

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Dernière mise à jour 14/03/2005

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - R. DIDERICH - C. HULOT - N. HOUEIX - G. LACROIX -
J.P. LEFEVRE - S. LEVEQUE - H. MAGAUD - A. MORIN

DOCUMENTATION

C. GILLET

Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette fiche, les lecteurs sont invités à se référer à la méthodologie de renseignements.

Cette fiche a été examinée et discutée avec le Docteur Alain Baert, Benoît Hervé Bazin et le Professeur Jean-Marie Haguenoer

ZINC ET SES DÉRIVÉS

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production.....	6
1.3 Utilisations.....	7
1.4 Principales sources d'exposition.....	8
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	10
2.1 Paramètres physico-chimiques.....	10
2.2 Comportement	14
2.2.1 Dans l'eau.....	14
2.2.2 Dans les sols.....	14
2.3 Persistance	15
2.4 Bio-accumulation et métabolisme.....	15
2.4.1 Organismes aquatiques	15
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux.....	16
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES.....	19
3.1 Devenir dans l'organisme	19
3.2 Toxicologie aiguë.....	22
3.3 Toxicologie chronique.....	25
3.3.1 Effets systémiques.....	25
3.3.2 Effets cancérogènes.....	27
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement.....	29
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	31
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS.....	31

ZINC ET SES DÉRIVÉS

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA.....	33
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	33
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	34
4.1.1 Organismes aquatiques	34
4.1.2 Organismes terrestres	34
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	34
4.2.1 Organismes aquatiques	35
4.2.2 Organismes terrestres	37
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES.....	41
5.1 Étiquetage - Milieu de travail.....	41
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	42
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France.....	42
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	43
5.4.1 Qualité des eaux de consommation.....	43
5.4.2 Qualité de l'air.....	43
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	43
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).....	43
Propositions de l'INERIS.....	43
5.5.1 Compartiment aquatique.....	44
5.5.2 Compartiment terrestre.....	44
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT.....	44
6.1 Familles de substances.....	44
6.2 Principes généraux	44
6.2.1 Eau	45
6.2.2 Air	46
6.2.3 Sols	47
6.3 Principales méthodes	49
6.3.1 Présentation des méthodes.....	49
6.3.2 Autres méthodes.....	55

ZINC ET SES DÉRIVÉS

6.3.3 Tableau de synthèse.....	55
7. BIBLIOGRAPHIE	55

ZINC ET SES DÉRIVÉS

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique		N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Zinc Elémentaire	Zinc Zn	7440-66-6	231-175-3		solide pulvérulent ou granulaire (structure hexagonale)
Composés du zinc	Chlorure de zinc Cl ₂ Zn	7646-85-7	231-592-0	Zinc chloride Zinc dichloride Zinc (II) chloride	solide pulvérulent, granulaire ou cristallisé (structure cubique ou hexagonale)
	Distearate de zinc Zn(C ₈ H ₃₅ O ₂) ₂	557-05-1	209-151-9	Stéarate de zinc Zinc distearate Zinc stearate Stearic acid, zinc salt	solide pulvérulent
	Oxyde de zinc ZnO	1314-13-2	215-222-5	Zinc oxide	solide pulvérulent (structure hexagonale)
	Phosphate de zinc Zn ₃ (PO ₄) ₂	7779-90-0	231-944-3	Zinc phosphate Zinc orthophosphate Trizinc diphosphate Phosphoric acid, zinc salt	solide pulvérulent cristallisé (structure rhomboédrique ou triclinique)
	Sulfate de zinc ZnSO ₄	7733-02-0	231-793-3	Zinc sulphate Sulphuric acid, zinc salt	Solide cristallisé (structure rhombique)

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Impuretés

Non définies.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

1.2 Principes de production

Le **zinc** est présent dans l'écorce terrestre principalement sous forme de sulfure (blende), accessoirement sous d'autres formes telles que la smithsonite ($ZnCO_3$), l'hémimorphite ($Zn_4[(OH)_2Si_2O_7]H_2O$), ou l'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$).

Il est produit principalement suivant un procédé hydrométallurgique comportant quatre étapes :

- ✂ Enrichissement et grillage du minerai,
- ✂ Extraction du zinc soluble par fusion et lessivage du concentrat à l'acide sulfurique,
- ✂ Purification,
- ✂ Raffinage électrolytique.

Il peut aussi être produit suivant un procédé pyrométallurgique dans lequel le minerai est également préalablement grillé. L'oxyde de zinc ainsi formé combiné à du coke ou du charbon à environ 1 100 °C donne naissance à du zinc métal.

Le zinc provient également des minerais de plomb dans lesquels il est toujours associé au cadmium.

Le **chlorure de zinc** est obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur le zinc ou l'oxyde de zinc, suivie d'une recristallisation.

Le **stéarate de zinc** peut être formé suivant trois méthodes :

- ✂ Procédé de double décomposition
Réaction entre le chlorure de zinc et le stéarate de sodium préalablement formé par réaction entre l'acide stéarique et la soude ;
- ✂ Procédé de transformation directe
Formation de distéarate de zinc par réaction entre l'acide stéarique et l'oxyde de zinc ;
- ✂ Procédé de fusion
Identique au procédé de transformation directe avec mélange de réaction porté à une température supérieure à la température de fusion du distéarate de zinc formé.

L'**oxyde de zinc** est produit par vaporisation de zinc métal suivie d'une oxydation des vapeurs dans de l'air préchauffé (méthode française). Un autre procédé (méthode américaine) consiste à réduire un minerai puis à oxyder les vapeurs de zinc par combustion.

Le **phosphate de zinc** est formé par réaction entre de l'oxyde de zinc en bouillie aqueuse et de l'acide phosphorique. Au terme de la réaction, l'eau est extraite par filtration et le phosphate de zinc constituant le filtrat est séché avant d'être broyé et conditionné.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Le sulfate de zinc est extrait de matériaux renfermant du zinc (cendres de zinc, carbonate de zinc ...) par lavage à l'acide sulfurique puis purifié par diverses méthodes permettant d'éliminer notamment des métaux tels que le manganèse, le fer, le cuivre, ou le cadmium. Il peut également être obtenu à partir de sulfure de zinc.

1.3 Utilisations

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers). Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés de zinc et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique.

Le chlorure de zinc est utilisé dans l'Union Européenne principalement :

- ✂ en galvanoplastie, fonderie, soudure,
- ✂ dans la fabrication d'agents conducteurs dans l'industrie électrique et l'industrie électronique,
- ✂ dans la synthèse de médicaments et de vitamines,
- ✂ dans la production de fongicides, de teintures et d'encre.

Le distéarate de zinc est employé comme stabilisant (en particulier pour les PVC) dans l'industrie des polymères, comme lubrifiant, produit de démoulage pour la fabrication des pièces moulées. Il est utilisé dans l'industrie du caoutchouc, du papier, des textiles, dans les peintures, les laques et les vernis ainsi que dans la construction comme agent résistant à l'eau. Il est également utilisé dans l'industrie cosmétique et dans l'industrie pharmaceutique.

L'oxyde de zinc présente une large gamme d'utilisations. Il est utilisé dans la fabrication de caoutchouc, d'objets en caoutchouc de pneumatiques, dans la fabrication de produits chimiques dérivés du zinc, dans le verre, les céramiques et les ferrites. Il est employé dans les peintures, comme additif dans les lubrifiants et le fioul, comme catalyseur en chimie. Il est également utilisé en alimentation animale, dans les cosmétiques (écrans antisolaires) et dans les médicaments.

Le phosphate de zinc est essentiellement utilisé comme pigment anticorrosion dans les apprêts et les peintures employés pour la protection des métaux.

Le sulfate de zinc est principalement employé pour la production de fertilisants et de pesticides utilisés en agriculture. Il est également utilisé comme additif pour des produits alimentaires et entre dans la composition de produits pharmaceutiques. De plus, il est employé dans la production de viscose, dans les réactifs chimiques de laboratoire, comme

ZINC ET SES DÉRIVÉS

agent de flottation dans l'industrie minière, et comme inhibiteur de corrosion en galvanisation.

1.4 Principales sources d'exposition

Le zinc principalement sous forme de sulfure (blende) est assez uniformément distribué dans les roches magmatiques (40 à 120 mg/kg). Sa concentration est un peu plus élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 mg/kg) et les schistes alors qu'elle est plus faible dans les roches-mères sableuses.

Il entre naturellement dans l'atmosphère à partir :

- ✎ du transport par le vent de particules du sol,
- ✎ des éruptions volcaniques,
- ✎ des feux de forêts,
- ✎ d'émission d'aérosols marins.

Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement résultent de trois groupes d'activités :

- ✎ les sources minières et industrielles

Traitement du minerai, raffinage, galvanisation du fer, construction de toitures, fabrication de gouttières, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc etc...

- ✎ les épandages agricoles

Le zinc ajouté volontairement à l'alimentation des animaux, surtout les porcs se retrouve en abondance dans les lisiers.

- ✎ Autres activités

De nombreuses activités urbaines et le trafic routier libèrent du zinc dans l'environnement : érosion des toitures et gouttières, usure des pneumatiques, poussières d'incinération des ordures, etc...

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	0,01 à 0,2 µg/m ³ (1)
Eaux de surface	
- rivières	10 µg/L (2)
- lacs	20 µg/L (3)
- mers	1 µg/L (4)
Eau souterraine	100 µg/L (5)
Eau de pluie	10 µg/L (6)
Sols	
- en général	10 à 300 mg/kg (7)
- sols sableux	20 à 45 mg/kg (8)
- tourbe	55 à 140 mg/kg (8)
- argile	70 à 150 mg/kg (8)
Sédiments	70 à 140 mg/kg (8)

(1) Donnée extraite de CE (1999) et IUCLID (2000).

(2) Evaluation basée sur les données CE (1999), HSDB (2000) et IUCLID (2000).

(3) Donnée extraite de HSDB (2000) et IUCLID (2000).

(4) Evaluation basée sur les données CE (1999).

(5) Evaluation basée sur les données HSDB (2000) et IUCLID (2000).

(6) Evaluation basée sur les données HSDB (2000).

(7) Donnée extraite de ADEME (1995) et HSDB (2000).

(8) Données extraites de CE (1999).

ZINC ET SES DÉRIVÉS

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Zinc ou composé	Valeur	Etendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	zinc et composés (cf 1.1 <i>identification</i> <i>/caractérisation</i>)	non concerné		
Seuil olfactif (ppm)	zinc et composés (cf 1.1 <i>identification</i> <i>/caractérisation</i>)	non concerné		
Masse molaire (g/mol)	Zn	65,38 ₍₁₎	65,37-65,39	ATSDR (1994), HSDB (2000), INRS (1992), Guide de la chimie (1999)
	ZnCl ₂	136,28 ₍₂₎	136,27-136,30	ATSDR (1994), CE (1999), Guide de la chimie (1999), Merck (1996), Prager (1995) Weiss (1986)
	Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	632,34		HSDB (2000), Lide (1997), Merck (1996)
	ZnO	81,38 ₍₃₎	81,37-81,39	ATSDR (1994), CE (1999), Guide de la chimie (1999), Lide (1997), Merck (1996)
	Zn ₃ (PO ₄) ₂	386,11		Lide (1997)
	ZnSO ₄	161,45 ₍₁₎	161,4-161,45	ATSDR(1994), CE (1999), HSDB (2000), Lide (1997)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	Zn	907 ₍₁₎	907-908	Guide de la Chimie (1999) HSDB (2000), INRS (1992), IUCLID (2000), Kirk-Othmer (1984), Lide (1997)
	ZnCl ₂	732		ATSDR (1994), Guide de la chimie (1999), CE (1999), IUCLID (2000), HSDB (2000), Lide (1997), Merck (1996), Prager (1995)

ZINC ET SES DÉRIVÉS

	Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	(4)		
	ZnO	Se sublime à partir de 1 200 °C		Guide de la Chimie (1999)
	Zn ₃ (PO ₄) ₂	(4)		
	ZnSO ₄	se décompose à 600 °C		Guide de la chimie (1999)
Pression de vapeur (Pa)	zinc et composés (cf 1.1 <i>identification</i> <i>/caractérisation</i>)	(5)		
Densité -vapeur -solide	Zinc et ses composés (cf 1.1 <i>identification/ca</i> <i>ra</i> <i>ctérisation</i>)	Non concerné		
	Zn	7,14 ₍₁₎	7,1-7,14	Guide de la chimie (1999), INRS (1992), IUCLID (2000), Lide (1997), Merck (1996)
	ZnCl ₂	2,907		ATSDR (1994), HSDB (2002), IUCLID (1996), Lide (1997), Merck (1996), Prager (1995)
	Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	1,095		HSDB (1999), IUCLID (2000), Lide (1997)
	ZnO	5,6		ATSDR (1994), CE (1999), IUCLID (2000), Lide (1997), Merck (1996)
	Zn ₃ (PO ₄) ₂	(6)	3,0-4,0	CE (1999), Guide de la chimie (1999), IUCLID (2000), Lide (1997)
	ZnSO ₄	3,54 ₍₁₎	3,54-3,8	ATSDR (1994), CE (1999), Guide de la chimie(1999)
Tension superficielle	Zinc et ses	non		

ZINC ET SES DÉRIVÉS

(N/m)	composés (cf 1.1 <i>identification/ caractérisation</i>)	concerné		
Viscosité dynamique (Pa.s)	Zinc et ses composés (cf 1.1 <i>identification/ caractérisation</i>)	non concerné		
Solubilité dans l'eau (mg/L)	Zn	Insoluble		
	ZnCl ₂	4,32.10 ⁶ à 25 °C		ATSDR (1994), CE (1999), Guide de la chimie (1999), HSDB (2000), IUCLID (2000), Merck (1996), Prager (1995)
	Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	très peu soluble: 0,9 à 20 °C		CE (1999), IUCLID (2000)
	ZnO	très peu soluble: 1,6 à 29 °C		ATSDR (1994), Guide de la chimie (1999)
	Zn ₃ (PO ₄) ₂	insoluble		
	ZnSO ₄	2,2.10 ⁵ à 20 °C		CE (1999), IUCLID (2000)
Log Kow	Zinc et ses composés (cf 1.1 <i>identification/ caractérisation</i>)	non concerné		
Koc		non concerné		
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)			2-3 000 (9)	ATSDR (1994), Baes et Sharp (1983), Bockting <i>et al.</i> , (1992), Buchter <i>et al.</i> , (1989), HSDB (2000), Lyman <i>et al.</i> , (1990)

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Coefficient de partage sédiments-eau : Kd		(4)		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)		non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)		non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)		non concerné		
Coefficient de diffusion à travers le PEHD(m ² /j)		non concerné		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	ZnCl ₂	6.10 ⁻⁴ (8)		US EPA (1992)

Choix des valeurs :

- (1) La valeur indiquée est la plus fréquemment citée par les différentes sources bibliographiques.
- (2) Moyenne arithmétique de 6 valeurs.
- (3) Moyenne arithmétique de 5 valeurs.
- (4) Pas de données disponibles.
- (5) La pression de vapeur du zinc et de ses composés inorganiques à température ambiante peut être considérée comme nulle.
- (6) Les données sont très dispersées (entre 3,0 et 4,0). Ces écarts peuvent résulter de structures cristallines différentes, le Guide de la chimie (1999), indique une valeur de 3,03 pour une structure rhomboédrique et une valeur de 3,75 pour une structure triclinique.
- (7) ATSDR (1994) cite une valeur moyenne de 40 sans préciser la nature des sols.
- (8) Déterminé expérimentalement chez le cochon d'Inde.
- (9) Coefficient de partage sol-eau : l'US EPA (1996) rapporte une étendue de valeur de 0,1 à 100 000 l/kg pour le Kd des composés du zinc. Baes (1983) rapporte des valeurs de 0,1 à 8 000, Bockting et al. (1992) cite une valeur de 7,1, Buchter et al. (1989) de 9,7 à 774,5. Lyman et al. (1990) rapporte une valeur de 2 pour l'argile, de 1,3 à 500 pour les oxydes de fer et de 20 à 300 pour les oxydes de manganèse. L'ATSDR (1994) rapporte une valeur de 939 pour un sol limoneux sableux, 1,2 pour un sol sableux et une valeur de 40. HSDB (2000) rapporte des valeurs issues de 3 études : 460 à 1 000, 70 à 1 359 pour un sol à pH 4.5 et 425 à 2 896 pour un sol à pH 6,5.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

Le zinc existe dans l'eau sous diverses formes : ion hydraté ($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$), zinc complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques), zinc adsorbé sur de la matière solide, oxydes de zinc, etc.

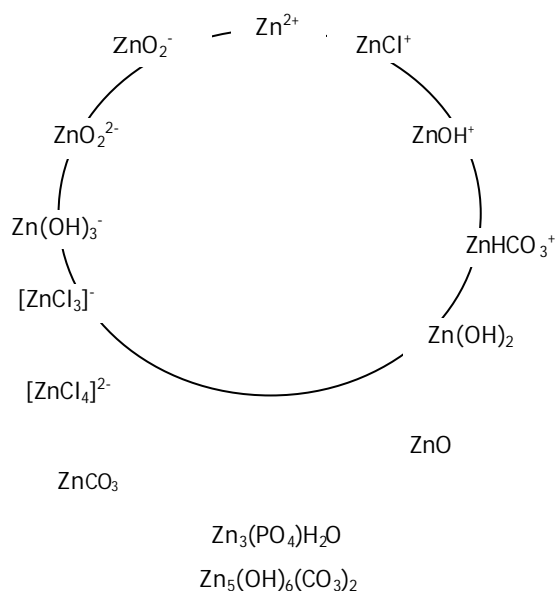
La spéciation du zinc dans le compartiment aquatique est un phénomène très complexe qui dépend de nombreux facteurs abiotiques tels que le pH, la quantité de matière organique dissoute, le potentiel redox etc.

Dans différentes rivières européennes, une distribution de 30 % de zinc libre et 70 % de zinc complexé a été rapportée par Jansen *et al.* (1998).

Le chlorure de zinc et le sulfate de zinc sont très solubles dans l'eau, mais peuvent s'hydrolyser en solution pour former un précipité d'hydroxyde de zinc, sous conditions réductrices. Un pH faible est nécessaire pour maintenir le zinc en solution.

2.2.2 Dans les sols

Dans l'environnement, le zinc se trouve principalement à l'état d'oxydation +2 (souvent sous la forme ZnS). Mais plusieurs autres formes ioniques peuvent se trouver dans le sol (cf. figure ci-dessous, Kabata-Pendias et Pendias (1992)) :



ZINC ET SES DÉRIVÉS

Le zinc s'accumule à la surface des sols. Dans les cas de contamination superficielle, rares sont ceux où le zinc a migré en profondeur. Le gradient de zinc diminue puis croît avec la profondeur parallèlement avec la teneur en argile et en fer.

L'adsorption du zinc, dans le sol, peut se faire selon deux mécanismes :

- ✂ en milieu acide, par échange de cations,
- ✂ en milieu alcalin, par chimisorption, sous l'influence des ligands organiques.

Les échanges de cations après adsorption du zinc se font dans l'ordre préférentiel suivant : $H < Ca < Mg < K < Na$. La matière organique du sol retient le zinc sous des formes stables (complexes avec les acides humiques et fulviques). Les minéraux argileux, les hydroxydes, le pH et la salinité sont les principaux facteurs qui contrôlent la solubilité du zinc. Un pH élevé (> 7) permet une meilleure adsorption du zinc. Une augmentation de la salinité du milieu entraîne la désorption du zinc dans les sédiments. La matière argileuse peut retenir le zinc assez fortement. Cette adsorption sur les surfaces argileuses peut expliquer la forte dépendance au pH de la rétention du zinc sur les sols. A pH élevés, où la concentration en composés organiques est forte, le zinc se complexe dans la matière organique.

Les oxydes ou hydroxydes de fer et de manganèse et certaines argiles ont la capacité d'adsorber le zinc et ont tendance à retarder sa mobilité dans le sol.

Sous conditions anaérobies et en présence d'ions sulfure, la précipitation de sulfure de zinc limite la mobilité du zinc (le sulfure de zinc étant insoluble).

Le zinc sous forme soluble, comme le sulfate de zinc, est assez mobile dans la plupart des sols. Cependant, relativement peu de sols présentent du zinc sous forme soluble et la mobilité du zinc est donc limitée par un faible taux de dissolution. Par conséquent, le déplacement du zinc vers l'eau souterraine est très lent. Même s'il a été apporté au sol sous forme soluble (irrigation avec de l'eau usée), il est rapidement converti dans ses formes chimiques les moins actives (complexes organiques et surtout précipités minéraux) (ATSDR, 1994).

2.3 Persistance

Paragraphe non pertinent.

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Le zinc est un métal essentiel, c'est à dire nécessaire en quantité généralement faible, à la vie d'un grand nombre d'organismes.

L'accumulation du zinc dans l'organisme est régulée pour de nombreuses espèces, par exemple chez les mollusques, les crustacés, les poissons et les mammifères.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Le zinc peut s'accumuler dans les organismes aquatiques, mais les valeurs de BCF décroissent lorsque l'on monte dans la chaîne trophique. Cela peut s'expliquer par une régulation plus importante dans les organismes " supérieurs " .

En conséquence, il semble que le potentiel de biomagnification soit faible.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Chez les mammifères en particulier, l'absorption et l'excrétion du zinc sont régulés afin de maintenir une teneur constante en zinc quel que soit le niveau d'exposition. En conséquence, le potentiel de bio-accumulation du zinc est faible chez les mammifères.

Le zinc est plus facilement mobile et disponible dans les sols légers (sous conditions oxydantes) et acides, et lorsque le sol a une faible capacité d'échange de cations.

La fraction de zinc liée aux oxydes de fer et de manganèse est la plus facilement assimilable par les plantes. Parmi les facteurs qui affectent la disponibilité du zinc dans les sols, les paramètres du sol, tels que la quantité totale de zinc, le pH, la matière organique, les sites d'adsorption, l'activité microbienne, l'humidité, jouent un rôle important (Alloway, 1995 ; Adriano, 1986). Il existe probablement une compétition avec les autres métaux mobiles sur les sites d'adsorption du zinc.

L'immobilisation du zinc a un impact important sur les déficiences dans les plantes. Cette rétention du zinc intervient dans les sols riches en Ca et P, dans les sols aérés contenant des composés sulfurés et dans les sols contenant de grandes quantités de minéraux saturés en Ca ou en hydroxydes. Le zinc présent dans les boues de station d'épuration, sous forme de complexes organiques est très mobile dans le sol et facilement biodisponible (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Cependant, une étude réalisée sur des plantations à différents temps d'incubation de boues (ZnSO₄) sur le sol a montré que le zinc des boues devenait moins biodisponible avec le temps (Mortvedt et Giordano, 1975).

Généralement, une augmentation de la concentration en zinc dans le sol provoque une augmentation dans les tissus des plantes. Cette concentration est plus élevée pour les plantes matures recevant un traitement aux boues que pour les plantes ayant poussé sur un sol traité avant culture (Mortvedt et Giordano, 1975).

Henry et Harrison (*op cit* Alloway, 1995) ont classé des légumes en fonction du taux d'absorption de Zn : laitue>carottes>tomates. Les formes de zinc absorbées par les plantes sont surtout le zinc hydraté et Zn²⁺, et aussi les formes complexées du zinc. Halvorsen et Lindsay (1977) (*op cit* Kabata-Pendias et Pendias, 1992) ont trouvé que seulement Zn²⁺ était absorbé par les racines de plants de céréales. L'absorption de zinc par les plantes est plus faible par un traitement aux boues que pour une quantité équivalente de zinc apportée sous forme ZnSO₄ en solution (Mortvedt et Giordano, 1975). La fraction de zinc liée à la matière organique pourrait expliquer sa forte mobilité dans les plantes.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Le zinc se concentre préférentiellement dans les feuilles matures de la plante. Dans les écosystèmes où le zinc est un polluant atmosphérique, il se concentre plutôt au sommet des plantes. Par contre, les plantes ayant poussé dans un sol contaminé par du zinc accumulent du métal dans les racines (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Facteur de bioconcentration depuis le sol

Une étude rapportée dans la littérature porte sur une région minière des Etats Unis (Bingham Creek), où l'activité a démarré dans les années 1860 et sur la problématique de l'accumulation du zinc depuis le sol dans les radis, tomate, laitue et haricot vert (Cobb *et al.*, 2000). Ces divers végétaux ont été cultivés, en serre, dans des pots, sur des sols aux teneurs en zinc différentes. Les sols utilisés correspondent à des mélanges de sols témoins (issus de la région) et de déchets issus de la mine (sol superficiel) avec différentes proportions de déchets dans les mélanges. Les végétaux ont été cultivés jusqu'à maturité sur les sols. Les sols ont globalement un contenu en matière organique de 1,1 % et un pH de 6,5. Les facteurs de bioconcentration du zinc dans les divers végétaux (partie comestible) en poids sec calculés à partir de la moyenne géométrique des concentrations relevées dans les végétaux et la moyenne géométrique des concentrations mesurées dans les sols sont présentés dans le tableau suivant.

C _{sol} (?g/g)	Végétaux							
	radis		laitue		haricot vert		tomate	
	Cplante (?g/g) (pds sec)	BCF moyen (pds sec)	Cplante (?g/g) (pds sec)	BCF moyen (pds sec)	Cplante (?g/g) (pds sec)	BCF moyen (pds sec)	Cplante (?g/g) (pds sec)	BCF moyen (pds sec)
72,3 (16,2-90,3) ¹	23,6 +/- 2,33	0,326	5,47 +/- 1,29	0,076	14,1 +/- 3,42	0,199	4,80 +/- 3,26	0,066
1 740 (1 230-2 450)	152 +/- 16,4	0.087	21,5 +/- 5,20	0,012	42,1 +/- 4,04	0,024	13,4 +/- 8,23	0,0077
3 220 (2 010-5 990)	214 +/- 19,0	0.067	14,8 +/- 6,01	0,0046	39,7 +/- 6,53	0,012	-	-
4 870 (2 940-6 400)	161 +/- 33,6	0.033	34,9 +/- 10,9	0,0072	-	-	-	-
5 250 (2 600-6 970)	230 +/- 20,4	0.044	34,6 +/- 9,16	0,0066	-	-	-	-

(Concentration dans le sol : sont indiquées les moyennes géométriques des concentrations et entre parenthèse l'étendue des valeurs.)

(¹ : ce sol correspond au sol témoin.)

Une étude a été menée par Xian (1989) sur sept sites pollués des alentours d'une fonderie de zinc, dont l'activité a démarré à la fin des années 1930, à Annaka au Japon. Les sols superficiels de ces 7 sites (plus celui d'un site témoin) ont été collectés et placés en pots, dans lesquels des choux ont été plantés. Pour chaque sol, trois répliquats ont été réalisés. Les pots ont été placés sous serre, la durée de culture a été de 90 jours. Avant analyse, les choux ont été lavés, les parties souterraines et aériennes séparées et séchées. Les facteurs de

ZINC ET SES DÉRIVÉS

bioconcentration du zinc pour les choux (partie aérienne) déterminés à partir de cette étude sont présentés dans le tableau suivant.

C _{sol} (ppm)	pH du sol	Cchoux (ppm) (poids sec)	BCFchoux (poids sec)
73,2 +/- 3,2 (sol témoin)	5,7	18 +/- 3	0,24
831,7 +/- 41,8	5,5	446 +/- 67	0,54
498,3 +/- 24,4	4,3	424 +/- 78	0,85
444,5 +/- 3,7	5,2	148 +/- 26	0,33
385,7 +/- 28,9	7,0	26 +/- 4	0,067
335 +/- 2,2	5,7	171 +/- 22	0,51
236,4 +/- 1,9	6,6	31 +/- 8	0,13
148,1 +/- 0,3	6,4	18 +/- 4	0,12
369 (moyenne)		160 (moyenne)	0,35 (moyenne)

Une étude sur des sites pollués par l'activité minière en Grande Bretagne a été réalisée par Davies et White, (1981). Divers végétaux ont été cultivés dans des parcelles de ces sites. Les concentrations en zinc dans les sols varient de 254 à 4 981 ppm (moyenne : 1 438 ppm). Le pH des sols varie de 5,4 à 7,3. Avant analyse, les végétaux ont été lavés, séparés en différents compartiments (racine, feuille...) et séchés. Les facteurs de bioconcentration du zinc dans les divers végétaux (partie comestible) en poids sec calculés à partir de la moyenne des concentrations relevées dans les végétaux et la moyenne des concentrations mesurées dans les sols sont présentés dans le tableau suivant.

Végétaux	Concentration dans la plante en poids sec (?g/g)	BCF en poids sec (moyen) (-)
Carotte	89,6 (23,5-190,8)	0,0623
Choux de Bruxelles	86,0 (39,8 - 205,0)	0,0598
Oignon	246,0 (39,1 - 710,0)	0,171
Laitue	284,0 (55,3 - 530,0)	0,197

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Une étude concernant les radis a été menée par Davies et Roberts (1975), au Pays de Galles dans une région ayant connu une activité minière depuis le milieu du XIX siècle. Ces végétaux ont été cultivés dans 17 jardins dont le sol comporte du zinc suite à cette activité passée ; la déposition atmosphérique est considérée comme négligeable, et le zinc accumulé dans les plantes provient uniquement du sol. Il est à noter qu'après la récolte, le lavage des radis a été effectué avec de l'eau distillée. Parmi les échantillons mentionnés sont retenus les seize cultivés sur un sol au pH supérieur à 6. Les facteurs de bioconcentration du zinc pour le radis déterminés à partir de cette étude sont présentés dans le tableau suivant.

Concentration dans le sol (ppm)					
189 - 741		1 142 - 2 219		3 758 - 9 064	
Cradis (ppm) (poids sec)	BCFradis [mg/kg sec de végétal] / [mg/kg de sol]	Cradis (ppm) (poids sec)	BCFradis [mg/kg sec de végétal] / [mg/kg de sol]	Cradis (ppm) (poids sec)	BCFradis [mg/kg sec de végétal] / [mg/kg de sol]
127 - 1540	1,17 (0,474 - 2,30)	844 - 1 252	0,855_ (0,38 - 1,36)	1 750 - 2 078	0,467 (0,193 - 0,76)

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (ATSDR, 1994 ; RIVM, 2001 ; US EPA, 1990, 1992, 1996). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Le zinc est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme. Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement fœtal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures. Les quantités journalières recommandées en zinc sont de 10 mg chez les enfants (1-10 ans), 12 mg chez la femme et 15 mg chez l'homme (NAS/NRC, 1989). La Commission des Communautés Européennes recommande toutefois des niveaux journaliers plus faibles : 9-10 mg/j et 7-9 mg/j pour respectivement les hommes et les femmes (CEE, 1993).

ZINC ET SES DÉRIVÉS

On trouve du zinc dans tous les tissus, et il joue le rôle de co-facteur pour plus de 200 systèmes enzymatiques. Les os et les muscles contiennent respectivement 30 et 60 % de la quantité totale de zinc présente dans le corps (Wastney *et al.*, 1986).

Les organes contenant des quantités mesurables de zinc sont le foie, le tractus gastro-intestinal, les reins, la peau, les poumons, le cœur, le cerveau et le pancréas (Llobet *et al.*, 1988 ; Bentley et Grubb, 1991).

Des concentrations élevées en zinc ont été également détectées au niveau de la prostate (Forssen, 1972), de la rétine et du sperme (Bentley and Grubb, 1991). Les niveaux en zinc peuvent varier considérablement d'un individu à l'autre (Forssen, 1972) et évoluent avec l'âge (Schroeder *et al.*, 1967).

La pénétration du zinc dans l'organisme se fait principalement par voie orale (via la nourriture). En milieu professionnel, l'exposition par inhalation peut être également importante. La voie cutanée reste marginale, bien que le zinc fasse partie de certaines préparations pharmaceutiques ou cosmétiques.

Le taux d'absorption du zinc inhalé n'est pas connu mais dépend de la taille et de la solubilité des particules. Chez l'homme, le taux d'absorption du zinc, pris en complément alimentaire, varie de 8 à 81 % et dépend de la quantité et de la qualité de la nourriture ingérée. Des personnes non carencées en zinc absorbent environ 20 à 30 % du zinc ingéré. Ce taux est augmenté en cas de carence (Johnson *et al.*, 1988). Par ailleurs, la présence de protéines facilite l'absorption (Hunt *et al.*, 1991). Par voie cutanée, le taux d'absorption n'est pas connu. Il dépend vraisemblablement de l'état de la peau et du solvant utilisé (CE, 1999).

Le zinc absorbé est transporté de façon active au niveau du plasma (Cousins, 1985). Il est en majorité complexé à des ligands organiques (Gordon *et al.*, 1981) tels que l'albumine ou certains acides-aminés. Sous cette forme, le zinc est facilement échangeable et peut se lier à diverses protéines tissulaires dont les métallothionéines dans le foie et les reins. Une faible partie du zinc circulant est piégée au niveau de l' γ_2 macroglobuline et ce complexe ne peut se dissocier qu'au niveau du foie (Henkin, 1974).

Le zinc se répartit de façon non sélective dans les différents organes et tissus.

La voie d'élimination du zinc inhalé est peu connue. Une partie au moins est éliminée via les urines (Hamdi, 1969). Le zinc ingéré est excrété principalement dans les fèces, et, dans une moindre mesure, dans les urines (Wastney *et al.*, 1986). Une faible partie du zinc est également éliminée par la salive, les cheveux et la transpiration (Greger et Sickles, 1979 ; Rivlin, 1983). L'excrétion urinaire du zinc est augmentée en cas de malnutrition ou de carence, en raison d'un catabolisme tissulaire accru (Spencer *et al.*, 1976).

Le zinc diffuse lentement à travers le placenta : seulement 3 % du zinc maternel atteint le compartiment fœtal en 2 heures (Beer *et al.*, 1992). Une exposition des nourrissons est également possible via le lait maternel (Rossowska et Nakamoto, 1992).

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Études chez l'animal

Les taux ou pourcentages d'absorption du zinc inhalé ne sont pas connus. Cependant, des données existent sur le pourcentage de rétention du zinc au niveau pulmonaire. Après inhalation de 3,5-9,1 mg Zn/m³ sous forme d'oxyde durant 2-3 heures, les taux de rétention étaient de 19,8 % chez le cobaye, 11,5 % chez le rat et 4 % chez le lapin. Le diamètre moyen de l'aérosol de zinc était de l'ordre de 0,17 µm (Gordon *et al.*, 1992).

Par voie orale, le taux d'absorption du zinc radiomarqué était de 40 à 48 % chez des rats nourris avec un aliment contenant 0,81 mg Zn/kg de nourriture, sous forme de chlorure ou de carbonate (Galvez-Morros *et al.*, 1992).

Diverses études ont montré que le zinc pouvait pénétrer par voie cutanée. Le taux d'absorption du zinc radiomarqué (⁶⁵Zn) sous forme de chlorure ou d'oxyde, a été estimé à 1,6-6,1 %, au niveau de l'épiderme dorsal de rat rasé mais intact (Hallmans et Liden, 1979). La pénétration était rapide : le maximum de radioactivité au niveau du sérum est apparu dans l'heure suivant l'application. Plus le pH de la solution de zinc était acide, meilleur était le taux d'absorption. Ce rôle du pH a également été mis en évidence dans une étude sur le cobaye, pour lequel un taux de pénétration percutanée du chlorure de zinc de moins de 1 % a été montré en 5 heures d'application (entre 1 et 2 % pour le zinc en solution acide, pH = 1,8) (Skog et Walberg, 1964). Sur peau lésée, 12 % d'oxyde de zinc (0,25 mg Zn/cm²) se sont retrouvés au niveau de la blessure pour 65 % de sulfate de zinc (0,066 mg Zn/cm²), pour une application de 48 h. Ce dernier, plus soluble, serait transféré plus rapidement (dès 4 heures d'application) au niveau sanguin (Agren *et al.*, 1991).

Chez le chat, la teneur en zinc au niveau pulmonaire était maximale immédiatement après une exposition aiguë à 12-61 mg Zn/kg/j sous forme d'oxyde durant 3 heures. Cette teneur s'est maintenue pendant 2 jours. Les niveaux dans le pancréas, le foie et les reins ont augmenté lentement (Drinker and Drinker, 1928).

La distribution du zinc est mieux documentée par voie orale. Chez le rat, 6 heures après administration unique de 0,1 µCi de ⁶⁵Zn sous forme de chlorure, la radioactivité s'est retrouvée dans l'intestin grêle, suivi par les reins, le foie et le gros intestin. Des quantités plus faibles étaient présentes dans les poumons et la rate. Quatorze jours après l'administration, des niveaux élevés en radioactivité pouvaient être décelés dans les poils, les testicules le foie et le gros intestin (Kossakowski et Grosicki, 1983).

Chez le rat, après absorption de 191 mg Zn/kg/j sous forme d'acétate durant trois mois, des teneurs élevées en zinc étaient détectées dans le cœur, foie, rate, reins, os et sang (Llobet *et al.*, 1988). L'augmentation la plus importante se situait au niveau des os (258 %) et du sang (520 %). Des teneurs élevées en zinc ont aussi été décelées dans les reins et le foie de souris recevant 76,9 mg Zn/kg/j sous forme de sulfate (Schiffer *et al.*, 1991) ou 38 mg Zn/kg/j sous forme de nitrate (Cooke *et al.*, 1990) durant environ 1 mois. Du zinc a également été mis en évidence dans la rétine et le sperme (Bentley et Grubb, 1991).

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Comme chez l'homme, le zinc est éliminé essentiellement par les fécès. Il ne semble pas y avoir de différence dans l'élimination des différentes formes de zinc. Des rats recevant 2,65 mg Zn/kg/j sous forme de chlorure, sulfate, phosphate ou citrate ont excrété 87 à 98 % des doses ingérées sur 4 jours (Seal et Heaton, 1983). Une étude de Alexander *et al.* (1981), a montré que le zinc était également excrété dans la bile des rats. L'analyse de la bile a montré que le zinc forme un complexe avec le glutathion réduit. Le traitement des animaux avec le diéthylmaléate, qui se conjugue au glutathion réduit et donc limite sa biodisponibilité, diminue l'excrétion biliaire de zinc. Ceci confirme qu'il existe une relation entre le zinc et le glutathion et suggère que le zinc est transféré du foie vers la bile par un processus glutathion dépendant.

3.2 Toxicologie aiguë

Le zinc, sous sa forme métallique, présente une faible toxicité par inhalation et par voie orale. Par contre, certains composés du zinc sont responsables d'effets délétères chez l'homme et l'animal.

Études chez l'homme

Des cas de mortalité ont été rapportés chez l'homme après inhalation de vapeurs de composés de zinc. L'explosion de générateurs dans un tunnel durant la seconde guerre mondiale, à l'origine d'un dégagement important de chlorure de zinc (concentration estimée en zinc : 33 000 mg de zinc/m³), a entraîné la mort en 4 jours de 10 des 70 personnes exposées. La fumée produite contenait en majorité du chlorure de zinc, mais d'autres composés étaient également présents, notamment l'oxyde de zinc, l'hexachloroéthane et le silicate de calcium (Evans, 1945). Deux autres cas de mortalité ont été décrits après inhalation de fumées contenant essentiellement du chlorure de zinc. Les décès, observés 18 à 32 jours après l'exposition, étaient dus à une détresse respiratoire importante (Milliken *et al.*, 1963 ; Hjortso *et al.*, 1988). A l'autopsie, ont été observées une fibrose pulmonaire interstitielle et intra-alvéolaire, ainsi qu'une occlusion des artères pulmonaires. Les teneurs en zinc dans les organes et tissus principaux se situaient dans la norme et aucune particule de zinc n'a été observée en microscopie électronique (Hjortso *et al.*, 1988).

La poudre de stéarate de zinc a été à l'origine d'inflammations pulmonaires qui se sont révélées létales chez des enfants (BIBRA, 1989). Toutefois, on ne sait pas si ces effets ont été causés par le stéarate de zinc en lui-même ou par la grande quantité de poussière inhalée (Walsh *et al.*, 1994).

En milieu professionnel, certaines opérations très spécifiques se déroulant à hautes températures, comme le découpage ou la soudure d'acier galvanisé, peuvent conduire à la formation de fumées contenant des particules ultrafines d'oxyde de zinc (< 0,1 µm de diamètre). L'exposition à ces fumées peut causer ce que l'on appelle la "fièvre des fondeurs", caractérisée par les symptômes suivants : gorge sèche et douloureuse, toux, dyspnée, fièvre, douleurs musculaires, céphalée et goût métallique dans la bouche (Heydon et Kagan, 1990 ; Gordon *et al.*, 1992). Des effets cardiaques (Mueller et Seger, 1985) et gastrointestinaux

ZINC ET SES DÉRIVÉS

(NIOSH, 1975) peuvent également être associés à l'exposition à ces fumées. Quatre volontaires exposés à 5 mg/m³ de particules d'oxyde de zinc durant 4 h ont développé les symptômes typiques de la fièvre des fondeurs, 4 à 8 h après l'exposition. Ces symptômes ont disparu dans les 24 h (Gordon *et al.*, 1992). En revanche, une exposition de 6-8 h à la fumée d'oxyde de zinc (0,34 mg Zn/m³) n'a provoqué aucun des symptômes en relation avec la fièvre des fondeurs (Marquart *et al.*, 1989). A noter que cette affection, qui ne concerne pas l'industrie de production et d'utilisation de l'oxyde de zinc de grade commercial, devient rare à l'heure actuelle (CE, 1999).

Par voie orale, un adolescent de 16 ans ayant ingéré 12 g de zinc métal en deux jours (144 mg/kg le premier jour puis 57 mg/kg le second), a présenté les symptômes suivants : vertige, léthargie, difficulté à marcher et à écrire mais pas de lésions gastro-intestinales (Murphy, 1970).

Il a été montré que l'ingestion de sulfate de zinc pouvait induire des désordres gastrointestinaux à la dose de 2 mg Zn²⁺/kg (Moore, 1978 ; Samman et Roberts, 1987).

Études chez l'animal

De nombreuses études ont été réalisées, elles sont regroupées dans les tableaux suivants (d'après ATSDR, 1994 et CE, 1999).

Substance chimique	Voie d'exposition	CL ₅₀	Espèce	Durée de l'exposition
Zn poudre	Inhalation	> 5,41 g Zn/m ³	Rat	4 h
Chlorure de zinc ZnCl ₂	Inhalation	= 1,975 g ZnCl ₂ /m ³ (= 0,947 g Zn/m ³)	Rat	10 min
Oxyde de zinc ZnO	Inhalation	2,5 g ZnO/m ³ (2 g Zn/m ³) > 5,7 g ZnO/m ³ (4,6 g Zn/m ³)	Souris Rat	Inconnue 4 h
Stéarate de zinc Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	Inhalation	200 g stéarate Zn/m ³ (20,7 g Zn/m ³)	Rat	1 h

Comme chez l'homme, les composés du zinc inhalés ont pour organe cible principal le système respiratoire.

Parmi les différents dérivés du zinc testés, seul le chlorure de zinc apparaît toxique par inhalation. Des rats, exposés au chlorure de zinc par voie intratrachéale à des doses allant jusqu'à 5 mg ZnCl₂/kg, ont présenté des œdèmes intra-alvéolaires de façon dose dépendante. La dose de 0,5 mg ZnCl₂/kg est un NOAEL pour cet effet (Richards *et al.*, 1989).

ZINC ET SES DÉRIVÉS

L'oxyde de zinc est moins corrosif pour les muqueuses du nasopharynx et du tractus respiratoire. Une altération légère de la fonction pulmonaire a cependant été observée chez des cobayes exposés à 7,8 mg ZnO/m³ durant 3 h (Lam *et al.*, 1982) ou 0,9 mg ZnO/m³ durant 1 h (Amdur *et al.*, 1982).

Substance chimique	Voie d'exposition	DL ₅₀	Espèce
Zn poudre	Orale	> 2 g Zn/kg	Rat
Chlorure de zinc ZnCl ₂	Orale	1,26 g ZnCl ₂ /kg (0,61 g Zn/kg)	Souris
		1,1 g ZnCl ₂ /kg (0,53 g Zn/kg)	Rat
Oxyde de zinc ZnO	Orale	> 7,95 g ZnO/kg (> 6,39 g Zn/kg)	Souris
		> 5 g ZnO/kg (> 4 g Zn/kg)	Rat
		> 15 g ZnO/kg (> 12 g Zn/kg)	Rat
Phosphate de zinc Zn ₃ (PO ₄) ₂ , 2-4 H ₂ O	Orale	> 5 g phosphate Zn/kg*	Rat
Sulfate de zinc ZnSO ₄ , 2-7 H ₂ O	Orale	0,926 g sulfate Zn/kg (0,337 g Zn/kg)	Souris
		1,891 g sulfate Zn/kg*	Souris
		2,28g sulfate Zn/kg (0,52 g Zn/kg)	Rat
		2,949 g sulfate Zn/kg*	Rat
		0,920 g sulfate Zn/kg*	Rat
Stéarate de zinc Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	Orale	1,71 g sulfate Zn/kg (0,57 g Zn/kg)	Rat
		> 5 g stéarate Zn/kg (> 0,5 g Zn/kg)	Rat
Acétate de zinc	Orale	0,086 g Zn/kg	Souris
		0,237 g Zn/kg	Rat
Nitrate de zinc	Orale	0,204 g Zn/kg	Souris
		0,293 g Zn/kg	Rat

* Type de composé (di, tétra ou hepta hydraté) non précisé.

En général, les souris apparaissent plus sensibles que les rats lors de l'exposition par voie orale. Les composés peuvent être classés par ordre croissant de toxicité :

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Chez le rat :



Zinc métal

Oxyde de zinc

Stéarate de zinc

Phosphate de zinc

Sulfate de zinc Chlorure de zinc Nitrate de zinc Acétate de zinc

Chez la souris

Chlorure de zinc Sulfate de zinc Nitrate de zinc Acétate de zinc

Substance chimique	Voie d'exposition	DL50	Espèce
Sulfate de zinc $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	Cutanée	2 g sulfate Zn/kg (> 0,46 g Zn/kg)	Rat
Stéarate de zinc $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$	Cutanée	2 g stéarate Zn/kg (> 0,21 g Zn/kg)	Lapin

Le chlorure de zinc est classé comme corrosif par la Commission Européenne. L'application sur la peau de $1 \text{ mg ZnCl}_2/\text{cm}^2$ ($0,48 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{cm}^2$) a causé des brûlures chez les souris et les lapins (Lansdown, 1991).

L'oxyde, le sulfate et le stéarate de zinc ne sont pas irritants. A noter que certaines préparations pharmaceutiques (collyres, crèmes...) et cosmétiques (déodorants, ombres à paupières...) contiennent des composés du zinc à des concentrations allant jusqu'à 50 %.

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

On connaît peu de choses sur la toxicité à long terme du zinc par inhalation. Il a été rapporté que des travailleurs dans la métallurgie présentaient une fréquence plus élevée de problèmes gastro-intestinaux. Sur 15 travailleurs ayant entre 7 et 20 ans d'expérience, 12 avaient fréquemment des douleurs abdominales ou épigastriques, des nausées, des vomissements, des ulcères et des épisodes de constipation. Toutefois, ces individus avaient pu être exposés à d'autres composés chimiques (arsenic, sulfure d'hydrogène) (McCord *et al.*, 1926).

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Par contre, 24 travailleurs, ayant été exposés entre 2 et 35,5 ans à des concentrations inférieures à 130 mg zinc/m³ sous forme métal, sulfure et oxyde, ne présentaient qu'un léger dérangement abdominal occasionnel. Aucun effet hépatique ou rénal n'a été décelé chez des travailleurs exposés durant plusieurs années au zinc (Batchelor *et al.*, 1926 ; Hamdi, 1969).

Par voie orale, des crampes d'estomac, des nausées et des vomissements ont été observés chez des volontaires ayant ingéré du sulfate de zinc en tablette (2 mg zinc/kg/j) durant 6 semaines (Samman and Roberts, 1987). L'ingestion d'oxyde de zinc a également été associée à de tels symptômes (Callender et Gentzkow, 1937). De nombreux cas d'anémies ont été décrits chez des personnes supplémentées en zinc durant de longues périodes (1 à 8 ans) (Porter *et al.*, 1977 ; Patterson *et al.*, 1985 ; Hale *et al.*, 1988 ; Hoffman *et al.*, 1988 ; Broun *et al.*, 1990 ; Gyorffy et Chan, 1992). Une exposition à 2 mg zinc/kg/j sous forme de sulfate a également induit une anémie (Hoffman *et al.*, 1988). Une diminution de l'hématocrite, de la ferritine sérique et de l'activité de la superoxyde dismutase érythrocytaire a été notée chez des femmes ayant reçu 50 mg zinc/j sous forme de gluconate durant 10 semaines (Yadrick *et al.*, 1989).

Le zinc joue un rôle dans le développement et le maintien de l'intégrité du système immunitaire. Cependant, des doses trop élevées en zinc altèrent les réponses immunes et inflammatoires. Onze volontaires ayant ingéré du sulfate de zinc durant 6 semaines à raison de 4,3 mg zinc/kg/j ont présenté des altérations fonctionnelles des lymphocytes et des polynucléaires sanguins (Chandra, 1984).

Études chez l'animal

Les données chez l'animal confirment les résultats observés sur l'homme.

Des lésions de l'appareil respiratoire (alvéolite, emphysème, infiltration macrophagique, fibrose) ont été observées chez des cobayes après exposition au chlorure de zinc à la dose de 199 mg zinc/m³ durant 3 semaines (Marrs *et al.*, 1988). Treize mois après une exposition chronique (20 mois) au chlorure de zinc, les rats et les souris ayant été exposés à 121,7 mg zinc/m³ présentaient un taux élevé de macrophages dans les poumons (Marrs *et al.*, 1988).

Par voie orale, le zinc induit des effets aux niveaux gastro-intestinal et sanguin. Des hémorragies intestinales ont été observées chez des furets ayant ingéré 390 mg zinc/kg/j sous forme d'oxyde durant 2 semaines (Straube *et al.*, 1980). La dose de 195 mg/kg/j est un NOAEL pour cet effet. Des souris recevant une nourriture contenant 30 000 mg de sulfate de zinc/kg d'aliment durant 13 semaines (dose estimée 1 107 mg Zn/kg poids corporel/j) ont présenté des ulcérations stomacales. Aucune lésion n'a été notée à la dose de 104 mg Zn/kg/j (soit 3 000 mg de sulfate de zinc /kg d'aliment) (Maita *et al.*, 1981).

Une diminution des taux d'hémoglobine, de l'hématocrite, du nombre d'hématies et/ou de leucocytes a été observée après ingestion de composés du zinc chez le rat (Smith et Larson, 1946 ; Maita *et al.*, 1981), la souris (Walters et Roe, 1965 ; Maita *et al.*, 1981), le lapin

ZINC ET SES DÉRIVÉS

(Bentley and Grubb, 1991), le chien (Meurs *et al.*, 1991 ; Robinson *et al.*, 1991) et le furet (Straube *et al.*, 1980).

Des lésions rénales ont également été observées après ingestion de sulfate de zinc à la dose de 1 100 mg Zn/kg/j durant 13 semaines chez la souris (Maita *et al.*, 1981), d'oxyde de zinc à la dose de 195 mg Zn/kg/j durant 7 à 97 jours chez le furet (Straube *et al.*, 1980) ou d'acétate de zinc à la dose de 191 mg Zn/kg/j durant 3 mois chez le rat (Llobet *et al.*, 1988).

Enfin, des anomalies au niveau du pancréas (altération des îlots cellulaires, nécrose, métaplasie, fibrose, pancréatite) ont été notées après ingestion de zinc chez le rat (sulfate de zinc à 0,56 g Zn/kg/j durant 13 semaines) (Maita *et al.*, 1981), la souris (sulfate de zinc à 0,07 g/kg/j durant 4-14 mois) (Aughey *et al.*, 1977) (sulfate de zinc à 1,1 g Zn /kg/j durant 13 semaines) (Maita *et al.*, 1981), le chat (oxyde de zinc) (Drinker *et al.*, 1927), le furet (oxyde de zinc à 0,39 g Zn/kg durant 97 jours) (Straube *et al.*, 1980), le mouton (Allen *et al.*, 1983), le canard (sulfate de zinc à 2,5 g Zn/kg durant 56 jours) (Kazacos et Van Vleet, 1989) et le poulet (oxyde de zinc dans l'alimentation à la dose de 0,5 g Zn/kg) (Lu *et al.*, 1990).

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Zinc	Ingestion	8-81 %	40-48 %	TGI**, Sang, SI***	
	Inhalation	nd*	nd*	Poumons	
	Cutanée	nd*	1,6-6,1 %		

*nd : non disponible, **TGI : tractus gastro-intestinal, ***SI : système immunitaire

3.3.2 Effets cancérigènes

Classification

L'Union Européenne

Zinc poudre : non classé (JOCE, 2004).

Chlorure de zinc : non classé (JOCE, 2004).

Oxyde de zinc : non classé (JOCE, 2004).

Phosphate de zinc : non classé (JOCE, 2004).

Sulfate de zinc : non classé (JOCE, 2004).

Pour information, les **chromates de zinc** sont classés en catégorie 1 : "substances que l'on sait être cancérogènes pour l'homme". Ces composés sont des dérivés du chrome VI et nous renvoyons donc à la fiche du chrome pour de plus amples renseignements.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

CIRC - IARC

Le zinc et ses dérivés n'ont pas fait l'objet d'une classification par l'IARC.

US EPA (IRIS)

Zinc et ses dérivés : Classe D : "substances non classifiables quant à leur cancérogénicité pour l'homme"(1991).

Études principales

Études chez l'homme

Deux études réalisées en milieu professionnel et correspondant à des expositions par inhalation, n'ont pas montré d'augmentation significative de l'incidence des cancers en relation avec l'exposition au zinc.

Une étude de cohorte sur 4 802 travailleurs employés entre 1940 et 1975 dans 9 raffineries de zinc et de cuivre a montré un taux de mortalité légèrement réduit chez les 1 247 travailleurs exposés au zinc seul (978) ou en combinaison avec le cuivre (269). Aucun lien n'a pu être établi entre la mortalité par cancer et l'exposition au zinc (Logue *et al.*, 1982).

Neuberger et Hollowell (1982) ont étudié la relation entre un excès de mortalité par cancer pulmonaire et le fait de résider dans une zone d'exploitation minière du fer et du zinc. Les taux de mortalité corrigés ont été comparés aux taux nationaux. L'analyse a montré que la mortalité par cancer pulmonaire était élevée dans la région mais aucune association n'a pu être établie avec l'exposition à des niveaux environnementaux en fer ou zinc.

Études chez l'animal

Des souris femelles, exposées à un mélange de vapeurs d'oxyde de zinc et d'hexachloroéthane (ce qui produit du chlorure de zinc) à la dose de 121,7 mg Zn/m³ durant 20 semaines, ont présenté une augmentation significative de l'incidence des carcinomes alvéolaires (30% contre 8 % chez les témoins), 13 semaines après la fin de l'exposition. Aucune augmentation n'a été notée chez les souris exposées à 1, 1,3 ou 12,8 mg Zn/m³. En revanche, des rats et des cobayes exposés aux différentes doses n'ont pas développé de cancers particuliers (Marrs *et al.*, 1988). Un certain nombre de facteurs limite la portée de cette étude, notamment la présence de plusieurs composés dans la fumée pouvant avoir un potentiel cancérigène, l'utilisation d'animaux femelles uniquement et la faible durée de l'exposition (20 semaines) (ATSDR, 1994).

Par voie orale, une seule étude est disponible. L'incidence de diverses tumeurs (hépatome, lymphome, adénome pulmonaire, hyperplasie de l'épithélium pulmonaire) n'a pas été augmentée chez des souris exposées à 1 000 ou 5 000 ppm de sulfate de zinc dans l'eau de boisson (environ 200 et 1 000 mg zinc/kg/j) durant 45-53 semaines (Walters and Roe, 1965). Cette étude est cependant limitée en l'absence de précisions concernant le sexe et l'âge des animaux, le nombre total d'animaux par groupe, la pureté du sulfate de zinc utilisé. Les taux

ZINC ET SES DÉRIVÉS

de survie dans les différents groupes (y compris les témoins) étaient faibles, ce qui diminue la sensibilité de l'étude.

Le taux de croissance et la fréquence des tumeurs transplantées ou induites chimiquement sont toutefois influencés par la quantité de zinc apportée dans l'alimentation. Des études chez les rongeurs suggèrent que la croissance tumorale est retardée en cas de déficience en zinc et qu'une quantité importante de zinc ingéré peut agir comme promoteur. Ces effets peuvent s'expliquer par le fait que le zinc est nécessaire pour la synthèse d'ADN et la réplication cellulaire (Deknudt et Gerber, 1979 ; Leonard *et al.*, 1986).

Caractère génotoxique : le zinc, le chlorure de zinc, l'oxyde de zinc, le phosphate de zinc, le sulfate de zinc ont été examinés par l'Union Européenne mais n'ont pas été classés (JOCE, 2004).

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Études chez l'homme

Aucune donnée n'est disponible concernant la toxicité du zinc inhalé sur la reproduction et le développement humain (ATSDR, 1994).

Par voie orale, des femmes enceintes supplémentées en sulfate de zinc à la dose de 0,3 mg zinc/kg/j durant les six derniers mois de grossesse, n'ont pas présenté de troubles de la reproduction : gain de poids et pression sanguine normales, pas d'augmentation des hémorragies ou des infections après l'accouchement (Mahomed *et al.*, 1989).

Le zinc est nécessaire au développement fœtal. Une carence en zinc peut-être à l'origine de troubles chez les embryons. Une seule étude met en évidence des troubles du développement induits par une exposition trop importante au zinc. Sur quatre femmes supplémentées en sulfate de zinc à la dose de 0,6 mg zinc/kg/j durant le troisième trimestre de la grossesse, trois ont eu un accouchement prématuré et une a donné naissance à un enfant mort-né (Kumar, 1976). La portée de cette étude reste cependant limitée en raison d'un protocole d'étude trop peu détaillé (ATSDR, 1994). D'autres études n'ont pas mis en évidence d'effets sur le développement fœtal après consommation, durant les six derniers mois de grossesse, de sulfate de zinc (Mahomed *et al.*, 1989) ou de citrate de zinc (Simmer *et al.*, 1991) à la dose de 0,3 mg/zinc/kg, ou encore d'aspartate de zinc à la dose de 0,06 mg zinc/kg/j (Kynast et Saling, 1986).

Études chez l'animal

Peu de données sont disponibles concernant les effets du zinc inhalé sur la reproduction chez l'animal. L'exposition de rats, souris et cobayes à des vapeurs de chlorure de zinc (et à d'autres composés) durant 20 semaines à des doses allant jusqu'à 121,7 mg zinc/m³, n'a pas induit d'altérations au niveau des glandes mammaires, des ovaires, des trompes de Fallope et de l'utérus (Marrs *et al.*, 1988).

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Aucune étude ne s'est intéressée aux effets du zinc inhalé sur le développement (ATSDR, 1994).

Par voie orale, les effets d'un excès de zinc sur la reproduction et le développement sont bien documentés.

Aucun effet n'a été noté sur la durée de la gestation et la taille des portées chez des visons ayant ingéré une dose moyenne de 20,8 mg zinc/kg/j sous forme de sulfate durant environ 25 semaines (Bleavins *et al.*, 1983). Aucune altération histologique des testicules et des ovaires n'a été relevée chez des souris ayant reçu 1 100 mg zinc/kg/j sous forme sulfate durant 13 semaines (Maita *et al.*, 1981). Des rats mâles et femelles supplémentés en carbonate de zinc à raison de 50 mg zinc/kg/j dans la nourriture n'ont pas présenté de troubles de la reproduction sur plusieurs générations.

En revanche, un pourcentage plus élevé d'embryons mort-nés a été décelé chez des rats ayant ingéré 250 mg zinc/kg/j, sous forme de carbonate, durant 14-17 semaines et aucune reproduction ne s'est produite à la dose de 500 mg zinc/kg/j (Sutton et Nelson, 1937). Une altération de la chromatine des spermatozoïdes a été notée chez des rats ayant ingéré du chlorure de zinc à la dose de 25 mg zinc/kg/j durant 8 semaines (Evenson *et al.*, 1993). Des rats ayant reçu 200 mg zinc/kg/j sous forme de sulfate durant les 18 premiers jours de la gestation ont présenté des résorptions accrues, alors que la même dose administrée durant 21 jours avant l'accouplement n'a induit aucun effet sur les fonctions de reproduction (Pal et Pal, 1987).

Un excès de zinc dans l'alimentation avant et/ou durant la gestation est à l'origine d'une augmentation des résorptions fœtales, d'une diminution du poids des fœtus, d'une altération des concentrations tissulaires en fer et cuivre et d'une diminution de la croissance des jeunes. Des rats supplémentés en oxyde de zinc durant 21 jours à la dose de 200 mg ZnO/kg/j avant l'accouplement et durant les 15 premiers jours de gestation ont présenté 100 % de résorptions fœtales. La dose de 100 mg ZnO/kg/j est un NOAEL pour cet effet. Lorsque les 200 mg ZnO/kg/j ont été administrés durant la gestation uniquement, le pourcentage de résorptions n'était que de 4 à 29 % (Schlicker et Cox, 1968). En revanche, aucune résorption, malformation ou retard de croissance n'ont été observés chez les fœtus de rats femelles ayant ingéré 250 mg zinc/kg/j durant 53 jours avant l'accouplement et durant la gestation (Kinnamon, 1963). De façon similaire, des fœtus de rats dont les mères avaient été supplémentées en carbonate de zinc à la dose de 25 mg zinc/kg/j durant la gestation n'ont présenté aucune malformation ou altération de croissance (Uriu-Hare *et al.*, 1989).

L'administration de 200 mg zinc/kg/j sous forme d'oxyde durant la gestation induit une diminution de croissance et une baisse des concentrations tissulaires en cuivre et fer chez les fœtus de rats (Schlicker and Cox, 1968 ; Cox *et al.*, 1969). Bien que les femelles exposées à 100 et 200 mg zinc/kg/j aient des teneurs tissulaires élevées en zinc, seuls les fœtus issus des mères exposées à la plus forte dose présentaient également des niveaux en zinc plus élevés. Ceci laisse penser que le placenta a agi comme barrière pour le zinc au niveau le plus faible.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

D'autres études suggèrent que l'exposition à de forts niveaux en zinc dans l'alimentation entraîne une diminution du poids des fœtus, une alopecie, une diminution de l'hématocrite et une déficience en cuivre chez les descendants. Ainsi, des souris de deuxième génération exposées au carbonate de zinc durant la gestation et la lactation (mères exposées à 260 mg zinc/kg/j), puis durant 8 semaines après la naissance, ont présenté une diminution de poids corporel, une alopecie et des signes de carence en cuivre (diminution de l'hématocrite, perte de pigmentation des poils) (Mulhern *et al.*, 1986).

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est un indice qui est établi à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.

L'INERIS présente en première approche les VTR publiées par l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS. En seconde approche, les VTR publiées par d'autres organismes, notamment Santé Canada, le RIVM et l'OEHHA, peuvent être retenues pour la discussion si des valeurs existent.

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Zinc et composés	ATSDR	orale	3	MRL = 0,3 mg zinc/kg/j (intermédiaire et chronique)	1994
Zinc et composés	US EPA	orale	3	RfD = 0,3mg zinc/kg/j	1992
Phosphure de zinc	US EPA	orale	10 000	RfD = 3.10 ⁻⁴ mg/kg/j	1990
Cyanure de zinc	US EPA	orale	500	RfD = 5.10 ⁻² mg/kg/j	1996

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'ATSDR propose un MRL de 0,3 mg zinc/kg/j pour une exposition subchronique ou chronique au zinc et à ses composés par voie orale (1994).

Cette valeur a été établie en prenant en compte les effets sanguins (diminution de l'hématocrite, de la ferritine sanguine et de l'activité de la superoxyde dismutase érythrocytaire) observés chez des femmes supplémentées en gluconate de zinc à raison de 50 mg zinc/j (0,83 mg/kg/j) durant 10 semaines (Yadrick *et al.*, 1989). Un LOAEL de

ZINC ET SES DÉRIVÉS

1 mg/kg/j a été défini en ajoutant cette dose à l'estimation de l'apport journalier en zinc chez les femmes (0,16 mg/kg/j) établi par la FDA (Pennington *et al.*, 1986).

Facteurs d'incertitude : un facteur minimal de 3 a été appliqué car l'étude concerne une population sensible et également car le zinc est un nutriment essentiel.

Calcul : $(0,83 + 0,16) \text{ mg/kg/j} \times 1/3 = 0,3 \text{ mg/kg/j}$

L'US EPA (IRIS) propose une RfD de 0,3 mg/kg/j pour une exposition chronique au zinc et à ses composés par voie orale (1992).

La démarche utilisée pour l'établissement de cette valeur est similaire à celle suivie par l'ATSDR pour évaluer le MRL concernant les effets subchroniques et chroniques par voie orale.

Dérivés particuliers du zinc :

L'US EPA (IRIS) propose une RfD de $3 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/j pour une exposition chronique au phosphore de zinc (rodenticide) par voie orale (1990).

Cette valeur a été établie à partir d'une étude expérimentale chez des rats femelles supplémentées en phosphore de zinc durant 13 semaines à des doses allant de 50 à 500 ppm dans la nourriture (Bai *et al.*, 1980). Une réduction dans la prise de nourriture et "donc" du poids corporel a été notée dans tous les groupes. Pour cet effet, un LOEL de 50 ppm (3,48 mg/kg/j) a été établi.

Facteurs d'incertitude : un facteur 10 a été appliqué pour l'extrapolation inter-espèces, un facteur 10 pour la variabilité au sein de la population, un facteur 10 pour l'extrapolation d'une durée subchronique à chronique et un facteur 10 pour l'utilisation d'un LOEL.

Calcul : $3,48 \text{ mg/kg/j} \times 1/10\,000 = 0,0003 \text{ mg/kg/j}$

L'US EPA (IRIS) propose une RfD de $5 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/j pour une exposition chronique au cyanure de zinc par voie orale (1996).

Remarque : cette RfD a été établie pour les cyanures (CN), qui sont beaucoup plus toxiques que le zinc.

Cette valeur a été établie à partir de deux études expérimentales réalisées chez le rat.

Des rats ont été exposés au cyanure de zinc *via* leur nourriture durant 2 ans. Les consommations moyennes étaient de 73 et 183 mg CN/kg nourriture (soit 4,3 et 10,8 mg CN/kg poids corporel). A ces deux doses, aucune toxicité n'a été notée (Howard et Hanzal, 1955). Cette étude a conduit à l'établissement d'un NOAEL de 10,8 mg CN/kg/j, converti en 24,3 mg cyanure de zinc/kg/j.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

L'étude de Philbrick *et al.* (1979) a montré que des rats ayant ingéré 30 mg CN/kg/j présentaient une diminution de poids et des niveaux en thyroxine ainsi qu'une dégénérescence de la myéline (Philbrick *et al.*, 1979). Cette étude a conduit à l'établissement d'un LOAEL de 30 mg CN/kg/j, converti en 67,5 mg cyanure de zinc/kg/j.

Facteurs d'incertitude : un facteur 10 a été appliqué pour l'extrapolation inter-espèces et un facteur 10 pour la variabilité au sein de la population. Un facteur supplémentaire de 5 a été ajouté pour tenir compte du fait que les cyanures sont mieux tolérés lorsqu'ils sont ingérés avec de la nourriture plutôt que par gavage ou dans l'eau de boisson.

Calcul : $24,3 \text{ mg/kg/j} \times 1/500 = 0,0486 \text{ mg/kg/j}$ (arrondi à $5 \cdot 10^{-2}$)

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHA

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
RIVM	Orale	ND	0,5 mg/kg/j	2001

ND : non disponibles

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Le RIVM propose une TDI de 0,5 mg/kg/j pour une exposition chronique au zinc par voie orale (Baars *et al.*, 2001).

Cette valeur est issue d'un LOAEL de 1 mg/kg/j défini par l'ATSDR en 1994, pour les effets sanguins chez l'homme (voir § 3.4.1.). Selon la Commission Européenne (1994) et le Health Council of the Netherlands (1998), une marge de sécurité de 2 est suffisante. Cela donne une TDI de 0,5 mg/kg/j. Cette valeur est proche de la dose journalière recommandée en zinc qui est de 0,3 mg/kg/j.

Selon le RIVM, la fiabilité de cette valeur est élevée.

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce document est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore, les résultats nécessaires à cette évaluation sont présentés. Lorsqu'un nombre suffisant de

ZINC ET SES DÉRIVÉS

résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aiguë ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

Etant donné le nombre élevé de données d'écotoxicité disponibles, seuls les essais chroniques sont retenus section 4.2.

4.1.2 Organismes terrestres

Etant donné le nombre élevé de données d'écotoxicité disponibles, seuls les essais chroniques sont retenus ici (cf. section 4.2).

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

Les données présentées ici sont extraites de l'évaluation des risques pour l'environnement du zinc en cours d'élaboration dans le cadre du règlement (CEE) 793/93 sur les substances existantes. Ces données ont été sélectionnées et validées sur la base des paramètres toxicologiques, des caractéristiques du milieu et des conditions d'essai. Cette évaluation n'étant pas finalisée il se peut que des valeurs soient modifiées dans les mois à venir. Par soucis de cohérence au niveau européen nous avons cependant souhaité présenter ces données.

Les concentrations reportées sont des concentrations " ajoutées dans le milieu d'essai ". Il s'agit généralement des concentrations nominales. Lorsque les concentrations mesurées ainsi que des indications sur la concentration " naturelle " dans le milieu d'essai étaient disponible, cette dernière a été retranchée de la concentration mesurée.

Les valeurs en gras dans les tableaux ci dessous sont les valeurs utilisées pour l'estimation de la PNEC.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

4.2.1 Organismes aquatiques

Toxicité aquatique chronique envers les espèces d'eau douce :

	Espèce	substance testée	Critère d'effet ¹	Valeur (µg/L)	Référence
Algues rdrw15	<i>Chroococcus parisi</i>	ZnSO ₄	NOEC _g (10 j)	200	Les et Walker, 1984
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Zn poudre	NOEC _g (3 j)	50	Van Woensel, 1994
		ZnO	NOEC _g (3 j)	24	Van Ginneken, 1994
			NOEC _g	35	Moyenne géométrique
	<i>Synechococcus</i>	ZnSO ₄	NOEC _g (14 j)	390	Mohanty, 1989
	<i>Cladophora glomerata</i>		NOEC _g (3 j)	60	Whitton, 1967
Porifères	<i>Ephydatia fluviatilis</i>	ZnCl ₂	NOEC _d (7 j)	43	Van de Vyver, 2001
	<i>Ephydatia muelleri</i>	ZnCl ₂	NOEC _d (7 j)	43	Van de Vyver, 2001
	<i>Spongilla lacustris</i>	ZnCl ₂	NOEC _d (7 j)	65	Van de Vyver, 2001
	<i>Enapius fragilis</i>	ZnCl ₂	NOEC _d (7 j)	43	Van de Vyver, 2001
Mollusques rdrs	<i>Dreissena polymorpha</i>	ZnCl ₂	NOEC _s (10 s)	400	Kraak <i>et al.</i> , 1994
	<i>Potamopyrgus jenkinsi</i>	ZnCl ₂	NOEC _g (16 s)	75	Dorgelo <i>et al.</i> , 1995
Crustacés	<i>Ceriodaphnia dubia</i>		NOEC _r (1 s)	17-50	Belanger et Cherry, 1990
		ZnCl ₂	NOEC _r (4 j)	14-50	Masters <i>et al.</i> , 1990
		ZnCl ₂	NOEC _r (7 j)	50-100	Masters <i>et al.</i> , 1990
			NOEC _r	33	Moyenne géométrique (n=13)
	<i>Daphnia magna</i>	ZnCl ₂	NOEC _{r,s} (21 j)	42-97	Chapman <i>et al.</i> , 1980
		ZnSO ₄	NOEC _r (7 s)	25-150	Paulauskis et Winner, 1988
		ZnCl ₂	NOEC _r (3 s)	35	Biesinger et Christensen, 1972
		ZnCl ₂	NOEC _r (3 s)	74	Biesinger <i>et al.</i> , 1986
		ZnCl ₂	NOEC _{r,s} (3 s)	310-420	Enserink <i>et al.</i> , 1991
		NOEC _{r,s} (3 s)	25-100	Münzinger et Monicelli, 1991	
		NOEC _r	78	Moyenne géométrique (n=13)	

¹ Les NOEC reportées se réfèrent à des effets sur la survie (s), la reproduction (r), le développement (d), la croissance (g), des changements morphologiques (mc)

ZINC ET SES DÉRIVÉS

	<i>Hyalella azteca</i>		NOEC _{r,s} (10 s)	42	Borgmann <i>et al.</i> , 1993
Insectes	<i>Ephoron virgo</i>	ZnCl ₂	NOEC _s (10 j)	1 100	Van der Geest <i>et al.</i> , 2001
	<i>Chironomus tentans</i>	ZnCl ₂	NOEC _{s,g,e} , (8 s)	137	Sibley <i>et al.</i> , 1996
Poissons	<i>Danio rerio</i>	ZnSO ₄	NOEC _h (2 s)	180-2 900	Dave <i>et al.</i> , 1987
				660	Moyenne géométrique (n=9)
	<i>Jordanella floridae</i>	ZnSO ₄	NOEC _g (14 s)	26-75	Spehar, 1976
				44	Moyenne géométrique (n=2)
	<i>Phoxinus phoxinus</i>	ZnNO ₃	NOEC _{s,g} (5 m)	50	Bengtsson, 1974
	<i>Pimephales promelas</i>	ZnSO ₄	NOEC _r (8 m)	78	Benoit et Holcombe, 1978
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	ZnSO ₄	NOECs(2 ans)	130	Sinley <i>et al.</i> , 1974
		ZnSO ₄	NOEC _s (25 j)	25	Sinley <i>et al.</i> , 1974
		ZnCl ₂	NOEC _s (72 j)	440	Cairns and Garton, 1982
				113	Moyenne géométrique (n=3)
	<i>Salvelinus fontinalis</i>	ZnSO ₄	NOEC _h (3 ans)	530	Holcombe <i>et al.</i> , 1979

Les résultats sur organismes benthiques d'eau douce sont présentés ci-dessous :

	Espèce	substance testée	Durée d'essai	NOEC (µg/g poids sec)	Référence
Crustacés	<i>Hyalella azteca</i>	ZnCl ₂	4 s.	1 200	Borgmann et Norwood, 1997
			4 s.	250 ²	Farrar et Bridges, 2000
		ZnCl ₂	10 j	? 750	Liber <i>et al.</i> , 1996
Insectes	<i>Chironomus tentans</i>	ZnCl ₂	8 s.	800	Sibley <i>et al.</i> , 1996
		ZnCl ₂	10 j	? 750	Liber <i>et al.</i> , 1996

Des essais sont actuellement en cours vis à vis de *Chironomus tentans*.

² Des effets sur la croissance ont été observés à cette concentration

ZINC ET SES DÉRIVÉS

4.2.2 Organismes terrestres

Lorsque les NOEC ne peuvent pas être estimées à partir des données, elles sont estimées à partir des résultats d'essais suivant les critères suivant (dans l'ordre de préférence) :

- EC10
- NOEC = LOEC/2 si inhibition est comprise entre 10 et 20 %
- NOEC = LOEC/3 si inhibition est comprise entre 20 et 30 %

La variabilité des résultats d'essais correspond à la variation des conditions expérimentales.

	Espèce	Substance testée	Durée d'essai	NOEC (µg/g poids sec)	Référence
Végétaux	<i>Medicago sativa</i>	Zn(NO ₃) ₂	67 jours	300	Boawn et Rasmussen, 1971
	<i>Zea mays</i>	ZnSO ₄	6 sem.	83	MacLean, 1974
		Zn(NO ₃) ₂	28 jours	300	Boawn et Rasmussen, 1971
		Zn(NO ₃) ₂	28 jours	200	
				170	moyenne géométrique
	<i>Lactuca sativa</i>	Zn(NO ₃) ₂	40 jours	400	Boawn et Rasmussen, 1971
	<i>Avena sativa</i>	Zn(Ac) ₂	5 mois	100	De Haan <i>et al.</i> , 1985
		Zn(Ac) ₂	5 mois	200	
		Zn(Ac) ₂	5 mois	200	
		Zn(Ac) ₂	5 mois	400	
				200	moyenne géométrique
	<i>Hordeum vulgare</i>	ZnCl ₂	48 jours	33	Luo et Rimmer, 1995
		ZnSO ₄	45 jours	215	Aery et Jagetiya, 1997
		Zn(NO ₃) ₂	33 jours	100	Boawn et Rasmussen, 1971
				89	moyenne géométrique
<i>Allium cepa</i>	ZnSO ₄		200	Dang <i>et al.</i> , 1990	
<i>Trigonella poenum graceum</i>	ZnSO ₄	8 sem.	200	Dang <i>et al.</i> , 1990	
<i>Vigna mungo</i>	ZnSO ₄	45 jours	100	Kalyanaraman et Sivagurunathan, 1993	
<i>Sorghum bicolor</i>	Zn(NO ₃) ₂	35 jours	100	Boawn et Rasmussen, 1971	
	Zn(NO ₃) ₂	35 jours	200		

ZINC ET SES DÉRIVÉS

				140	moyenne géométrique
	<i>Triticum vulgare</i>	Zn(NO ₃) ₂	33 jours	200	Boawn et Rasmussen, 1971
	<i>Pisum sativum</i>	Zn(NO ₃) ₂	-	400	Boawn et Rasmussen, 1971
	<i>Spinacea oleracea</i>	Zn(NO ₃) ₂	-	200	Boawn et Rasmussen, 1971
	<i>Beta vulgaris</i>	Zn(NO ₃) ₂	42 jours	300	Boawn et Rasmussen, 1971
	<i>Lycopersicon esculentum</i>	Zn(NO ₃) ₂		400	Boawn et Rasmussen, 1971
	<i>Trifolium pratense</i>	ZnCl ₂	24 jours	100	Van der Hoeven et Henzen, 1994a
		ZnCl ₂	24 jours	84	
		ZnCl ₂	25 jours	32	
		ZnCl ₂	25 jours	32	
		ZnCl ₂	25 jours	32	Hoofman et Henzen, 1996
		ZnCl ₂	25 jours	32	
		ZnCl ₂	25 jours	180	
				55	moyenne géométrique (n=7)
	<i>Vicia sativa</i>	ZnCl ₂	24 jours	32	Van der Hoeven et Henzen, 1994b
Annélides	<i>Aporrectodea caliginosa</i>	ZnSO ₄	8 sem.	600	Khalil <i>et al.</i> , 1996
	<i>Eisenia andrei</i>	ZnCl ₂	21 j	320	Van Gestel <i>et al.</i> , 1993
	<i>Eisenia fetida</i>	Zn(NO ₃) ₂	21 j	350	Spurgeon <i>et al.</i> , 1997
		ZnCl ₂	21 j	237	Spurgeon et Hopkin, 1995
		Zn(NO ₃) ₂	56 j	199	Spurgeon <i>et al.</i> , 1994
		Zn(NO ₃) ₂	21 j	85-553	Spurgeon et Hopkin, 1996
				230	moyenne géométrique (n=13)
Insectes	<i>Folsomia candida</i>	ZnCl ₂	4 sem.	275-685	Smit et Van Gestel, 1998
		Zn(NO ₃) ₂	4 sem.	300-620	Sandifer et Hopkin, 1996
		Zn(NO ₃) ₂	6 sem.	300	Sandifer et Hopkin, 1997
		ZnCl ₂	4 sem.	399	Van Gestel et Hensbergen, 1997
				370	moyenne géométrique (n=9)
Autres	Respiration	ZnSO ₄	8 sem.	3	Cornfield, 1977

ZINC ET SES DÉRIVÉS

	Respiration	ZnSO ₄	3 mois	17	Chang et Broadbent, 1981
	Respiration	ZnCl ₂	1,5 ans	150	Doelman et Haanstra, 1984
			1 an	150	
		ZnCl ₂	1,5 ans	3 000	
		ZnCl ₂	1,5 ans	400	
			1,5 ans	400	
	Respiration	ZnSO ₄	45 j.	110	Lighthart <i>et al.</i> , 1983
		ZnSO ₄	45 j.	327	
		ZnSO ₄	45 j.	165	
		ZnSO ₄	45 j.	110	
		ZnSO ₄	45 j.	17	
	Respiration	ZnCl ₂	4 sem.	50	Saviozzi <i>et al.</i> , 1995
	Minéralisation de l'azote	ZnSO ₄	3 sem.	164	Liang et Tabatabai, 1977
		ZnSO ₄	3 sem.	164	
		ZnSO ₄	3 sem.	164	
-	ZnSO ₄	3 sem.	164		
	Minéralisation de l'azote	ZnSO ₄	3 mois	100	Chang et Broadbent, 1982
	Minéralisation de l'azote	ZnSO ₄	7 sem.	233	Necker et Kunze, 1986
	Ammonification	ZnSO ₄	3 sem.	1 000	Premi et Cornfield, 1969
	Nitrification	ZnSO ₄	10 j.	109	Liang et Tabatabai, 1978
	Nitrification	ZnSO ₄	3 sem.	100	Premi et Cornfield, 1969
	Nitrification	ZnSO ₄	7 sem.	100	Wilson, 1977
		ZnSO ₄	7 sem.	100	
		ZnSO ₄	7 sem.	50	
	Dénitrification	Zn(NO ₃) ₂	3 sem.	100	Bollag et Barabasz, 1979
	Glucose	ZnCl ₂	96 h	300	Ohya <i>et al.</i> , 1985
	Glucose	ZnSO ₄	9 sem.	80	Stadelmann et Santschi-Fuhrmann, 1987
	Glutamicacid	ZnCl ₂	1,5 ans	92	Haanstra et Doelman, 1984
		ZnCl ₂	1,5 ans	400	

ZINC ET SES DÉRIVÉS

		ZnCl ₂	2 j	100	Notenboom et Posthuma, 1994
		ZnCl ₂	2 j	100	Notenboom et Posthuma, 1995
		ZnCl ₂	2 j	30	
		ZnCl ₂	2 j	55	
		ZnCl ₂	2 j	91	Notenboom et Posthuma, 1996
	Acétate	ZnCl ₂	18 h	303	VanBeelen <i>et al.</i> , 1994
		ZnCl ₂		212	VanBeelen et Notenboom, 1996
	Amidase	ZnSO ₄	12 sem.	200	Hemida <i>et al.</i> , 1997
		ZnSO ₄	12 sem.	200	
	Arylsulphatase	ZnSO ₄	30 min	820	Al-Khafaji et Tabatabai, 1979
		ZnSO ₄	30 min	140	
		ZnSO ₄	30 min	164	
		ZnSO ₄	30 min	820	
	Arylsulphatase	ZnCl ₂	6 sem.	105	Haanstra et Doelman, 1991
		ZnCl ₂	6 sem.	728	
		ZnCl ₂	6 sem.	151	
		ZnCl ₂	6 sem.	2 353	
	Dehydrogenase	ZnSO ₄	3 mois	76	Maliszewska et al, 1985
		ZnSO ₄	3 mois	500	
	Dehydrogenase	ZnSO ₄	24 h	48	Rogers et Li, 1985
		ZnSO ₄	24 h	145	
	Nitratereductase	ZnSO ₄	12 sem.	67	Hemida <i>et al.</i> , 1997
	Phosphatase	ZnSO ₄	1 h	508	Svenson, 1986
	Phosphatase	ZnCl ₂	6 sem.	1 341	Doelman et Haanstra, 1989
		ZnCl ₂	6 sem.	2 623	
		ZnCl ₂	6 sem.	160	
	Phosphatase	ZnSO ₄		164	Juma et Tabatabai, 1977
		ZnSO ₄		164	
	Phytase	ZnSO ₄	1 h	590	Svenson, 1986
	Pyrophosphatase	ZnSO ₄	30 min	1 640	Stott <i>et al.</i> , 1985
		ZnSO ₄	30 min	1 640	
		ZnSO ₄	30 min	1 640	

ZINC ET SES DÉRIVÉS

	Uréase	ZnSO ₄	30 min	109	Tabatabai, 1977
		ZnSO ₄	30 min	52	
		ZnSO ₄	30 min	64	
	Uréase	ZnCl ₂	6 sem.	70	Doelman et Haanstra, 1986
		ZnCl ₂	6 sem.	30	
		ZnCl ₂	6 sem.	30	
		ZnCl ₂	6 sem.	460	

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Étiquetage - Milieu de travail

France : Arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive 2004/73/CE de la commission du 29 avril 2004 portant la 29^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Zinc :

Classification : F; R15-17, N; R50-53

Phrase de risque : R 15 - 17 - 50/53

Conseil de prudence : S 2 - 43 - 46 - 60 - 61

Indication(s) de danger F, N

Chlorure de zinc :

Classification : Xn; R22, C; R34, N; R50-53

Phrase de risque : R 22 - 34 - 50/53

Conseil de prudence : S 1/2 - 26 - 36/37/39 - 45 - 60 - 61

Indication(s) de danger C, N

C = 25 %C, N; R22-34-50/53

10 % = C < 25 % C, N; R34-51/53

5 % = C < 10 % Xn, N; R36/37/38-51/53

2.5 % = C < 5 % N; R51/53

0.25 % = C < 2.5 % R52/53

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Oxyde de zinc

Classification : N; R50-53

Phrase de risque : R 50/53

Conseil de prudence : S 60 - 61

Indication(s) de danger : N

Phosphate de zinc

Classification : N; R50-53

Phrase de risque : R 50/53

Conseil de prudence : S 60 - 61

Indication(s) de danger : N

Sulfate de zinc :

Classification : Xn; R22, R41, N; R50-53

Phrase de risque : R 22 - 41 - 50/53

Conseil de prudence : S 2 - 22 - 26 - 39 - 46 - 60 - 61

Indication(s) de danger : Xn, N

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

France : Décret n°53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

Rubriques : 1171 - 1172 - 1176 - 1430 catB - 1450 - 2415 - 2546 - 2550 - 2551 - 2552 - 2560 - 2561 - 2567

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

Notes documentaires INRS ND 2098 (2004) "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2190-191-03 "Indices biologiques d'exposition".

✍ Air :

- VME (chlorure de zinc, fumées) : 1 mg/m³
- VME (oxyde de zinc, fumées) : 5 mg/m³

ZINC ET SES DÉRIVÉS

- VME (oxyde de zinc, poussières) : 10 mg/m³
- VME (stéarate de zinc) : 10 mg/m³
- ✎ **Indices biologiques d'exposition** : non concerné

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

France : Décret n° 2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

Non concerné.

UE : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998).

Non concerné.

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2004)

Il n'existe pas de valeur car il n'existe pas de problème de santé aux concentrations habituellement rencontrées dans les eaux de boisson.

5.4.2 Qualité de l'air

OMS : Directives de qualité pour l'air (2000)

Non concerné.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	7,7-23,0 µmol/l (50-150 fg/dl)
Urine	2,3-18,4 µmol/j (0,15-1,2 mg/j)

5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC). Propositions de l'INERIS

Pour les substances qui existent à l'état naturel dans l'environnement il est nécessaire de tenir compte de leur concentration de fond " naturelle ". La méthode des risques ajoutés considère que la concentration maximale acceptée dans le milieu est alors la somme de cette concentration de fond et d'une concentration ajoutée maximum (PNECajoutée), cette dernière étant évaluée à partir des données écotoxicologiques.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Les PNEC présentées ci-dessous sont des " PNECs ajoutées ", c'est-à-dire qu'elles correspondent à des concentrations ajoutées à une concentration de fond naturelle.

5.5.1 Compartiment aquatique

Les valeurs suivantes ont été calculées à l'aide des données présentées paragraphe 4.2 :

HC5 = 17,2 µg/L (IC³_90 % = [8,1; 29,2])

Il n'existe pas encore de consensus concernant une PNEC_{aquatique} pour le zinc pour l'évaluation des risques dans le cadre du règlement (CEE) 793/93. Pour l'instant, compte tenu de la base de données existante, un facteur d'incertitude de 2 est proposé, ce qui conduit à la PNEC suivante :

$$\text{PNEC}_{\text{aquatique}} = 8,6 \mu\text{g/L}$$

5.5.2 Compartiment terrestre

En ce qui concerne le sol, les valeurs suivantes ont été calculées à l'aide des données présentées paragraphe 4.3 :

HC5 = 21 mg/kg sol sec (IC_90 % = [13 ; 30]) pour les microorganismes

HC5 = 60 mg/kg sol sec (IC_90 % = [36 ; 86]) pour les plantes et les invertébrés

Il n'existe pas encore de consensus concernant le choix du facteur d'incertitude dans le cadre du règlement (CEE) 793/93. Pour l'instant, compte tenu de la base de données existante, un facteur d'incertitude de 1 sur la HC5 pour les microorganismes est proposé, ce qui conduit à la PNEC suivante :

$$\text{PNEC}_{\text{ajoutée_sol}} = 21 \text{ mg/kg sol sec.}$$

6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

Le zinc et ses composés.

6.2 Principes généraux

L'ensemble des méthodes décrites dans la suite de ce chapitre concerne le zinc et ses composés qui seront toujours dosés sous forme de zinc sauf dans le cas de la diffraction X où il est possible de doser l'oxyde de zinc directement.

³ IC : Intervalle de Confiance

ZINC ET SES DÉRIVÉS

6.2.1 Eau

Prélèvement

Les échantillons doivent être prélevés dans des flacons (plastique ou verre borosilicaté), préalablement lavés à l'acide nitrique et rincés à l'eau déminéralisée. Toutes les eaux étant susceptibles de se modifier plus ou moins rapidement par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques, il convient de prendre des précautions en terme de transport et de conservation de l'échantillon avant analyse (par acidification à un $\text{pH} < 2$). Par ailleurs, il faut veiller à remplir les flacons de manière à ce qu'il n'y ait pas d'air au-dessus de l'échantillon.

Extraction

Il est possible de doser le zinc sous trois formes :

- ✂ Le zinc dissous, il se retrouve dans la phase liquide du prélèvement d'eau qui est récupérée après filtration sur membrane de porosité $0,45 \mu\text{m}$.
- ✂ Le zinc particulaire, il se retrouve sur le filtre de porosité $0,45 \mu\text{m}$, et il est dosé après attaque acide du filtre.
- ✂ Le zinc total, il est obtenu en faisant la somme des dosages du zinc dissous et du zinc particulaire ; il est cependant possible d'effectuer l'analyse de l'élément total en procédant à une digestion appropriée de l'eau (sans l'avoir filtrée au préalable).

Dosage

A ce stade de l'analyse, l'échantillon se trouve soit sur un porte-échantillon, soit sous forme liquide dans un milieu acide. Dans le cas des matrices liquides obtenues après traitement acide des filtres, on se retrouve dans le même cas pour les prélèvements d'air que pour les eaux ou les sols.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du zinc minéralisé et une technique (la diffraction X) pour le dosage du ZnO .

Description des techniques analytiques :

- ✂ La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS)

Cette méthode fonctionne sur le principe d'absorption de la lumière émise par une lampe " zinc ". La flamme permet de doser de fortes concentrations et ne permet pas d'atteindre de faibles concentrations.

- ✂ La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES)

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente en terme de détection, il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du zinc suite à une atomisation qui a

ZINC ET SES DÉRIVÉS

lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution. Cette technique permet de doser de fortes comme de faibles concentrations.

✎ La spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

Cette méthode permet l'introduction de l'échantillon dans un plasma d'argon, il est ainsi ionisé et les ions sont séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports M/z sont caractéristiques de l'élément.

✎ La Diffraction X

Dans cette méthode, le spectre de diffraction des rayons X est caractéristique de la forme cristalline de l'oxyde de zinc et l'intensité des raies de diffraction est mesurée en totalisant le nombre de coups enregistré dans le domaine angulaire concerné et en soustrayant le bruit de fond mesuré aux deux extrémités dans ce domaine pendant un temps égal à celui nécessaire pour enregistrer la raie.

6.2.2 Air

Prélèvement

Les seules méthodes normalisées qui existent s'appliquent au domaine de l'hygiène, dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air des lieux de travail. Il s'agit d'effectuer un prélèvement de particules sur un filtre à des débits de l'ordre du litre/min pour des volumes d'environ 500 L.

Il n'existe pas à ce jour d'autres méthodes de référence pour cette substance dans l'air ambiant ou à l'émission.

Il est raisonnable de penser que si des prélèvements de zinc devaient être réalisés dans le cadre d'effluents canalisés, le prélèvement devrait être effectué dans des conditions d'isocinétisme (conditions identiques de débit, pression et température en chaque point de la ligne de prélèvement). Les particules seraient récupérées sur un filtre, et la phase gazeuse piégée dans un barboteur avec un mélange acide approprié.

Extraction

Les filtres sont déposés soit, directement sur un porte-filtre dans le cadre d'une analyse en diffraction X, soit minéralisés par chauffage dans une solution d'acide nitrique ou un mélange d'acides (en fonction de la nature des filtres). La minéralisation peut être réalisée par voie micro-onde. Le minéralisat est ensuite repris à l'eau distillée et convient dans ce cas à l'analyse par absorption atomique, ICP-Optique ou ICP-MS.

Dosage

A ce stade de l'analyse, l'échantillon se trouve soit sur un porte-échantillon, soit sous forme liquide dans un milieu acide. Dans le cas des matrices liquides obtenues après traitement

ZINC ET SES DÉRIVÉS

acide des filtres, on se retrouve dans le même cas pour les prélèvements d'air que pour les eaux ou les sols.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du zinc minéralisé et une technique (la diffraction X) pour le dosage du ZnO.

Description des techniques analytiques :

- ✎ La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS)

Cette méthode fonctionne sur le principe d'absorption de la lumière émise par une lampe " zinc ". La flamme permet de doser de fortes concentrations et ne permet pas d'atteindre de faibles concentrations.

- ✎ La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES)

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente en terme de détection, il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du zinc suite à une atomisation qui a lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution. Cette technique permet de doser de fortes comme de faibles concentrations.

- ✎ La spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

Cette méthode permet l'introduction de l'échantillon dans un plasma d'argon, il est ainsi ionisé et les ions sont séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports M/z sont caractéristiques de l'élément.

- ✎ La Diffraction X

Dans cette méthode, le spectre de diffraction des rayons X est caractéristique de la forme cristalline de l'oxyde de zinc et l'intensité des raies de diffraction est mesurée en totalisant le nombre de coups enregistré dans le domaine angulaire concerné et en soustrayant le bruit de fond mesuré aux deux extrémités dans ce domaine pendant un temps égal à celui nécessaire pour enregistrer la raie

6.2.3 Sols

Prélèvement

Pré-traitement de l'échantillon avant analyse

L'échantillon est séché (air, étuve à 40 °C ou lyophilisation selon la nature du sol) puis tamisé à 2 mm. Le refus de tamisage est conservé et le tamisat est broyé à une dimension inférieure à 200 µm avant minéralisation.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Extraction

Le traitement préalable des sols requiert une mise en solution du zinc par attaque acide. Il peut s'agir d'une mise en solution totale de l'échantillon par un mélange d'acide fluorhydrique et perchlorique ou d'une extraction du zinc à l'eau régale. Dans les 2 cas, les solutions sont reprises à l'eau déminéralisée.

Le traitement des échantillons peut également être effectué par chauffage micro-onde (soit ouvert ou fermé). Ces méthodes de minéralisation plus rapides, même si elles ne sont pas encore normalisées, sont de plus en plus courantes et admises dans les laboratoires.

Dans le domaine des sols pollués, il est également possible de se rattacher à la caractérisation des déchets. Dans ce domaine, il existe deux normes qui concernent plusieurs métaux (dont le zinc) : NF EN 13 656 et NF EN 13 657. Ces méthodes de digestion sont réalisées par micro-onde soit avec un mélange d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, soit avec un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (eau régale). Les solutions produites conviennent à l'analyse par absorption atomique flamme et four, ICP-OES et ICP-MS.

Dosage

A ce stade de l'analyse, l'échantillon se trouve soit sur un porte-échantillon, soit sous forme liquide dans un milieu acide. Dans le cas des matrices liquides obtenues après traitement acide des filtres, on se retrouve dans le même cas pour les prélèvements d'air que pour les eaux ou les sols.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du zinc minéralisé et une technique (la diffraction X) pour le dosage du ZnO.

Description des techniques analytiques :

- ✎ La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS)

Cette méthode fonctionne sur le principe d'absorption de la lumière émise par une lampe " zinc ". La flamme permet de doser de fortes concentrations et ne permet pas d'atteindre de faibles concentrations.

- ✎ La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES)

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente en terme de détection, il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du zinc suite à une atomisation qui a lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution. Cette technique permet de doser de fortes comme de faibles concentrations.

- ✎ La spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Cette méthode permet l'introduction de l'échantillon dans un plasma d'argon, il est ainsi ionisé et les ions sont séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports M/z sont caractéristiques de l'élément.

✍ La Diffraction X

Dans cette méthode, le spectre de diffraction des rayons X est caractéristique de la forme cristalline de l'oxyde de zinc et l'intensité des raies de diffraction est mesurée en totalisant le nombre de coups enregistré dans le domaine angulaire concerné et en soustrayant le bruit de fond mesuré aux deux extrémités dans ce domaine pendant un temps égal à celui nécessaire pour enregistrer la raie

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A / NF X 43-275 : Qualité de l'air - Air des lieux de travail - Dosage d'éléments présents dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique (juin 2002).

Domaine d'application

Cette norme décrit une méthode générale de dosage d'éléments (tels que Ag, Al, Sb, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Cs, Ce, Cr, Co, Cu, Sn, Fe, La, Li, Mg, Mn, Mo, Nd, Nb, Ni, Pb, K, Sn, Se, Sr, Ta, Te, Tl, Ti, W, U, V, Y, Zn et Zr) dans les particules d'aérosols, quelle que soit la méthode d'échantillonnage. Le dosage est réalisé par spectrométrie atomique (absorption ou émission).

Elle ne convient pas pour évaluer l'exposition totale à un élément quand celui-ci est simultanément sous forme de composés volatils et de particules.

Principe

Les particules de l'aérosol présentes dans l'air à analyser sont captées au moyen d'une tête de prélèvement associée à un dispositif de séparation et/ou de recueil de particules, par exemple un système porte-filtre et un filtre. Elles sont ensuite mises en solution par les méthodes chimiques d'attaque acide.

La mise en solution est effectuée de préférence dans la cassette ayant servi au prélèvement. L'analyse est effectuée par absorption atomique flamme, par absorption atomique four graphite ou par ICP-Optique. Un étalonnage externe est utilisé lors de l'emploi de ces trois techniques.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

B / NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 7030 Zinc par absorption atomique flamme (août 1994).

Domaine d'application

La méthode est applicable au dosage du zinc élémentaire et ses composés dans l'air des lieux de travail pour des domaines compris entre 1,0 et 10 mg/m³.

Principe

Une quantité d'air est prélevée au travers d'une membrane en ester de cellulose où les particules sont recueillies. Cette membrane est ensuite minéralisée par chauffage dans une solution d'acide nitrique puis le minéralisat est repris par de l'eau et dosé par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme à 213,9 nm.

C / NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 7502 Oxyde de Zinc par Diffraction X (août 1994).

Domaine d'application

La méthode est applicable au dosage de l'oxyde de zinc dans l'air des lieux de travail pour des domaines compris entre 0,25 et 10 mg/m³ pour 200 L d'air filtré.

Les interférences majeures sont : Fe₂O₃, Zn, Zn(NH₃)₂Cl₂, (NH₄)₂ZnCl₄, et (NH₄)₂Zn(SO₄)₂, 6H₂O. Elles sont résolues en utilisant un système de correction.

La taille des particules peut également affecter l'intensité des mesures.

Principe

Une quantité d'air est prélevée au travers d'une membrane en PVC où les particules sont recueillies. Cette membrane est ensuite analysée par diffraction X.

D / NF EN ISO 5667 - 3 Qualité de l'eau - Echantillonnage - Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons (février 1996).

Domaine d'application

La norme donne des directives sur les précautions à prendre pour la conservation et le transport des échantillons d'eau. Cette norme présente en particulier le type de flacons et la méthode de conditionnement à utiliser pour la conservation optimale de chaque élément trace à doser.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

E / NF EN ISO 15587- 1 et - 2 : Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau (mai 2002).

Domaine d'application

Cette méthode permet d'extraire des éléments traces dans une eau en utilisant l'eau régale (partie 1 de la norme) ou l'acide nitrique (partie 2 de la norme) comme agent de digestion. Elle est applicable à tous les types d'eau dont la concentration massique en solides en suspension est inférieure à 20 g/L et la concentration massique en COT, exprimée en carbone est inférieure à 5 g/L.

Principe

La prise d'essai est digérée avec de l'eau régale à une température définie. Elle doit au moins atteindre la température d'ébullition de 103°C et ne pas dépasser 175°C. Au point d'ébullition, la durée minimale nécessaire à la libération de la fraction digestible est de 2 heures. La digestion peut se faire dans différents systèmes de chauffage (chauffage électrique, micro-onde système ouvert, micro-onde système fermé ou autoclave système fermé).

F / projet ISO/DIS 15586 - Qualité de l'eau - Détermination d'éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique four graphite (septembre 2002).

Domaine d'application

La norme décrit une méthode de dosage par spectrométrie d'absorption atomique four graphite pour plusieurs éléments (Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn) dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux de rejets, les eaux potables et les sédiments. Cette méthode permet d'atteindre de faibles concentrations.

Principe

L'échantillon est injecté dans le four d'un spectromètre d'absorption atomique avec atomisation électrothermique. Les mesures d'absorbance sont réalisées à 232 nm en utilisant le $Mg(NO_3)_2$ comme modifiant de matrice.

Certaines solutions comme les eaux de rejets ou la digestion des éléments peuvent contenir une grande quantité de substances pouvant affecter les résultats. Une concentration élevée en chlorures peut rendre certains éléments plus volatils et occasionner des pertes pendant l'étape de pyrolyse. Il est conseillé d'utiliser des tubes pyrolytiques, des plates-formes, des modifiants de matrice, la technique des ajouts dosés ou une correction de fonds pour minimiser ces effets.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

G / NF EN ISO 11885 Qualité de l'eau - dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (mars 1998).

Domaine d'application

La norme prescrit une méthode de dosage pour 33 éléments (totaux, dissous ou particuliers) dans les eaux brutes, potables ou résiduaires. La limite de détection pour le zinc se situe à 0,01 mg/L pour la longueur d'onde 206,191 nm et à 0,005 mg/L pour la longueur d'onde 213,856 nm.

Le choix des longueurs d'onde dépend de la matrice car il existe plusieurs types d'interférences pouvant conduire à des inexactitudes dans le dosage des éléments à l'état de traces. Pour remédier à ces problèmes d'interférences, il est possible, soit de réaliser un balayage en longueur d'onde pour détecter toute éventuelle interférence spectrale possible, soit de compenser les interférences dues au bruit de fond par une correction du bruit de fond adjacente à la raie analytique.

Dans le cas du zinc, les éléments interférents signalés sont le Cr pour la longueur d'onde 206,191 nm et le Cu, Ni, Fe pour la longueur d'onde 213,856 nm.

Principe

Cette méthode consiste à mesurer l'émission atomique par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission des raies caractéristiques sont dispersés par un réseau et l'intensité des raies est mesurée par un détecteur.

H / FD T 90-112- Qualité de l'eau - Dosage de huit éléments métallique (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme (juillet 1998).

Domaine d'application

Cette norme décrit deux méthodes de dosages dans les eaux, par absorption atomique flamme de huit éléments métalliques.

- ✎ *la méthode directe* : elle est applicable quand les concentrations des éléments à doser sont élevées et quand il n'y a pas d'interférences notables (le domaine de dosage pour le zinc dans ce cas se situe entre 0,05 et 2 mg/L)
- ✎ *la méthode de dosage après complexation et extraction* : elle est applicable à des eaux peu chargées en matières organiques (le domaine de dosage pour le zinc dans ce cas se situe entre 0,5 et 50 µg/L).

Principe

L'échantillon est nébulisé dans la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique. La concentration de chaque élément est donnée directement par la courbe d'étalonnage quand l'appareil est équipé d'un dispositif de correction de fond continu ou indirectement après avoir effectué une correction de l'absorbance non spécifique.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

I / projet ISO/CD 17291-1 : Qualité de l'eau - Détermination de 61 éléments par ICP-MS (décembre 2001).

Domaine d'application

La norme décrit une méthode de dosage pour 61 éléments dans les eaux potables et relativement peu chargées. Elle peut s'étendre aux boues et sédiments après digestion en tenant compte des interférences possibles. Dans les eaux potables et relativement peu polluées, pour la plupart des éléments les limites de dosage se situent entre 0,1 et 1 µg/L. Les limites peuvent être plus élevées quand il y a la présence d'interférent ou d'effet mémoire.

Il existe deux types d'interférences :

- ✂ Les interférences spectrales : dans le cas du zinc
 - Avec l'isotope 64, il existe une interférence avec le Ni, AlCl, SS, FeC, SOO, CaO.
 - Avec l'isotope 66, il existe une interférence avec le Ba, PCI, SS, FeC, SOO.
 - Avec l'isotope 68, il existe une interférence avec le Ba, Ce, FeN, PCI, ArS, FeC, SS, ArNN, SOO.

- ✂ -les interférences non spectrales :

Elles proviennent des différentes propriétés physiques des solutions (matrice, viscosité) qui ont tendance à avoir un effet sur le signal et dans ce cas elles peuvent être corrigées avec l'utilisation d'un étalon interne ou par dilution de l'échantillon.

Elles peuvent également provenir de la salinité de la solution ou des résidus de l'échantillon qui ont tendance à créer un effet mémoire, d'où la nécessité d'utiliser des contrôles avec des blancs de solution.

Principe

Cette méthode consiste à mesurer les ions par un spectromètre de masse après nébulisation dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les rapports m/z sont caractéristiques de l'élément à doser.

J / X 31-150 : Sols, sédiments, matières fertilisantes pour la détermination d'éléments métalliques traces (décembre 1993).

Domaine d'application

Cette norme expérimentale décrit les conditions de préparation des échantillons reçus au laboratoire en vue de la détermination d'éléments totaux en traces. Elle s'applique plus particulièrement aux échantillons de terre, sédiments, matières fertilisantes et support de culture.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Principe

Il s'agit d'une description des suites d'opérations à mener telles que le tamisage, la pesée, la lyophilisation, le broyage ou l'homogénéisation.

K / NF X 31-147 : Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide (juillet 1996).

Domaine d'application

Cette norme décrit une méthode de mise en solution de certains éléments mineurs et majeurs dans les sols par attaque à l'acide fluorhydrique (HF) et perchlorique. Les solutions obtenues conviennent à l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique ou d'émission atomique. Elle permet de mettre en solution les éléments suivants : Al, Ba, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, K, Sr, V, Zn.

Principe

L'échantillon est d'abord calciné à 450°C puis mis en solution avec de l'acide fluorhydrique concentré en présence d'acide perchlorique. Le tout est évaporé et le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique.

L / NF EN 13657 : Caractérisation des déchets. Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles à l'eau régale contenus dans les déchets (février 2003).

Domaine d'application

Cette norme décrit la méthode de digestion assistée par micro-onde avec un mélange à l'eau régale. Les solutions produites conviennent à l'analyse, par exemple par absorption atomique flamme, absorption atomique vapeur froide, absorption atomique four graphite, ICP-OES et ICP-MS.

Elles peuvent intervenir au moment de la préparation des échantillons à cause des risques de contamination des échantillons par l'environnement (air, poussières). Il faut également prendre des précautions en terme de nettoyage de la verrerie (utiliser de préférence de l'acide nitrique 10 % pour son nettoyage). Dans les cas de filtration, il convient également de prendre les précautions en terme de propreté pour éviter l'introduction d'impuretés.

Principe

Cette méthode consiste à digérer un échantillon avec un mélange d'eau régale par la technique de chauffage micro-onde (en système ouvert ou fermé).

ZINC ET SES DÉRIVÉS

6.3.2 Autres méthodes

M / NIOSH 7300 : Éléments par ICP (août 1994).

N / ISO 8288 : Qualité de l'eau - Dosage du cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium et plomb - Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (mars 1986).

O / ISO 11466 : Qualité du Sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale (juin 1995).

P / NF EN 13656 : Caractérisation des déchets - digestion avec un mélange d'acide fluorhydrique (HF), acide nitrique (HNO₃) et acide chlorhydrique (HCl) par voie micro-onde en vue de la détermination ultérieure d'éléments (janvier 2003).

Q / ISO 11047 : Qualité du sol - dosage du cadmium, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et zinc dans les extraits de sol à l'eau régale - Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme et atomisation électrothermique (mai 1998).

R / NF X 31-120 : Qualité des sols - Détermination du cuivre, manganèse et du zinc - Extraction par l'acétate d'ammonium en présence d'EDTA (novembre 1992).

S / NF X31-121 : Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination du cuivre, du manganèse, du zinc et du fer - Extraction en présence de DTPA (mai 1993).

6.3.3 Tableau de synthèse

	Air	Eaux	Sols
Prélèvement et pré-traitement	A, B, C, M	D,	J
Extraction	A, B, M	E, G	K, L, O, P, R, S
Dosage	A, B, C, M, N	F, G, H, I	Q, R, S

7. BIBLIOGRAPHIE

ADEME (1995) - Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, ADEME-INRA.

Adriano D.C. (1986) - Zinc. Trace elements in the terrestrial environment, pp. 46-72

Aery N.C. and Jagetiya B.L. (1997) - Relative toxicity of cadmium, lead, and zinc on barley. *Commun Soil Sci Plant Anal*, **28**, 949-960.

Agren M.S., Krusell M. and Franzen L. (1991) - Release and absorption of zinc from zinc oxide and zinc sulfate in open wounds. *Acta Derm Venereol*, **71**, 4, 330-333.

Alexander J., Aaseth J. and Refsvik T. (1981) - Excretion of zinc in rat bile - a role of glutathione. *Acta Pharmacol Toxicol*, **49**, 3, 190-194.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Al-Khafaji A.A. and Tabatabai M.A. (1979) - Effects of trace elements on arylsulphatase activity in soils. *Soil Sci*, **127**, 129-133.

Allen J.G., Masters H.G., Peet R.L., Mullins K.R., Lewis R.D., Skirrow S.Z. and Fry J. (1983) - Zinc toxicity in ruminants. *J Comp Pathol*, **93**, 3, 363-377.

Alloway B. (1995) - Zinc. Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional, UK, pp. 284-305

Amdur M.O., McCarthy J.F. and Gill M.W. (1982) - Respiratory response of guinea pigs to zinc oxide fume. *Am Ind Hyg Assoc J*, **43**, 12, 887-889.

ATSDR (1994) - Toxicological profiles Zinc. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia, USA. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

ATSDR (1994) - Minimal Risk Levels (MRLs) for zinc. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

Aughey E., Grant L., Furman B.L. and Dryden W.F. (1977) - The effects of oral zinc supplementation in the mouse. *J Comp Pathol*, **87**, 1, 1-14.

Baars A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., Hesse J.M., van Apeldoorn M.E., Meijerink M.C.M., Verdam L. and Zeilmaker M.J. (2001) - Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels RIVM, Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu. Report 711 701 025.

Baes C. and Sharp R. (1983) - A proposal for estimation of soil leaching and leaching constants for use in assessment models. *J Environ Qual*, **12**, 1, 17-28.

Bai K.M., Krishnakumari M.K., Ramesh H.P., Shivanandappa T. and Majunder S.K. (1980) - Short term toxicity study of zinc phosphide in albinos rats. *Indian J Exper Biol*, **18**, 854-857.

Batchelor R.P., Fehnel J.W. and Thomson R.M. (1926) - A clinical and laboratory investigation of the effect of metallic zinc, of zinc oxide, and zinc sulphide upon the health of workmen. *J Ind Hyg*, **8**, 322-363.

Beer W.H., Johnson R.F., Guentzel M.N., Lozano J., Henderson G.I. and Schenker S. (1992) - Human placental transfer of zinc: normal characteristics and role of ethanol. *Alcohol Clin Exp Res*, **16**, 1, 98-105.

Belanger S.E. and Cherry D.S. (1990) - Interacting effects of pH acclimation, pH, and heavy metals on acute and chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera). *J Crustacean Biol*, **10**, 225-235.

Bengtsson B.-E. (1974) - Effect of zinc on growth of the minnow *Phoxinus phoxinus*. *OIKOS*, **25**, 370-373.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Benoit D.A. and Holcombe G.W. (1978) - Toxic effects of zinc on fathead minnows *Pimephales promelas* in soft water. *J Fish Biol*, **13**, 701-708.

Bentley P.J. and Grubb B.R. (1991) - Experimental dietary hyperzincemia tissue disposition of excess zinc in rabbits. *Trace Elem Med*, **8**, 12, 202-207.

BIBRA (1989) - Toxicity Profile on zinc stearate. Centro di analisi & ricerca biologiche. TNO BIBRA International Ltd. <http://www.bibra.co.uk>.

Biesinger K.E. and Christensen G.M. (1972) - Effects of various metals on the survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*. *J Fish Res Board Can*, **29**, 1691-1700.

Biesinger K.E., Christensen G.M. and Fiantdt J.F. (1986) - Effects of metal salt mixtures on *Daphnia magna* reproduction. *Ecotoxicol Environ Saf*, **11**, 9-14.

Bleavins M.R., Aulerich R.J., Hochstein J.R., Hornshaw T.C. and Napolitano A.C. (1983) - Effects of excessive dietary zinc on the intra-uterine and postnatal development of mink. *J Nutr*, **113**, 11, 2360-2367.

Boawn L.C. and Rasmussen P.E. (1971) - Crop response to excessive zinc fertilization of alkaline soil. *Agron J*, **63**, 874-876.

Bockting G.J.M., Van de Plassche E.J., Struijs J. and Canton J.H. (1992) - Soil-water partition coefficients for some trace metals. RIVM. n°679101 003.

Bollag J.-M. and Barabasz W. (1979) - Effects of heavy metals on the denitrification process in soil. *J Environ Qual*, **8**, 196-201.

Borgmann U. et al., (1993) - Accumulation, regulation and toxicity of copper, zinc, lead and mercury in *Hyalella azteca*. *Hydrobiologia*, **259**, 79-89.

Borgmann U. and Norwood W.P. (1997) - Toxicity and accumulation of zinc and copper in *Hyalella azteca* exposed to metal-spiked sediments. *Can J Fish Aquat Sci*, **54**, 1046-1054.

Broun E.R., Greist A., Tricot G. and Hoffman R. (1990) - Excessive zinc ingestion. A reversible cause of sideroblastic anemia and bone marrow depression [see comments]. *J Am Med Assoc*, **264**, 11, 1441-1443.

Buchter B., Davidoff B., Amacher M., Hinz C., Iskandar K. and Selim H. (1989) - Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. *Soil Sci*, **148**, 5, 370-379.

Cairns M.A. and Garton R.R. (1982) - Use of Fish Ventilation Frequency of Estimate Chronically Safe Toxicant Concentrations. *Trans Am Fish Soc*, **111**, 70-77.

Callender G.R. and Gentzkow C.J. (1937) - Acute poisoning by the zinc and antimony content of limeade prepared in a galvanized iron can. *Military Surgeon*, **80**, 67-71.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

CCE (1993) - Reports of the Scientific Committee for Food. Zinc. Nutrient and energy intakes for the European Community, thirty-first series opinion expressed on 11-12-1992, Directorate-General Industry. Brussels, Belgium. Chap 26.

CE (1994) - Scientific committee on food, zinc. In food and energy intakes for the European Union. European Commission, Dir. General Industry. Brussels, Belgium. Report n°31, advice 11, 12.1992.

CE (1998) - Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 Communauté Européenne. Bruxelles, Belgique.

CE (1999) - Risk assessment for zinc chloride. Part 2: Human health. European Commission. Brussels, Belgium.

CE (1999) - Risk assessment for zinc distearate. Part 2: Human health. European Commission. Brussels, Belgium.

CE (1999) - Risk assessment for zinc metal. Part 2: Human health. European Commission. Brussels, Belgium.

CE (1999) - Risk assessment for zinc oxide. Part 2: Human health. European Commission. Brussels, Belgium.

CE (1999) - Risk assessment for zinc phosphate. Part 2: Human health. European Commission. Brussels, Belgium.

CE (1999) - Risk assessment for zinc sulphate. Part 2: Human health. European Commission. Brussels, Belgium.

Chandra R.K. (1984) - Excessive intake of zinc impairs immune responses. *J Am Med Assoc*, **252**, 11, 1443-1446.

Chang F.-H. and Broadbent F.E. (1981) - Influence of trace metals on carbon dioxide evolution from a Yolo soil. *Soil Sci*, **132**, 416-421.

Chang F.-H. and Broadbent F.E. (1982) - Influence of trace metals on some soil nitrogen transformations. *J Environ Qual*, **11**, 1-4.

Chapman G.A., Ota S. and Recht F. (1980) - Effects of Water Hardness on the Toxicity of Metals to *Daphnia Magna*. US EPA. Corvallis, OR, 17pp.

Cobb G., Sands K., Waters M., Wixson B. and Dorward-King E. (2000) - Accumulation of heavy metals grown in mine wates. *Environ Toxicol Chem*, **19**, 3, 600-607.

Cooke J.A., Andrews S.M. and Johnson M.S. (1990) - The accumulation of lead, zinc, cadmium and fluoride in the wood mouse (*Apodemus sylvaticus* L.). *Water Air Soil Pollut*, **51**, 1-2, 55-64.

Cornfield A.H. (1977) - Effects of addition of 12 metals on carbon dioxide release during incubation of an acid sandy soil. *Geoderma*, **19**, 199-203.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Cousins R.J. (1985) - Absorption, transport, and hepatic metabolism of copper and zinc: special reference to metallothionein and ceruloplasmin. *Physiol Rev*, **65**, 2, 238-309.

Cox D.H., Schlicker S.A. and Chu R.C. (1969) - Excess dietary zinc for the maternal rat, and zinc, iron, copper, calcium, and magnesium content and enzyme activity in maternal and fetal tissues. *J Nutr*, **98**, 4, 459-466.

Dang Y.P., Chhabra R. and Verma K.S. (1990) - Effect of Cd, Ni, Pb, and Zn on growth and chemical composition of onion and fenugreek. *Commun Soil Sci Plant Anal*, **21**, 717-735.

Dave G., Damgaard B. and Grande M. (1987) - Ring test of an embryo-larval toxicity test with zebrafish (*Brachydanio rerio*) using chromium and zinc as toxicants. *Environ Toxicol Chem*, **6**, 61-77.

Davies B. and Roberts L. (1975) - Heavy metals in soil and radish in a mineralised limestone area of Wales, Great Britain. *Sci Total Environ*, **4**, 249-261.

Davies B. and White H. (1981) - Trace elements in vegetables grown on soils contaminated by base metal mining. *J Plant Nutr*, **3**, (1-4), 387-396.

De Haan S., Rethfeld H. and Driel Y. (1985) - Acceptable levels of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils, depending on their clay and humus content and cation-exchange capacity. Institut voor Bodemvruchtbaarheid Agricultural Centre. Münster. 9-85.

Deknudt G. and Gerber G.B. (1979) - Chromosomal aberrations in bone-marrow cells of mice given a normal or a calcium-deficient diet supplemented with various heavy metals. *Mutat Res*, **68**, 2, 163-168.

Doelman P. and Haanstra L. (1984) - Short-term and long-term effects of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc on soil microbial respiration in relation to abiotic soil factors. *Plant and Soil*, **79**, 317-327.

Doelman P. and Haanstra L. (1986) - Short- and long-term effects of heavy metals on urease activity in soils. *Biol Fertil Soils*, **2**, 213-218.

Doelman P. and Haanstra L. (1989) - Short- and long term effects of heavy metals on phosphatase activity in soil: an ecological dose-response model approach. *Biol Fertil Soils*, **8**, 235-241.

Dorgelo J., Meester H. and V. Velzen C. (1995) - Effects of diet and heavy metals on growth rate and fertility in the deposit-feeding snail *Potamopyrgus jenkinsi* (Smith) (*Gastropoda: Hydrobiidae*). *Hydrobiologia*, **316**, 199-210.

Drinker K. and Drinker P. (1928) - Metal fume fever: V Results of the inhalation by animals of zinc and magnesium oxide fumes. *J Ind Hyg*, **9**, 98-105.

Drinker P., Thomson R.M. and Finn J.L. (1927b) - Metal fume fever: IV Threshold doses of zinc oxide preventive measures, and the chronic effects of repeated exposures. *J Ind Hyg*, **9**, 331-345.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Enserink E.L., Maas-Diepeveen J.L. and Van Leeuwen C.J. (1991) - Combined effects of metals; an ecotoxicological evaluation. *Water Res*, **25**, 679-687.

Evans E.H. (1945) - Casualties following exposure to zinc chloride smoke. *Lancet*, **249**, 368-370.

Evenson D.P., Emerick R.J., Jost L.K., Kayongo-Male H. and Stewart S.R. (1993) - Zinc-silicon interactions influencing sperm chromatin integrity and testicular cell development in the rat as measured by flow cytometry. *J Anim Sci*, **71**, 4, 955-962.

Farrar and Bridges (2000) - Cité dans document CE (2001).

Forssen A. (1972) - Inorganic elements in the human body. I. Occurrence of Ba, Br, Ca, Cd, Cs, Cu, K, Mn, Ni, Sn, Sr, Y and Zn in the human body. *Ann Med Exp Biol Fenn*, **50**, 3, 99-162.

Galvez-Morros M., Garcia-Martinez O., Wright A.J. and Southon S. (1992) - Bioavailability in the rat of zinc and iron from the basic salts $Zn_5(OH) \cdot Cl_2 \cdot H_2O$, $Fe(OH)SO_4$, and $Fe_4(OH) \cdot NO_{3.2}H_2O$. *Food Chem*, **43**, 5, 377-381.

Gordon E.F., Gordon R.C. and Passal D.B. (1981) - Zinc metabolism: basic, clinical, and behavioral aspects. *J Pediatr*, **99**, 3, 341-349.

Gordon T., Chen L.C., Fine J.M., Schlesinger R.B., Su W.Y., Kimmel T.A. and Amdur M.O. (1992) - Pulmonary effects of inhaled zinc oxide in human subjects, guinea pigs, rats, and rabbits. *Am Ind Hyg Assoc J*, **53**, 8, 503-509.

Greger J.L. and Sickles V.S. (1979) - Saliva zinc levels: potential indicators of zinc status. *Am J Clin Nutr*, **32**, 9, 1859-1866.

Guide de la chimie (1999) - Zinc. Paris, CHIMEDIT

Gyorffy E.J. and Chan H. (1992) - Copper deficiency and microcytic anemia resulting from prolonged ingestion of over-the-counter zinc. *Am J Gastroenterol*, **87**, 8, 1054-1055.

Haanstra L. and Doelman P. (1984) - Glutamic acid decomposition as a sensitive measure of heavy metal pollution in soil. *Soil Biol Biochem*, **16**, 595-600.

Haanstra L. and Doelman P. (1991) - An ecological dose-response model approach to short- and long-term effects of heavy metals on arylsulphatase activity in soils. *Biol Fertil Soils*, **11**, 18-23.

Hale W.E., May F.E., Thomas R.G., Moore M.T. and Stewart R.B. (1988) - Effect of zinc supplementation on the development of cardiovascular disease in the elderly. *J Nutr Elder*, **8**, 2, 49-57.

Hallmans G. and Liden S. (1979) - Penetration of ^{65}Zn through the skin of rats. *Acta Derm Venereol*, **59**, 2, 105-112.

Halvorsen A. and Lindsay W. (1977) - The critical Zn^{2+} concentration for corn and the nonabsorption of chelated zinc. *J Sci Soc Am*, **41**, 531.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Hamdi E.A. (1969) - Chronic exposure to zinc of furnace operators in a brass foundry. *Br J Ind Med*, **26**, 2, 126-134.

Health Council of the Netherlands (1998) - Commissie Risico evaluatie stoffen. Zink. Gezondheidsraad, report 1997/34. Rijswijk, the Netherlands.

Hemida S.K., Omar S.A. and Abdel-Mallek A.Y. (1997) - Microbial populations and enzyme activity in soil treated with heavy metals. *Water Air Soil Pollut*, **95**, 13-22.

Henkin R.I. (1974) - Metal-albumin-amino acid interactions: chemical and physiological interrelationships. *Adv Exp Med Biol*, **48**, 0, 299-328.

Henry C. and Harrison R. (1992) - Biogeochemistry of trace Metals, Adriano D.C. Lewis Publishers, chapter 7

Heydon J.L. and Kagan A.N. (1990) - Metal fume fever [letter]. *N Z Med J*, **103**, 883, 52.

Hjortso E., Qvist J., Bud M.I., Thomsen J.L., Andersen J.B., Wiberg-Jorgensen F., Jensen N.K., Jones R., Reid L.M. and Zapol W.M. (1988) - ARDS after accidental inhalation of zinc chloride smoke. *Intensive Care Med*, **14**, 1, 17-24.

Hoffman H.N.d., Phyliky R.L. and Fleming C.R. (1988) - Zinc-induced copper deficiency. *Gastroenterology*, **94**, 2, 508-512.

Holcombe G.W., Benoit D.A. and Leonard E.N. (1979) - Long-term effects of zinc exposures on brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *Trans Am Fish Soc*, **108**, 76-87.

Hooftman and Henzen (1996) - Cité dans document CE (2001).

Hopkins R. and Kain J.M. (1971) - The effect of marine pollutants on *Laminaria hyperborica*. *Mar Pollut Bull*, **2**, 75-77.

Howard J.W. and Hanzal R.F. (1955) - Chronic toxicity for rats by food treated with hydrogen cyanide. *Agric Food Chem*, **3**, 325-329.

HSDB (2000) - Zinc. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

Hunt J.R., Lykken G.I. and Mullen N.K. (1991) - Moderate and high amounts of protein from casein enhance human absorption of zinc from whole wheat or white rolls. *Nutr Res*, **11**, 5, 413-418.

INRS (1992) - Fiche toxicologique 75 - Zinc et composés. Institut National de Recherche et de sécurité. <http://www.inrs.fr>

IUCLID (1996) - International Uniform Chemical Information Database. European Commission ISPRA. CD.

IUCLID (2000) - International Uniform Chemical Information Database. European Commission ISPRA. CD.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Jansen R.A.G., Van Leeuwen H.P., Cleven R.F.M.J. and Van den Hoop M.A.G.T. (1998) - Speciation and lability of zinc(II) in river waters. *Environ Sci Technol*, **32**, 3882-3388.

JOCE (2004) - Commission Directive 2004/73/EC, 29th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

Johnson P.E., Hunt J.R. and Ralston N.V. (1988) - The effect of past and current dietary Zn intake on Zn absorption and endogenous excretion in the rat. *J Nutr*, **118**, 10, 1205-1209.

Juma N.G. and Tabatabai M.A. (1977) - Effects of trace elements on phosphatase activity in soils. *Soil Sci Soc Am J*, **41**, 343-346.

Kabata-Pendias A. and Pendias H. (1992) - Trace elements in soils and plants, Zinc. Boca Raton, CRC Press, pp. 120-131, 2nd Ed.

Kalyanaraman S.B. and Sivagurunathan P. (1993) - Effect of cadmium, copper, and zinc on the growth of blackgram. *J Plant Nutr*, **16**, 10, 2029-2042.

Kazacos E.A. and Van Vleet J.F. (1989) - Sequential ultrastructural changes of the pancreas in zinc toxicosis in ducklings. *Am J Pathol*, **134**, 3, 581-595.

Khalil M.A., Abdel-Lateif H.M., Bayoumi B.M., Van Straalen N. and Van Gestel C.A.M. (1996) - Effects of metals and metal mixtures on survival and cocoon production of the earthworm *Aporrectodea caliginosa*. *Pedobiologia*, **40**, 548-556.

Kinnamon K.E. (1963) - Some independent and combined effects of copper, molybdenum, and zinc on the placental transfer of zinc-65 in the rat. *J Nutr*, **81**, 312-320.

Kirk-Othmer (1984) - Encyclopedia of Chemical Technology. New-York, John Wiley and Sons. 3rd, vol 24, pp. 807-863.

Kossakowski S. and Grosicki A. (1983) - Effect of mercuric chloride upon zinc distribution in the rat. *Bull Vet Inst Pulawy*, **26**, 67-76.

Kraak M.H.S., Wink Y.A. and Stuijzand S.C. (1994) - Chronic ecotoxicity of Zn and Pb to the zebra mussel *Dreissena polymorpha*. *Aquat Toxicol*, **30**, 77-89.

Kumar S. (1976) - Effect of zinc supplementation on rats during pregnancy. *Nutr Rep Int*, **13**, 33-36.

Kynast G. and Saling E. (1986) - Effect of oral zinc application during pregnancy. *Gynecol Obstet Invest*, **21**, 3, 117-123.

Lam H.F., Peisch R. and Amdur M.O. (1982) - Changes in lung volumes and diffusing capacity in guinea pigs exposed to a combination of sulfur dioxide and submicron zinc oxide mixed in a humidified furnace. *Toxicol Appl Pharmacol*, **66**, 3, 427-433.

Lansdown A.B. (1991) - Interspecies variations in response to topical application of selected zinc compounds. *Food Chem Toxicol*, **29**, 1, 57-64.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Leonard A., Gerber G.B. and Leonard F. (1986) - Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of zinc. *Mutat Res*, **168**, 3, 343-353.

Les A. and Walker R.W. (1984) - Toxicity and binding of copper, zinc, and cadmium by the blue-green alga, *Chroococcus parisi*. *Water Air Soil Pollut*, **23**, 129-139.

Liang C.N. and Tabatabai M.A. (1977) - Effects of trace elements on nitrogen mineralisation in soils. *Environ Pollut*, **12**, 141-147.

Liang C.N. and Tabatabai M.A. (1978) - Effects of trace elements on nitrification in soils. *J Environ Qual*, **7**, 291-293.

Liber K., Call D.J., Markee T.P., Schmude M.D., Balcer F.W., Whiteman F.W. and Ankley G.T. (1996) - Effect of acid-volatile sulfide on zinc bioavailability and toxicity to benthic macroinvertebrates: a spiked-sediment field experiment. *Environ Toxicol Chem*, **15**, 2113-2125.

Lide D.R. (1997) - Handbook of Chemistry and Physics. New York, CRC Press. 78th. Ed.

Lighthart B., Baham J. and Volk V.V. (1983) - Microbial respiration and chemical speciation in metal-amended soils. *J Environ Qual*, **12**, 543-548.

Llobet J.M., Domingo J.L., Colomina M.T., Mayayo E. and Corbella J. (1988) - Subchronic oral toxicity of zinc in rats. *Bull Environ Contam Toxicol*, **41**, 1, 36-43.

Logue J.N., Koontz M.D. and Hattwick M.A. (1982) - A historical prospective mortality study of workers in copper and zinc refineries. *J Occup Med*, **24**, 5, 398-408.

Lu J.X., Combs G.F., Jr. and Fleet J.C. (1990) - Time-course studies of pancreatic exocrine damage induced by excess dietary zinc in the chick. *J Nutr*, **120**, 4, 389-397.

Luo Y. and Rimmer D. (1995) - Zinc-copper interaction affecting plant growth on a metal-contaminated soil. *Environ Pollut*, **88**, 79-83.

Lyman J., Reehl F. and Rosenblatt D. (1990) - Zinc. Handbook of chemical property estimation methods, Mc Graw Hill

MacLean A.J. (1974) - Effects of soil properties and amendments on the availability of zinc in soils. *Can J Soil Sci*, **54**, 369-378.

Mahomed K., James D.K., Golding J. and McCabe R. (1989) - Zinc supplementation during pregnancy: a double blind randomised controlled trial. *Br Med J*, **299**, 6703, 826-830.

Maita K., Hirano M. and Mitsumori K. (1981) - Subacute toxicity studies with zinc sulfate in mice and rats. *J Pest Sci*, **6**, 327-336.

Maliszewska W., Dec S., Wierzbicka H. and Wozniakowska A. (1985) - The influence of various heavy metal compounds on the development and activity of soil micro-organisms. *Environ Pollut*, **37**, 195-215.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Marquart H., Smid T., Heederik D. and Visschers M. (1989) - Lung function of welders of zinc-coated mild steel: cross-sectional analysis and changes over five consecutive work shifts. *Am J Ind Med*, **16**, 3, 289-296.

Marrs T.C., Colgrave H.F., Edginton J.A., Brown R.F. and Cross N.L. (1988) - The repeated dose toxicity of a zinc oxide/hexachloroethane smoke. *Arch Toxicol*, **62**, 2-3, 123-

Masters J.A., Lewis M.A., Davidson D.H. and Bruce R.D. (1990) - Validation of a four-day *Ceriodaphnia* toxicity test and statistical considerations in data analysis. *Environ Toxicol Chem*, **8**, 103-112.

McCord C.P., Friedlander A. and Brown W.E. (1926) - An occupational disease among zinc workers. *Arch Intern Med*, **37**, 641-659.

Merck (1996) - The Merck Index- An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Ralway, N.J., USA, Merck and co., p 1732 n°10255, 12th Ed.

Meurs K.M., Breitschwerdt E.B., Baty C.J. and Young M.A. (1991) - Postsurgical mortality secondary to zinc toxicity in dogs. *Vet Hum Toxicol*, **33**, 6, 579-583.

Milliken J.A., Waugh D. and Kadish M.E. (1963) - Acute interstitial pulmonary fibrosis caused by a smoke bomb. *Can Med Assoc J*, **88**, 36-39.

Mohanty (1989) - Cité dans document CE (2001).

Moore R. (1978) - Bleeding gastric erosion after oral zinc sulphate. *Br Med J*, **1**, 6115, 754.

Mortvedt J.J. and Giordano P.M. (1975) - Response of corn to zinc and chromium in municipal wastes applied to soil. *J Environ Qual*, **4**, 170-174.

Mueller E.J. and Seger D.L. (1985) - Metal fume fever--a review. *J Emerg Med*, **2**, 4, 271-274.

Mulhern S.A., Stroube W.B. and Jacobs R.M. (1986) - Alopecia induced in young mice by exposure to excess dietary zinc. *Experientia*, **42**, 5, 551-553.

Münzinger A. and Monicelli F. (1991) - A comparison of the sensitivity of three *Daphnia magna* species populations under chronic heavy metal stress. *Ecotoxicol Environ Saf*, **22**, 24-31.

Murphy J.V. (1970) - Intoxication following ingestion of elemental zinc. *J Am Med Assoc*, **212**, 12, 2119-2120.

NAS/NRC (1989) - Recommended dietary allowances, National Academy of Science/National Research Council, Washington.

Necker U. and Kunze C. (1986) - Stickstoffmineralisation durch Pilze und Bakterien in schwermetallbelastetem Boden in Brutversuch. *Ange Botanik*, **60**, 81-93.

Neuberger J.S. and Hollowell J.G. (1982) - Lung cancer excess in an abandoned lead-zinc mining and smelting area. *Sci Total Environ*, **25**, 3, 287-294.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

NIOSH (1975) - Education and welfare: criteria for a recommended standard occupational exposure to zinc oxide. <http://www.cdc.gov/niosh/homepage.html>.

Notenboom and Posthuma (1994) - Cité dans document CE (2001).

Notenboom and Posthuma (1995) - Cité dans document CE (2001).

Notenboom and Posthuma (1996) - Cité dans document CE (2001).

Ohya H., Komai Y. and Yamaguchi M. (1985) - Zinc effects on soil microflora and glucose metabolites in soil amended with ¹⁴C-glucose. *Biol Fertil Soils*, **1**, 117-122.

OMS (2000) - Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Copenhagen. 2nd Ed.

OMS (2004) - Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva. 3rd Ed.

Pal N. and Pal B. (1987) - Zinc feeding and conception in the rats. *Int J Vitam Nutr Res*, **57**, 4, 437-440.

Patterson W.P., Winkelmann M. and Perry M.C. (1985) - Zinc-induced copper deficiency: megamineral sideroblastic anemia. *Ann Intern Med*, **103**, 3, 385-386.

Paulauskis J.D. and Winner R.W. (1988) - Effects of water hardness and humic acid on zinc toxicity to *Daphnia magna* Straus. *Aquat Toxicol*, **12**, 273-290.

Pennington J.A., Young B.E., Wilson D.B., Johnson R.D. and Vanderveen J.E. (1986) - Mineral content of foods and total diets: the Selected Minerals in Foods Survey, 1982 to 1984. *J Am Diet Assoc*, **86**, 7, 876-891.

Philbrick D.J., Hopkins J.B., Hill D.C., Alexander J.C. and Thomson R.G. (1979) - Effects of prolonged cyanide and thiocyanate feeding in rats. *J Toxicol Environ Health*, **5**, 4, 579-592.

Porter K.G., McMaster D., Elmes M.E. and Love A.H. (1977) - Anaemia and low serum-copper during zinc therapy [letter]. *Lancet*, **2**, 8041, 774.

Prager J.C. (1995) - Environmental contaminant Reference Databook, Van Nostrand Reinhold, vol 1, pp. 370-373

Premi P.R. and Cornfield A.H. (1969) - Effects of addition of copper, manganese, zinc and chromium compounds on ammonification and nitrification during incubation of soil. *Plant Soil*, **31**, 345-352.

Richards R.J., Atkins J., Marrs T.C., Brown R.F. and Masek L. (1989) - The biochemical and pathological changes produced by the intratracheal instillation of certain components of zinc-hexachloroethane smoke. *Toxicology*, **54**, 1, 79-88.

Rivlin R.S. (1983) - Misuse of hair analysis for nutritional assessment. *Am J Med*, **75**, 3, 489-493.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Robinson F.R., Fulton R.M. and Martinez M. (1991) - Zinc toxicosis in dogs. *Canine Practice*, **16**, 3, 27-31.

Rogers J.E. and Li S.W. (1985) - Effect of metals and other inorganic ions on soil microbial activity: soil dehydrogenase assay as a simple toxicity test. *Bull Environ Contam Toxicol*, **34**, 858-865.

Rossowska M.J. and Nakamoto T. (1992) - Caffeine decreases zinc and metallothionein levels in heart of newborn and adult rats. *Pediatr Res*, **32**, 3, 330-332.

Samman S. and Roberts D.C. (1987) - The effect of zinc supplements on plasma zinc and copper levels and the reported symptoms in healthy volunteers. *Med J Aust*, **146**, 5, 246-249.

Sandifer R.D. and Hopkin S.P. (1996) - Effects of pH on the toxicity of cadmium, copper, lead and zinc to *folsomia candida* Willem, 1902 (*Collembola*) in a standard laboratory test system. *Chemosphere*, **33**, 2475-2485.

Sandifer R.D. and Hopkin S.P. (1997) - Effects of temperature on the relative toxicities of Cd, Cu, Pb, and Zn to *Folsomia candida* (*Collembola*). *Ecotoxicol Environ Saf*, **37**, 125-130.

Saviozzi A., Levi-Minzi R., Cardelli R. and Riffaldi R. (1995) - The influence of heavy metals on carbon dioxide evolution from a Typic Xerochrept soil. *Water Air Soil Pollut*, **93**, 409-417.

Schiffer R.B., Sunderman F.W., Jr., Baggs R.B. and Moynihan J.A. (1991) - The effects of exposure to dietary nickel and zinc upon humoral and cellular immunity in SJL mice. *J Neuroimmunol*, **34**, 2-3, 229-239.

Schlicker S.A. and Cox D.H. (1968) - Maternal dietary zinc, and development and zinc, iron, and copper content of the rat fetus. *J Nutr*, **95**, 2, 287-294.

Schroeder H.A., Nason A.P., Tipton I.H. and Balassa J.J. (1967) - Essential trace metals in man: zinc. Relation to environmental cadmium. *J Chronic Dis*, **20**, 4, 179-210.

Seal C.J. and Heaton F.W. (1983) - Chemical factors affecting the intestinal absorption of zinc *in vitro* and *in vivo*. *Br J Nutr*, **50**, 2, 317-324.

Sibley P.K., Ankley G.T., Cotter A.M. and Leonard E.N. (1996) - Predicting chronic toxicity of sediments spiked with zinc: an evaluation of the acid-volatile sulfide model using a life-cycle test with the midge *Chironomus tentans*. *Environ Toxicol Chem*, **15**, 2102-2112.

Simmer K., Lort-Phillips L., James C. and Thompson R.P. (1991) - A double-blind trial of zinc supplementation in pregnancy. *Eur J Clin Nutr*, **45**, 3, 139-144.

Sinley J.R., Goett J.P. and Davies P.H. (1974) - The effect of zinc on rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in hard and soft water. *Bull Environ Contam Toxicol*, **12**, 193-201.

Smit C.E. and Van Gestel C.A.M. (1998) - Effects of soil type, prepercolation, and ageing on bioaccumulation and toxicity of zinc for the springtail *Folsomia candida*. *Environ Toxicol Chem*, **17**, 1132-1141.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Smith S.E. and Larson E.J. (1946) - Zinc toxicity in rats : Antagonistic effects of copper and liver. *J Biol Chem*, **163**, 29-38.

Skog E. and Wahlberg J.E. (1964) - A comparative investigation of the percutaneous absorption of metal compounds in the guinea pig by means of the radioactive isotopes : ^{51}Cr , ^{58}Co , ^{65}Zn , ^{110}mAg , ^{115}mCd , ^{203}Hg . *J Invest Dermatol*, **43**, 187-182.

Spehar R.L. (1976) - Cadmium and Zinc toxicity to flagfish, *Jordanella floridae*. *J Fish Res Board Can*, **33**, 1939-1945.

Spencer H., Osis D. and Kramer L. (1976) - Intake, excretion, and retention of zinc in man. New York, Prasad AS, vol 1.

Spurgeon D.J., Hopkin S.P. and Jones D.T. (1994) - Effects of cadmium, copper, lead, and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): Assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. *Environ Pollut*, **84**, 123-130.

Spurgeon D.J. and Hopkin S.P. (1995) - Extrapolation of the laboratory-based OECD earthworm toxicity test to metal-contaminated field sites. *Ecotoxicology*, **4**, 190-205.

Spurgeon D.J. and Hopkin S.P. (1996) - Effects of variations of the organic matter content and pH of soils on the availability and toxicity of zinc to earthworm *Eisenia fetida*. *Pedobiologia*, **40**, 80-96.

Spurgeon D.J., Tomlin M.A. and Hopkin S.P. (1997) - Influence of temperature on the toxicity of zinc to the earthworm *Eisenia fetida*. *Bull Environ contam Toxicol*, **58**, 283-290.

Stadelmann F.X. and Santschi-Fuhrmann E. (1987) - Beitrag zur Abstuetzung von Schwermetall-Richtwerten im boden mit Hilfe von Bodenatmungsmessungen. (Contribution to the determination of heavy metal guidelines with the use of soil respiration determinations). FAC. Liebefeld, Switzerland.

Stott D.E., Dick W.A. and Tabatabai M.A. (1985) - Inhibition of pyrophosphatase activity in soils by trace elements. *Soil Sci*, **139**, 112-117.

Straube E.F., Schuster N.H. and Sinclair A.J. (1980) - Zinc toxicity in the ferret. *J Comp Pathol*, **90**, 3, 355-361.

Sutton W.R. and Nelson V.E. (1937) - Studies on zinc. *Proc Soc Exp Biol Med*, **36**, 211-213.

Svenson A. (1986) - Effects of copper, zinc, and cadmium ions on the production of phosphate from phytic acid by the phytase system in spruce forest soil. *Plant Soil*, **94**, 227-234.

Tabatabai M.A. (1977) - Effects of trace elements on urease activity in soils. *Soil Biol Biochem*, **9**, 9-13.

Uriu-Hare J.Y., Stern J.S. and Keen C.L. (1989) - Influence of maternal dietary Zn intake on expression of diabetes-induced teratogenicity in rats. *Diabetes*, **38**, 10, 1282-1290.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

US EPA (IRIS) (1990) - Zinc phosphide - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD). <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US EPA (IRIS) (1991) Zinc Carcinogenicity Assessment for lifetime exposure. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US EPA (1992) - Dermal exposure assessment : principles and applications - EPA/600/8-91/011B. US Environmental Protection Agency. EPA/600/8-91/011B.

US EPA (IRIS) (1992) - Zinc - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD). <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US EPA (IRIS) (1996) - Zinc cyanide - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD). <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US EPA (1996) - Soil Screening Guidance: technical background document. US Environmental Protection Agency. Washington. 9355.4-17A.n DC: Office of Emergency and Remedial Response.

Van Beelen, Fleuren-Kemila A.K. and Van Mil C.H.A. (1994) - Stimulatory and toxic effects of acid, pentachlorophenol or zinc on the mineralization of acetate in acid or calcareous soils and subsoils. *J Environ Sci Health*, **A29**, 1391-1408.

Van Beelen and Notenboom (1996) - Cité dans document CE (2001).

Van de Vyver (2001) - Cité dans document CE (2001).

Van der Geest H.G. et al., (2001) - Effect of zinc on the larvae of the mayfly (*Ephoron virgo*) judging additivity at different effect levels. Department of Aquatic Ecology and Ecotoxicology, Institute for Biodiversity and Ecotystem Dynamics, University of Amsterdam. Final report, April 2001.

Van der Hoeven and Henzen (1994a) - Cité dans document CE (2001).

Van der Hoeven and Henzen (1994b) - Cité dans document CE (2001).

Van Gestel C.A.M., Dirven-van Breemen E.M. and Baerselman R. (1993) - Accumulation and elimination of cadmium, chromium and zinc and effects on growth and reproduction in *Eisenia andrei* (*Oligochaeta*, *Annelida*). *Sci Total Environ*, **Suppl.I**, 585-597.

Van Gestel C.A.M. and Hensbergen P.J. (1997) - Interaction of Cd and Zn toxicity for *Folsomia candida* Willem (*Collembola: Isotomidae*) in relation to bioavailability in soil. *Environ Toxicol Chem*, **16**, 1177-1186.

Van Ginneken I. (1994) - The Acute Toxicity of Zinc Powder in the Zebrafish (*Brachydanio rerio*). Jansssen Pharmaceutica N.V. Beerse, Belgium. AFBr/0024.

Van Woensel M. (1994) - The Effect of Zinc Powder on the Growth of the Unicellular Green Alga *Selenastrum capricornutum*. Jansssen Pharmaceutica N.V. Beerse, Belgium. AASc/0021.

ZINC ET SES DÉRIVÉS

Walsh C.T., Sandstead H.H., Prasad A.S., Newberne P.M. and Fraker P.J. (1994) - Zinc: health effects and research priorities for the 1990s. *Environ Health Perspect*, **102**, Suppl 2, 5-46.

Walters M. and Roe F. (1965) - A study of the effect of zinc and tin administered orally to mice over a prolonged period, *Fd. Cosmet Toxicol*, **3**, 271-276.

Wastney M.E., Aamodt R.L., Rumble W.F. and Henkin R.I. (1986) - Kinetic analysis of zinc metabolism and its regulation in normal humans. *Am J Physiol*, **251**, 2 Pt 2, R398-408.

Weiss G. (1986) - Hazardous Chemicals Data Book. Park Ridge New Jersey, Noyes Data Corporation. 2nd Ed.

Whitton B.A. (1967) - Studies on the growth of riverain *Cladophora* in culture. *Arch Microbiol*, **58**, 21-29.

Wilson D.O. (1977) - Nitrification in three soils amended with zinc sulfate. *Soil Biol Biochem*, **9**, 277-280.

Xian X. (1989) - Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil*, **113**, 257-264.

Yadrick M.K., Kenney M.A. and Winterfeldt E.A. (1989) - Iron, copper, and zinc status: response to supplementation with zinc or zinc and iron in adult females. *Am J Clin Nutr*, **49**, 1, 145-150.