HAL
open science

Aspects réglementaires sur l'arsenic

Anne Morin, Dominique Jullien

To cite this version:

Anne Morin, Dominique Jullien. Aspects réglementaires sur l'arsenic. Séminaire "Société des industries minérales", Sep 2000, Salsigne, France. ineris-00972209

HAL Id: ineris-00972209

https://ineris.hal.science/ineris-00972209

Submitted on 3 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

2000-82 a

Aspects réglementaires sur l'arsenic

Anne MORIN - Dominique JULLIEN
INERIS – B.P. 2
60550 VERNEUIL EN HALATTE

L'arsenic, élément connu depuis l'antiquité autant pour ses vertus médicinales que pour sa renommée de poison, suscite aujourd'hui de grandes inquiétudes du fait du caractère hautement toxique de certains de ses composés et des quantités importantes d'arsenic présentes dans l'environnement.
On peut considérer qu'il existe un niveau " normal " d'arsenic dans les sols, dans les eaux fluviales (par lessivage des minerais), mais les sources anthropogéniques sont évidemment celles qui sont visées par la réglementation. Les utilisations industrielles de l'arsenic ou de ses composés sont encore très nombreuses (préservation du bois, microélectronique,...) et les risques pour l'homme peuvent être classés en 3 grand types :

- liés à l'exposition professionnelle
- liés aux apports nutritionnels
- liés à l'environnement.

La réglementation sur les métaux ou métalloïdes dans le monde s'articule autour de ces 3 axes qui sont développés ici en s'appuyant sur la situation française.
Il apparaît aussi, au travers de la physico-chimie de l'arsenic, que les aspects de toxicité des espèces métalliques sont rarement prises en compte lorsqu'il s'agit de seuils de rejets alors que la toxicité des différentes espèces d'arsenic peut varier de manière considérable.

Les raisons de réglementer les utilisations et rejets de l'arsenic et de ses composés dans l'environnement sont évidemment liées à la notion de toxicité pour l'homme et/ou pour l'environnement. La connaissance de la forme chimique de cet élément est rarement prise en compte dans les législations sauf cas particulier lié à la connaissance de l'usage. Vouloir aborder la question de la réglementation des métaux sans insister sur la notion de la spéciation apparaît insuffisant. L'absence de réglementation ou la simplification autour de " arsenic et ses composés " s'explique facilement mais conduit alors à un manque important d'informations sur la connaissance du risque réel.

1 Description générale d'un élément et de ses composés

D'un point de vue chimique, il est possible de classer les composés de l'arsenic dans 3 catégories en prenant en compte l'état d'oxydation : -3, +3, +5.

On peut également classer ces composés entre deux grandes familles qui d'un point de vue environnemental se comportent très différemment en terme de toxicité :

- **Composés inorganiques :**
  - Composés gazeux (ex. : arsine)
  - Composés solubles : As_2O_3, As_3O_5, sels solubles, ...
  - Composés non solubles : sels d'arsénite et d'arséniate, sulfure d'arsenic, ...

- **Composés organométalliques :**
  - Arsenic " méthylé " généré naturellement par une activité biologique
  - Arsénobétaïne (observé dans les animaux marins)

2 Toxicité

L'arsenic inorganique est considéré de manière générale comme cancérogène pour l'homme avec un degré croissant de toxicité pour les composés allant de la valence +5 à la valence –3. A l'inverse d'autres éléments comme le mercure, les dérivés inorganiques de l'arsenic sont plus toxiques que les composés organiques.

Cependant dans la plupart des cas d'intoxication chez l'homme liée à la présence d'arsenic, les doses et l'état de valence n'ont pu être clairement identifiée. Les quantités les plus importantes chez l'homme se retrouvent dans les cheveux, la peau, les ongles, ... En réalité, les études de toxicité *in vivo* n'ont pas permis de mettre en évidence un organe critique, au contraire du cadmium (rein) ou du mercure (système nerveux).

En ce qui concerne les composés organiques de l'arsenic, on se rend compte, suite à des essais *in vivo*, que les DL_{50} de certains composés méthylés de l'arsenic sont faibles et que ces composés sont sans doute plus toxiques qu'on n'aurait pu l'imaginer.

Tableau 1 : DL_{50} de certains composés de l'arsenic

Composés arséniés	DL_{50} (mg/kg ou ppm en poids)	Animal/mode d'administration
Arsénite : trioxyde d'arsenic	34,5	Souris/oral
Arsénite : arsénite de sodium	4,5	Rat/intrapéritonéal
Arséniate : arséniate de sodium	14-18	Rat/intrapéritonéal
Acide monométhylarsonique	1 800	Souris/oral
Acide diméthylarsinique	1 200	Souris/oral
Arsénobétaïne	10 000	Souris/oral
Oxyde de triméthylarsine	10 600	Souris/oral
Triméthylarsine	8 000	Souris/sous-cutanée
Trisdiméthylaminoarsine	15	Souris/sous-cutanée

3 Sources et usages

L'arsenic est un élément omniprésent dans la nature. Présent dans la croûte terrestre sous forme de minerais, il se retrouve évidemment de par son cycle biogéochimique présent " naturellement " dans certaines nappes ou eaux de ruissellement, voire dans l'air.

L'omniprésence de cet élément naturel complique singulièrement l'exercice qui consiste à réaliser une évaluation des risques ou du moins à fixer des seuils de rejets, ou des seuils de " contamination " dès qu'on s'intéresse à l'arsenic lié aux activités humaines.

Il entre dans la composition de nombreuses préparations biocides, l'industrie de la microélectronique, les colorants, ...

On peut citer entre autres le traitement du bois, réglementé par une Directive Européenne du 21 décembre 1989 et traduite en droit français par un décret en date du 2 octobre 1992, interdisant la mise sur le marché de bois traité par des produits contenant du mercure ou de l'arsenic sauf utilisation de sels de chrome, cuivre et arsenic dans le cadre d'une activité soumise à déclaration (nomenclature ICPE). Cette restriction s'applique également au Canada ou aux Etats-Unis.

4 Classement réglementaire

Les utilisations diverses et leurs conséquences ont conduit à la mise en place d'une réglementation dans la plupart des pays industrialisés, que l'on peut décliner autour de deux thèmes, l'un lié à l'homme, l'autre à l'environnement.

- **Toxicité pour l'homme :**
  - Protection des salariés
  - Alimentation (eaux de boisson, DJA)
- **Toxicité pour l'environnement :**
  - Activités industrielles en fonctionnement
  - Déchets
  - Sols pollués
  - Air ambiant

Dans le cas de la protection de l'homme, on peut ainsi faire le distinguo : d'une part entre la protection des salariés où il s'agit de " pister " une substance connue en veillant le plus souvent à restreindre les produits présentant un risque important, puis de suivre les salariés par des prélèvements sanguins ou d'urine, et d'autre part la consommation humaine par les eaux de boisson ou les aliments.

4.1 Classement pour l'homme

4.1.1 Air des lieux de travail

Dès qu'il s'agit d'aborder la protection des salariés exposés de par leur activité professionnelle, la démarche consiste soit à interdire purement et simplement les substances, soit à restreindre l'usage. Il s'agit alors d'une action préventive, et dans les cas où des substances sont classés toxiques, il existe des valeurs moyennes (VME) ou limites (VLE) d'exposition pour ces substances. On opère le plus souvent en réalisant une autosurveillance en continu, ou par des prélèvements réguliers.

Par ailleurs, les salariés sont suivis médicalement et dans le cas de l'arsenic, les paramètres mesurés sont les métabolites de l'arsenic inorganique au travers d'un contrôle sur les urines.

Le tableau 2 donne quelques composés pour lesquels s'applique une réglementation stricte en matière d'hygiène industrielle. Cette liste n'est évidemment pas exhaustive et ne donne que les données relatives à l'exposition moyenne sur une journée de travail de 8 heures (VME).

Notons enfin que pour l'arsine (AsH_3), une exposition « vie entière » à une concentration de 1 $\mu g/m^3$, entraîne un excès de risque individuel de cancer de 4 pour 1000. ERU

Tableau 2 : réglementation en matière d'hygiène industrielle

Composé	VME
As_2O_3	0,2 mg/m^3
$PbHAsO_4$	0,15 mg/m^3
AsH_3	0,2 mg/m^3

4.1.2 Consommation humaine

Dans les eaux de boisson, le seuil maximal acceptable est fixé à 50 µg/l en France, bien que la Directive Européenne de novembre 1998 fixe la limite à 10 µg/l. L'application de cette Directive est en cours de transcription en droit français. On peut noter que pour le plomb, la valeur admissible est déjà passée à 10 µg/l. Les eaux minérales ne sont pas concernées par ces valeurs et dans certaines de ces eaux, les valeurs peuvent excéder ces seuils.

Les effets à long terme d'exposition à des concentrations faibles d'arsenic dans les eaux de boisson peuvent conduire à des cancers de la peau, de la prostate ou du rein. La valeur " standard " a longtemps été de 50 µg/l aux USA, en Europe ou en France, mais depuis quelques années, la tendance est de baisser ces seuils de manière à assurer une meilleure protection sanitaire des populations.

Aux USA, une révision est proposée pour abaisser ces seuils de 50 à 10 µg/l à partir de 2001. L'eau étant un des vecteurs importants d'intoxication potentielle par voie orale, les seuils de nombreuses espèces chimiques sont ainsi revus à la baisse.

Hors les eaux de boisson, il existe des seuils admissibles sans effet pour l'homme – qui d'ailleurs englobent l'ingestion de l'eau – recommandés par différents organismes.

L'OMS a ainsi proposé en 1989 une dose hebdomadaire tolérable provisoire de 15 µg/kg/semaine en soulignant cependant l'étroitesse de la marge entre cette valeur et le seuil de toxicité déterminé par les études épidémiologiques.

L'EPA (Agence américaine pour la protection de l'environnement) considère que la dose maximale sans effet adverse est de 0,8 µg/kg/jour et la dose minimale présentant en effet est de 14 µg/kg/jour. La dose de référence a été fixée à 0,3 µg/kg/jour avec une confiance toute relative dans cette valeur, compte tenu du manque d'informations sur certaines études. L'agence américaine pour les substances toxiques (ASTDR) a fixé le niveau minimal de risque à la même valeur.

A titre d'exemple , notons que dans le nord du Chili, la consommation d'eau contaminée à des niveaux de l'ordre de 0,8 mg/l a conduit à des intoxications graves touchant près de 30% de la population locale.

Tableau 3 : réglementation pour la consommation humaine

Milieu	Seuil
Eaux de boisson	10 µg/l (Union européenne)
Eaux de boisson	50 µg/l (France)
Alimentation voie orale	15 µg/kg/semaine (OMS)
Alimentation voie orale	0,3 µg/kg/jour (US EPA et ASTDR)

4.2 Activités industrielles

Quand on aborde la réglementation qui s'applique aux activités industrielles, il est nécessaire de regarder au préalable comment l'arsenic est classé dans la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Cette nomenclature s'applique en France à toutes les activités industrielles dès qu'il s'agit d'activités susceptibles d'entraîner des risques pour l'homme et son environnement.

L'arsenic et ses composés sont classés comme toxiques forts et très forts, et à ce titre toutes les activités industrielles entraînant des rejets d'arsenic et de ses composés sont réglementés par l'arrêté dit intégré du 2 février 1998 modifié en mai 2000.

Cet arrêté intègre à peu près tous les compartiments dans lesquels peuvent se retrouver les rejets contenant entre autre polluant, l'arsenic.

Tableau 4 : réglementation portant sur les activités industrielles

Milieu	Réglementation
Qualité de l'air (les effluents gazeux et particulaires dépendent du flux d'émission F)	Hg, Cd, Tl et leurs composés exprimés en (Hg+Cd+Tl) : 0,2 mg/m^3 si F>1g/h Sb+Cr+Co+Cu+Sn+Mn+Ni+Pb+V+Zn : 5 mg/m^3 si F>25g/h **As**, Se, Te et leurs composés exprimés en (**As**+Se+Te) *: 1 mg/m^3 si F>5g/h, exceptés As_2O_5 et As_2O_3 et les acides et sels correspondants avec un flux F>2g/h (substances classées cancérogènes)
Eaux de surface	**As** et composés exprimés en As : 0,05 mg/l si F>0,5g/jour Hg (selon une directive européenne) : 0,05 mg/l (F dépendant des activités industrielles) Cr et ses composés : 0,5 mg/l si F>5g/jour Cr^{VI} : 0,1 mg/l si F>1g/jour (substance cancérigène)

Eaux souterraines	Emission directe ou indirecte interdite
Incinération des déchets (arrêté du 10/10/96)	Qualité de l'air : surveillance des effluents : Sb+**As**+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V+Sn+Te et leurs composés : seuil limite 0,5 mg/m^3 Qualité des eaux de rejets : la masse de métaux lourds dans les effluents aqueux dont le rejet est autorisé dans l'eau doit être inférieure à la masse dont le rejet dans l'air est autorisé
Déchets : admission en décharge (arrêté du 18/12/92)	Déchets stabilisés : **As** < 10 mg/kg CrVI < 5 mg/kg Cr < 50 mg/kg Hg < 5 mg/kg Déchets en attente de stabilisation : une concentration supérieure (de 5 fois au maximum) est admise s'il est prouvé que la stabilisation va être réalisée

** : on constate une distinction très nette entre l'élément As et ses composés pour des raisons de toxicité mais la législation n'impose pas de déterminer les teneurs en espèces, au contraire seule une valeur globale est visée.*

4.3 Sols pollués

Dès que l'on quitte le domaine de l'activité industrielle, y compris la gestion organisée des déchets, il est beaucoup plus difficile d'avoir une action réglementaire avec des seuils de rejets car cette notion n'est pas applicable dans le domaine des sols pollués. Il faut dans ce cas travailler sur des teneurs au delà desquelles la réhabilitation s'avère nécessaire.

La présence d'arsenic dans les sols peut provenir de différentes sources (proximité de région minière, épandage de boues de station d'épuration, ...). Cependant, l'hétérogénéité de sols en France et la grande variabilité des teneurs en arsenic natif dans les sols rend difficile la définition d'une teneur « anormale » justifiant une action.

Sur la plan national et communautaire – à l'exception de la Grande-Bretagne et des Pays-Bas – il n'existe pas de texte réglementant les teneurs maximales admises dans les sols et les boues résiduaires. L'Union Européenne recommande depuis 1987 de limiter à 0,35 kg/ha la dose d'arsenic apportée annuellement au sol par l'intermédiaire de boues.

Aux USA, l'EPA recommande une quantité cumulée de 41 kg par hectare avec un maximum de 2 kg par hectare et par an.

Il apparaît indispensable au plan national voire communautaire, de procéder avant toute réglementation à un état des lieux qui préciserait l'ordre de grandeur actuel des teneurs en arsenic dans les sols, de nombreux sols cultivés pouvant contenir des quantités importantes de cet élément.

A titre indicatif, on donne ci-après les valeurs-guides utilisables dans le cadre de l'évaluation simplifiée des risques liés aux sols potentiellement pollués. Il est rappelé que ces valeurs ne doivent pas être utilisées dans un autre contexte.

Tableau 5 : valeurs guides dans les sols

Valeur de définition de source sol (VDSS)	19 mg/kg en As
Valeur de constat d'impact (VCI) Usage sensible	37 mg/kg en As
Valeur de constat d'impact (VCI) Usage non sensible	120 mg/kg en As

4.4 Air ambiant

La surveillance de la qualité de l'air avec la mise en place de dispositifs de surveillance en France a mis pour l'instant et depuis 1996 l'accent sur quelques substances chimiques avec comme seul métal le plomb.

L'arsenic n'est pas encore inscrit comme polluant surveillé au titre de la qualité de l'air.

Cependant, l'arsenic fait partie des 13 polluants atmosphériques devant faire l'objet d'une réglementation en application de la Directive Européenne de 1996.

Les travaux sont d'ailleurs engagés en France pour la mise en place d'une méthodologie de mesure de l'arsenic, du mercure, du nickel et du cadmium. Ces travaux sont actuellement en cours au sein du Laboratoire Central de la Qualité de l'Air.

Il faut savoir que les niveaux d'exposition mesurés dans l'atmosphère varient de 1 à 3 ng/m^3 dans les zones isolées et jusqu'à 20 à 30 ng/m^3 en milieu urbain. Il va sans dire que les concentrations observées à proximité des zones industrielles où il y a rejet d'arsenic (fonderies, mines, ...) peuvent atteindre plusieurs centaines de µg/m^3.

5 Conclusion

Dans les pays industrialisés, la réglementation fixe de manière générale les seuils de rejets. Les contrôles de émissions permet l'application du principe " pollueur-payeur ". Par delà ce principe de prévention, il n'existe que des valeurs " guides " recommandées sur la base des propriétés toxicologiques ou écotoxicologiques, puisqu'il s'agit alors d'exposition diffuse. La seule prise en compte de l'élément arsenic est sans doute trop réductrice pour permettre une gestion pertinente du risque même si les différences de toxicité sont connues entre les différentes formes chimiques. Il en va de même pour l'élément arsenic comme pour les autres métaux ou métalloïdes pour lesquels la compréhension des phénomènes de transformation d'une forme à l'autre et de biodisponibilité demeure une étape incontournable, au même titre que le développement de méthodes de mesures fiables pour la détermination de ces formes. Ces 2 points restent une priorité avant de prendre en compte la spéciation en terme de réglementation.

6 Références

Décret n° 89-3 du 03/01/89 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles et ses textes d'application

Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Arrêté du 3 mai 2000 portant modification de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux "émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

Arrêté du 10 octobre 1996 relatif aux installations spécialisées d'incinération et aux installations de co-incinération de certains déchets industriels spéciaux.

Arrêté du 18 décembre 1992 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations nouvelles et existantes.

BRGM – Gestion des sites (potentiellement) pollués – Version 2 – Mars 2000

INRS – Fiche toxicologique n°53 : Trihydrure d'arsenic

INRS – Fiche toxicologique n°89 : Trioxyde de diarsenic

INRS – Fiche toxicologique n°192 : Arsenic et composés minéraux

OMS – Directives pour l'eau de boisson. Volume 1. Recommandations. Genève 1994.

IRIS (Integrated Risk Information System). US EPA. On line. http://www.epa.gov/ngispgm3/irisdat