôle dans le maintien de la structure des gènes. De ce fait, les effets toxiques sont davantage liés à une déficience en zinc qu'à une surexposition. Dans ces conditions, de fortes doses sont nécessaires pour induire une toxicité.

### Toxicité aiguë

L'inhalation de composés de zinc (environ 1 mg/m<sup>3</sup>), en particulier les fumées d'oxyde de zinc, engendre une irritation et une inflammation pulmonaire. L'exposition par la voie respiratoire au chlorure de zinc contenu dans les bombes fumigènes utilisées par les forces armées a produit les effets suivants : œdème et fibrose interstitiels, pneumonie, œdème de la muqueuse bronchique, ulcérations et même mort en cas d'extrême exposition dans un espace confiné. Ces effets pourraient s'expliquer par la nature hygroscopique et astringente des particules libérées par ces dispositifs.

### Toxicités subchronique et chronique

Il n'existe pas d'observations d'effets chroniques parmi les populations professionnellement exposées au zinc, quelles que soient sa forme chimique ou la voie d'exposition. L'exposition professionnelle aux particules finement dispersées qui se forment lorsque certains métaux, dont le zinc, sont volatilisés peut conduire à une pathologie aiguë qui porte le nom de « fièvre des fondeurs ». Elle se caractérise par des symptômes divers au nombre desquels de la fièvre, des frissons, de la nausée et de la fatigue. C'est une affection généralement grave mais passagère et les sujets ont tendance à acquérir une tolérance. En exposant des volontaires à des concentrations en zinc comprises entre 77 et 150 mg/m<sup>3</sup> pendant 15 à 30 minutes, on a pu observer chez certains d'entre eux les symptômes suivants : une réaction inflammatoire marquée liée à la dose avec augmentation du nombre de polynucléaires dans

le liquide de lavage broncho-alvéolaire et un accroissement sensible des cytokines. On a signalé des cas d'asthme professionnel chez des ouvriers travaillant avec des fondants pour soudure tendre, mais les données sont insuffisantes pour qu'on puisse invoquer une relation de cause à effet. Un cas rare incitant à penser à une telle relation a été observé : il s'agissait d'un ouvrier travaillant dans un atelier de galvanisation par trempage dans des bains de zinc fondu.

### Mutagenèse

Les composés inorganiques du zinc ont tendance à être dissociés. Le zinc se fixant aux constituants du milieu cellulaire devient de ce fait inactif. Les études de génotoxicité dans de nombreux systèmes n'ont pas montré d'effets mutagènes induits par les composés du zinc, mais un effet clastogène, faible *in vitro* et fonction de la dose *in vivo*.

### Cancérogenèse

Il existe très peu d'études épidémiologiques sur le risque de cancer des populations professionnelles exposées au zinc. Deux études conduites, l'une auprès d'une population d'ouvriers (Logue, 1982), l'autre sur un lieu résidentiel situé sur un ancien site minier (Neuberger, 1982) n'ont mis en évidence aucun excès de mortalité par cancer.

### Tératogénèse

Aucune donnée humaine n'a été publiée en milieu professionnel. Les seules études disponibles concernent des cas de supplémentation orale en zinc durant la grossesse ; aucune anomalie n'a été détectée dans ces conditions.

## ***Valeurs toxicologiques***

### Milieu professionnel

En France, le ministère du travail a fixé pour certains composés du zinc les valeurs limites de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans les milieux du travail :

- fumées de chlorure de zinc : 1 mg/m<sup>3</sup>
- fumées d'oxyde de zinc : 5 mg/m<sup>3</sup>
- poussières d'oxyde de zinc : 10 mg/m<sup>3</sup>
- stéarate de zinc : 10 mg/m<sup>3</sup>

Aux Etats-Unis, l'ACGIH a fixé dans l'air des locaux de travail les mêmes valeurs limites de moyenne d'exposition (TLV-TWA) pour les fumées de chlorure et d'oxyde de zinc, ainsi que pour les poussières d'oxyde de zinc.

### ***Références bibliographiques***

International programme on chemical safety (IPCS). Environmental health criteria series.

Zinc. N°221.

INRS. Zinc et composés minéraux. Fiche toxicologique n°75.

Ineris, fiches toxicologiques et environnementales des substances chimiques