

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Dernière mise à jour : 25/04/2007

RESPONSABLE DU PROGRAMME

M. BISSON : michele.bisson@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - V. BONNOMET - V. MIGNE-FOUILLEN - B. JOLIBOIS - G. GAY
J.P. LEFÈVRE - K. TACK.

DOCUMENTATION

D.GUILLARD

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.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	7
1.3 Utilisations	7
1.4 Principales sources d'exposition	8
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	9
2.1 Paramètres physico-chimiques	9
2.2 Comportement	14
2.2.1 Dans l'eau	14
2.2.2 Dans les sols	14
2.2.3 Dans l'air	15
2.3 Persistance	15
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	16
2.4.1 Organismes aquatiques	16
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	16
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	18
3.1 Devenir dans l'organisme	18
3.2 Toxicologie aiguë	20
3.3 Toxicologie chronique	21
3.3.1 Effets généraux (non cancérogène, non reprotoxique)	21
3.3.2 Effets cancérigènes	23
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	24
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	25

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	25
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	27
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	28
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	29
4.1.1 Organismes aquatiques	29
4.1.2 Organismes terrestres	30
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	30
4.2.1 Organismes aquatiques	30
4.2.2 Organismes terrestres	30
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	31
5.1 Étiquetage - Milieu de travail	31
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	32
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail	33
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	33
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	33
5.4.2 Qualité de l'air	33
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	34
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)	34
Propositions de l'INERIS	34
5.5.1 Compartiment aquatique	34
5.5.2 Compartiment sédimentaire	35
5.5.3 Compartiment terrestre	36
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	37
6.1 Familles de substances	37
6.2 Principes généraux	37
6.2.1 Eau	37
6.2.2 Air	38
6.2.3 Sols	39
6.2.4 Autres compartiments	40

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

6.3 Principales méthodes	41
6.3.1 Présentation des méthodes	41
6.3.2 Autres méthodes	45
6.3.3 Tableau de synthèse	45
7. BIBLIOGRAPHIE	46

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Antimoine Sb	7440-36-0	231-146-5	Antimony	solide
Hydruure d'antimoine SbH ₃	7803-52-3	non disponible	trihydruure d'antimoine antimony hydride antimony trihydride hydrogen antimonide stibine	gaz
Trichlorure d'antimoine SbCl ₃	10025-91-9	233-047-2	beurre d'antimoine chlorure d'antimoine chlorure antimonieux antimony butter antimony (III) chloride antimonous chloride antimony trichloride	solide cristallisé
Pentasulfure d'antimoine Sb ₂ S ₅	1315-04-4	215-255-5	Antimonic sulfide antimony persulfide antimony red golden antimony sulfide	solide
Pentoxyde d'antimoine Sb ₂ O ₅	1314-60-9	215-237-7	antimonic oxide antimony pentaoxide antimony pentoxide	solide pulvérulent

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Tartrate de potassium et d'antimoine $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$	28300-74-5	non disponible	tartrate antimonio-potassique antimony potassium tartrate tartaric acid, antimony-potassium salt tartrated antimony	solide cristallisé ou solide pulvérulent
Trioxyde d'antimoine Sb_2O_3	1309-64-4	215-175-0	oxyde d'antimoine (III) oxyde antimonieux sesquioxyde d'antimoine trioxyde de diantimoine antimonious oxide antimony oxide antimony (3+) oxide	solide cristallisé
Trisulfure d'antimoine Sb_2S_3	1345-04-6	215-713-4	antimonous sulfide antimony sulfide antimony (3+) sulfide antimony trisulfide diantimony trisulfide	solide cristallisé ou poudre amorphe

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Impuretés

- Arsenic
- Soufre
- Plomb
- Fer
- Cuivre

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Leur concentration totale est en général inférieure à 0,5 %.

1.2 Principes de production

L'antimoine est un sous produit de fabrication des minerais de plomb et de zinc notamment. Il est extrait principalement par des techniques pyrométallurgiques : conversion du sulfure d'antimoine présent dans le minerai en oxyde, puis réduction, ou grillage partiel du minerai conduisant à la formation d'antimoine métal et de dioxyde de soufre.

L'hydrure d'antimoine est formé soit par l'action d'acides sur des alliages d'antimoine, soit par réduction de composés d'antimoine, soit par électrolyse de solutions acides ou basiques en utilisant une cathode renfermant de l'antimoine.

Le trichlorure d'antimoine est obtenu par réaction du chlore avec l'antimoine métal ou par dissolution d'oxydes d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique concentré, chaud.

Le tartrate de potassium et d'antimoine est fabriqué à partir de bitartrate de potassium et d'antimoine métal, en présence d'acide nitrique ou d'oxyde d'antimoine.

Le trioxyde d'antimoine peut être produit par grillage de trisulfure d'antimoine, par combustion d'antimoine dans l'air ou dans l'oxygène, par hydrolyse alcaline de composés halogénés d'antimoine (trichlorure, tribromure ou triiodure), ou par hydrolyse du trisulfure d'antimoine avec de la vapeur surchauffée.

Le trisulfure d'antimoine peut être préparé par traitement d'une solution de trichlorure d'antimoine avec du sulfure d'hydrogène ou du thiosulfate de sodium, ou en chauffant de l'antimoine métal ou du trioxyde d'antimoine en présence de soufre.

Remarque : les bases de données consultées ne fournissent pas d'indication sur les procédés de fabrication du pentoxyde et du pentasulfure d'antimoine.

1.3 Utilisations

L'antimoine est utilisé dans la fabrication d'alliages avec le plomb, l'étain et le cuivre (il augmente la dureté du plomb). Avec l'étain, il est utilisé dans la fabrication du "métal anglais". Avec le plomb et l'étain, il est utilisé dans la fabrication d'alliages antifriction.

Il est également employé dans la fabrication des plaques de plomb des batteries, des plombs de chasse, des semi-conducteurs, des piles thermo-électriques, pour le traitement de surface des métaux et pour le noircissement du fer.

Le pentoxyde d'antimoine est employé comme substance ignifuge pour les textiles.

Le tartrate de potassium et d'antimoine est utilisé comme mordant dans les industries des textiles et du cuir.

Il est également employé comme pesticide contre les limaces et les escargots, comme insecticide utilisé en spray sur les agrumes et les glaïeuls, et comme émétique en cas d'ingestion accidentelle de certains rodenticides.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Le trichlorure d'antimoine est employé comme catalyseur en synthèse organique, pour la fabrication d'autres sels d'antimoine, comme mordant pour les textiles et le cuir, et comme réactif de laboratoire. Il est également utilisé comme lubrifiant pour les matières plastiques.

En solution, il permet le bronzage de l'acier, le mordantage du cuir, le noircissement du zinc. Il entre dans la fabrication des laques pour bois.

Le trioxyde d'antimoine est employé comme ignifugeant pour les textiles et les matières plastiques, comme opacifiant pour les verres, les céramiques et les émaux, comme pigment pour les peintures et comme catalyseur chimique. Il est également utilisé dans la fabrication de sels d'antimoine.

Le trisulfure d'antimoine est utilisé dans la fabrication de feux de Bengale, d'explosifs, de bombes fumigènes, de balles traçantes, d'allumettes. Il est également employé dans la fabrication d'autres sels d'antimoine, de pigment vermillon ou jaune et de verre rouge rubis. Il constitue le matériau de départ pour la production d'antimoine.

Les utilisations de l'antimoine et de ses dérivés sont requis dans différents domaines qui ne correspondent pas à des tonnages de production identique. L'HSDB (2005) donne une répartition typ, de l'utilisation de l'antimoine, sur le marché des USA, pour l'année 1985 : les retardateurs de flamme représentent 85 % de la production, les transports (batteries incluses) 10 %, la fabrication des verres et céramiques 10%, la synthèse de produits chimiques 10 % et autres 10 %.

Remarque : les bases de données consultées ne fournissent pas d'indication sur les utilisations de l'hydrure et du pentasulfure d'antimoine.

1.4 Principales sources d'exposition

L'antimoine est présent naturellement dans la croûte terrestre et les rejets dans l'atmosphère proviennent aussi bien des sources naturelles que des sources anthropiques.

41 % des émissions dans l'air proviennent de sources naturelles : particules de sol transportées par le vent, volcans, aérosols marins, feux de forêts, sources biogéniques (ATSDR, 1992).

Les sources anthropiques de rejet dans l'atmosphère incluent l'industrie des métaux non ferreux (extraction minière, fusion, raffinage) et la combustion du charbon et des ordures.

Les rejets dans l'eau proviennent d'industries liées à la production et à l'utilisation de l'antimoine et de ses composés. Aux USA, les eaux résiduaires des fonderies, de l'industrie de l'émaillage de la porcelaine et de l'industrie des métaux non ferreux présentent des concentrations supérieures à 1 ppm.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

La plus grande partie de l'antimoine dispersé dans l'environnement est retrouvée dans les sols. Les industries à l'origine de cette pollution sont sensiblement les mêmes que celles impliquées dans la pollution de l'eau.

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	
- Environnement continental	< 1 ng/m ³ ⁽¹⁾
- Environnement marin	< 0,1 ng/m ³ ⁽²⁾
Eaux	
- Eau douce de surface et eau de mer	< 0,5 µg/L ⁽³⁾
- Eau de pluie et eau souterraine	< 1 µg/L ⁽³⁾
Sols et sédiments	< 1 mg/kg ⁽¹⁾

(1) estimé sur la base des données ATSDR (1992) et HSDB (2003).

(2) estimé sur la base des données ATSDR (1992).

(3) estimé sur la base des données HSDB (2003).

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	SbH ₃	1 ppm = 5,19 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,19 ppm		
	SbCl ₃	1ppm = 9,48 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,11 ppm		
	Antimoine et autres composés (cf 1.1 identification / caractérisation)	non concerné		
Seuil olfactif (ppm)	Antimoine et autres composés (cf 1.1)	non disponible ou non concerné		

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Paramètre	Nom des substances <i>identification</i> <i>/caractérisation)</i>	Valeur	Étendue	Référence
Masse molaire (g/mol)	Sb	121,75		ATSDR (1992) ; HSDB (2003) ; Merck (1996)
	SbH ₃	124,77		ATSDR (1992)
	SbCl ₃	223,5		HSDB (2003) ; Merck (1996)
	Sb ₂ S ₅	403,8		ATSDR (1992)
	Sb ₂ O ₅	323,5		ATSDR (1992) ; Guide de la chimie (2004) c ; Merck (1996)
	C ₈ H ₄ K ₂ O ₁₂ Sb ₂ ·3H ₂ O	667,88		HSDB (2003)
	Sb ₂ O ₃	291,5		ATSDR (1992) ; Guide de la chimie (2004) f ; Merck (1996)
	SbS ₃	339,7		ATSDR (1992) ; Guide de la chimie (2004) g ; HSDB (2003)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	Sb	1 506 ₍₁₎	1 325-1 750	ATSDR (1992) ; Guide de la chimie (2004) a ; Merck (1996) ; Ullmann (1985)
	SbH ₃	-17		ATSDR (1992)
	SbCl ₃	223,5		HSDB (2003) ; Merck (1996)

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
	Sb ₂ S ₅	se décompose à 75 °C		ATSDR (1992)
	Sb ₂ O ₅	se décompose à 380 °C		Guide de la chimie (2004) c
	C ₈ H ₄ K ₂ O ₁₂ Sb ₂ ·3H ₂ O	non disponible		ATSDR (1992) ; HSDB (2003) ; INRS (2000) ; Merck (1996)
	Sb ₂ O ₃	1 425 °C (sublime)		
		SbS ₃	1 150	
Pression de vapeur (Pa)	SbCl ₃	133 à 49,2 °C (sublime)		ATSDR (1992) ; HSDB (2003)
	Antimoine et autres composés (cf 1.1 identification / caractérisation)	non disponible ou non concerné		
Densité	Sb	d ₄ ²⁰ : 6,688		ATSDR (1992) ; Ullmann (1985)
	SbH ₃	d ₄ ⁻¹⁷ : 2,204		ATSDR (1992)
	SbCl ₃	d ₄ ²⁵ : 3,14 vapeur : 7,87 (par rapport à l'air)		ATSDR (1992) ; Guide de la chimie (2004) e ; HSDB (2003)
	Sb ₂ S ₅	4,12 ₍₂₎		ATSDR (1992) ; Guide de la chimie (2004) b
	Sb ₂ O ₅	3,78 ₍₂₎		ATSDR (1992) ; Guide de la chimie (2004) c ; Merck (1996)

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Densité	$C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$	2,6 ₍₂₎		ATSDR (1992) ; Guide de la chimie (2004) d ; Merck (1996)
	Sb_2O_3	d_{4}^{20} : 5,2 ou 5,67 ₍₃₎		ATSDR (1992) ; INRS (2000)
	SbS_3	d_{4}^{20} : 4,12 ou 4,64 ₍₄₎		ATSDR (1992)
Tension superficielle (N/m)	antimoine et composés (cf 1.1 identification / caractérisation)	Non concerné ou non disponible		
Viscosité dynamique (Pa.s)	antimoine et composés (cf 1.1 identification / caractérisation)	Non concerné ou non disponible		
Solubilité (mg/L) dans l'eau	Sb	insoluble		
	SbH_3	$4,1 \cdot 10^3$ à 0 °C		ATSDR (1992)
	$SbCl_3$	$9,9 \cdot 10^4$ à 25 °C		Guide de la chimie (2004) e ; HSDB (2003) ; Merck (1996)
	Sb_2S_5	insoluble		
	Sb_2O_5	insoluble		ATSDR (1992)
	$C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$	$8,3 \cdot 10^4$ à 20 °C		HSDB (2003)
	Sb_2O_3	< 28,7 à 20 °C		IUCLID (2000)
SbS_3	1,75 à 18 °C		ATSDR (1992) ; HSDB (2003)	

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Log Kow	antimoine et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible		
Koc (L/kg)	antimoine et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible		
Coefficient de partage sol-eau: Kd (L/kg)	Sb autres composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible	7,0 - 695 ⁽⁵⁾	King (1988)
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	antimoine et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible		
Coefficient de partage Matière en Suspension- eau : Kd (L/kg)	antimoine et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	antimoine et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible		
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	antimoine et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	antimoine et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible		
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	antimoine et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible		

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	antimoine et composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	Non concerné ou non disponible		

Choix des valeurs :

(1) moyenne arithmétique de 5 valeurs.

(2) à la température supposée de 20 ou 25 °C (non renseigné).

(3) suivant structure cristalline (senarmonite : 5,2 ; valentinite : 5,67).

(4) suivant structure cristalline (solide cristallisé : 4,64 ; poudre amorphe : 4,12).

(5) la gamme de Kd présentée a été calculée, selon le modèle de partition linéaire, à partir des données de King (1988), déterminées sur un ou deux horizon(s) de 13 types de sol différents (21 profils en tout) par des expérimentations en batch (pH compris entre 3,9 et 6,5 ; teneur en argile variant de 2 à 63 %).

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

L'antimoine est peu présent dans les eaux. Ses spéciations ainsi que les phénomènes chimiques et biochimiques qui se produisent dans les eaux sont peu connus (ATSDR, 1992). Il semble convenu que l'antimoine dans les eaux est principalement présent sous des formes associées à la matière particulaire.

2.2.2 Dans les sols

L'antimoine est présent dans la lithosphère sous forme de sulfures d'antimoine, d'antimonides métalliques ou d'oxydes d'antimoine (Edwards *et al.*, 1995).

Plusieurs auteurs sont d'accord pour reconnaître que le comportement géochimique de l'antimoine dans les sols reste peu connu, tout en le rapprochant de celui de l'arsenic (Adriano, 1986 ; ATSDR, 1992 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Edwards *et al.*, 1995). Ces mêmes auteurs sont en revanche d'avis partagés sur la plus ou moins grande mobilité de l'antimoine dans les sols.

Ainsi Adriano (1986) et Edwards *et al.* (1995) précisent que, quand l'antimoine est présent dans les sols sous forme soluble, il est le plus souvent sous forme d'antimonate.

Kabata-Pendias et Pendias (1992) et Edwards *et al.* (1995) signalent que l'antimoine est souvent présent sous forme soluble complexée avec les acides humiques du sol. En revanche, Kabata-Pendias et Pendias (1992) considèrent que cette forme est très mobile dans l'environnement, alors que Edwards *et al.* (1995) estiment cette mobilité comme très modérée.

De la même façon, Edwards *et al.* (1995) considèrent que l'antimoine s'accumule globalement en surface, alors que Kabata-Pendias et Pendias (1992) affirment que sa migration dans les horizons profonds est aisée. L'ATSDR (1992) se fait également l'écho de

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

cette discussion en présentant à la fois des auteurs penchant pour une grande mobilité de l'antimoine dans diverses configurations environnementales et des auteurs considérant que l'antimoine est fortement adsorbé dans les sols.

L'antimoine forme des espèces anioniques et son adsorption est plus importante dans des conditions faiblement acides. Cette adsorption est corrélée avec les teneurs en fer, manganèse et aluminium des sols dans la mesure où l'antimoine coprécipite avec les oxyhydroxydes de ces éléments (ATSDR, 1992).

2.2.3 Dans l'air

L'antimoine peut être associé à des dépôts de minerai non ferreux, et c'est sous cette forme qu'il est le plus souvent émis dans l'atmosphère (Adriano, 1986 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992). En effet, l'antimoine est un métal relativement volatil et sous forme vapeur suite , à un proces de combustion, il se condense sur la matière particulaire en suspension fine dont le diamètre est inférieure au micromètre (ATSDR, 1992).

La demi-vie de l'antimoine dans l'atmosphère est estimée à 1,9 jours, et peut aller jusqu'à 3,2 jours pour le trioxyde d'antimoine (ATSDR, 1992). L'antimoine peut donc être transporté sur de longues distances depuis son point d'émission.

Les plus fortes concentrations d'antimoine dans l'atmosphère ont été relevées aux alentours de fonderies de cuivre, de zinc ou de plomb (Adriano, 1986 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Edwards *et al.*, 1995).

2.3 Persistance

L'antimoine, en tant qu' élément chimique, ne peut pas être dégradé. Cependant il peut être transformé par des facteurs abiotiques ou biotiques.

Dans l'environnement, l'antimoine sera principalement sous les degrés d'oxydation Sb(III) et Sb(V). Ces deux formes peuvent facilement être hydrolysées en $Sb(OH)_3$ et $Sb(OH)_6^-$ respectivement.

D'après les potentiels redox, la forme Sb(V) sera majoritaire en milieu oxygène tandis que la forme Sb(III) sera préférentiellement retrouvée en milieu anoxique.

Cependant, la forme Sb(III) peut aussi être retrouvée dans les eaux oxygènes, et plus particulièrement dans la zone photique de la colonne d'eau. La présence de la forme Sb(III) dans cette zone a pu être interprétée comme le résultat d'une réduction photochimique (Cutter *et al.*, 2001) ou de l'activité métabolique du phytoplancton (Benson, 1998).

L'antimoine peut aussi être méthylé suite à l'action de microorganismes (Gurleyuk *et al.*, 1997). L'antimoine sous forme méthylé a été retrouvé dans les eaux de surface (représente en proportion jusqu'à 10% de l'antimoine dissous), dans les biotes (Filella *et al.*, 2002) et dans les émanations gazeuses des boues d'épuration (Hirner *et al.*, 1994).

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Les données concernant la bio concentration de l'antimoine chez les organismes aquatiques (eaux douces et marines) sont très variables selon les auteurs (US-EPA, 1978 ; Mulder *et al.*, 1986). Ainsi, selon Bonotto *et al.*, 1983 et Mann et Fyfe, 1988 l'accumulation de l'antimoine chez les algues était très faible, voire insignifiante. En revanche, Chapman *et al.*, 1998 met en évidence des BCFs de 16 000 et 40 chez des invertébrés et poissons marins, respectivement. Ainsi, la bio concentration de l'antimoine pourrait être significative chez les invertébrés. Néanmoins, compte tenu des faibles concentrations retrouvées chez les prédateurs, la concentration de l'antimoine le long de la chaîne trophique semble peu probable.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Dans l'étude de Cawse *et al.* (1976), le sol du site d'une usine d'extraction d'étain a été prélevé sur les premiers 45 cm, puis séché à l'air, débarrassé des matériaux les plus grossiers (de diamètre supérieur à 2 cm), et homogénéisé avant que des lots de 500 g ne soient individualisés. Chaque lot est utilisé pour remplir un pot en plastique de 18 cm de diamètre. Les végétaux étudiés sont le pois (dwarf french « *phoenix stringless* »), la carotte (« *early scarlet horn* »), la laitue (cabbage « *fortune* ») et le radis (« *scarlet globe* »). Pour chaque végétal, trois graines sont plantées, chacune dans un pot différent. De l'azote est apporté à la période de l'ensemencement sous forme de solution de NH_4NO_3 , de sorte que chaque pot reçoive environ 50 mg d'azote. Les tissus aériens ont été coupés au couteau, puis rincés trois fois à l'eau distillée. Les racines des carottes et des radis ont été grattées au couteau pour éliminer tout élément visible de sol, puis ont été rincées trois fois à l'eau distillée. Tous les échantillons de plantes sont ensuite séchés au four à 60°C pendant une nuit. Les parties comestibles des plantes ont fait l'objet d'analyses de concentration en antimoine total, exprimée en poids sec. Le tableau suivant donne les valeurs de BCF calculées à partir des résultats de cette étude. L'étude ne précise pas la nature du sol utilisé.

Végétal (partie comestible)	Concentration en antimoine mesurée dans la partie comestible du végétal (mg/kg en poids sec)	BCF calculés, exprimés en poids sec, pour le sol « M » (pH = 8,0 [Sb] = 20 mg/kg)
pois (graine)	< 0,1	< 0,005
carotte (racine)	< 0,003	< 0,00015
laitue (feuilles)	< 0,01	< 0,0005
radis (racine)	< 0,1	< 0,005

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

L'étude de Hammel *et al.* (2000) porte sur des terrains agricoles ou résidentiels localisés aux endroits d'anciens dépôts résultant d'anciennes activités minières. Sur différents types de terrains (champs, prairies et jardins), des analyses de teneurs en antimoine ont été réalisées sur les végétaux et sur les sols. Les végétaux concernés sont la carotte (*daucus carota*), la betterave rouge (*beta vulgaris*), l'oignon (*allium cepa*), la pomme de terre (*solanum tuberosum*), l'endive (*cichorium endiva*), la mâche (*valerianella locusta*), le chou (*brassica oleracea*), les épinards (*spinacia oleracea*), le persil (*petroselinum crispum*) et la tomate (*lycopersicon esculentum*). Tous les sols sont de type « sables limoneux » ne présentant pas de capacité d'échange cationique significative. Pour les champs et les prairies, le pH varie entre 4,0 et 7,3, et le carbone organique entre 0,9 et 5,0 %. Pour les jardins, le pH varie entre 6,2 et 7,2, et le carbone organique entre 2,7 et 5,5 %. Tous les échantillons de sol ont été prélevés à proximité des lieux de prélèvement des végétaux : pour chaque prélèvement d'un végétal, deux prélèvements de sols ont été réalisés. Les plantes ont été prélevées au stade de la maturité. Elles ont été lavées, préparées « selon les pratiques culinaires » (par exemple, les feuilles fânées ou épluchées ont été enlevées), puis séchées et broyées. Les sols ont été prélevés sur les 30 premiers centimètres des champs agricoles et des prairies, et sur les 20 premiers centimètres des jardins. Les échantillons de sol ont été séchés à température ambiante, tamisés à 2 mm, broyés et conservés dans des flacons en PET à température ambiante. Les analyses de teneurs en antimoine ont été réalisées avec des réactifs de qualité « Suprapure ». Les parties comestibles des végétaux (prises d'essai de 200 à 500 mg) ont été digérées dans un four à micro-ondes en présence de 1 mL de H₂O₂ et de 5 mL de HNO₃ (65 %), enrichies avec 0,5 mL de H₂SO₄ (98 %), chauffées à 230°C pendant 30 min, concentrées par évaporation jusqu'à 0,5 mL, puis complétées à 15 mL avec du HCl molaire. Les sols (prises d'essai de 100 mg) ont été digérés dans un four à micro-ondes en présence de 0,5 mL de H₂O₂, de 5 mL de HNO₃ (65 %) et de 2 mL de HCl (30 %). Les analyses ont été réalisées par spectrométrie d'absorption atomique, en doublon pour chaque échantillon. Le tableau suivant donne les valeurs de BCF calculées à partir des résultats de cette étude pour certaines plantes (l'étude propose également des résultats pour la betterave sucrière, le maïs, le blé, l'orge, le seigle et l'avoine).

Végétal (partie comestible)	Concentration en antimoine mesurée dans la partie comestible du végétal (mg/kg en poids sec)	Caractéristiques du sol		BCF calculés, exprimés en poids sec
		concentration en antimoine (mg/kg en poids sec)	pH	
carotte (racine)	< 0,02 - 0,03	37,2 - 159,4 moyenne : 60,0	6,6 - 7,2 moyenne : 6,8	< 0,0001 - 0,0008 moyenne : 0,0004
betterave rouge (racine)	< 0,02 - 0,09 moyenne : 0,03	56,4 - 159,4 moyenne : 60,0	6,6 - 7,2 moyenne : 6,8	< 0,0001 - 0,002 moyenne : 0,0005
oignon (bulbe)	< 0,02 - 0,03	18,6 - 94,2 moyenne : 58,2	6,4 - 7,2 moyenne : 7,0	< 0,0002 - 0,002 moyenne : 0,0004

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Végétal (partie comestible)	Concentration en antimoine mesurée dans la partie comestible du végétal (mg/kg en poids sec)	Caractéristiques du sol		BCF calculés, exprimés en poids sec
		concentration en antimoine (mg/kg en poids sec)	pH	
pomme de terre (tubercule)	< 0,02 - 0,02	18,6 - 82,5 moyenne : 57,8	6,4 - 7,2 moyenne : 6,9	< 0,0002 - 0,001 moyenne : 0,0003
endive (feuilles)	0,14 - 2,20 moyenne : 0,37	18,6 - 266,3 moyenne : 65,3	6,3 - 7,2 moyenne : 6,8	0,0005 - 0,12 moyenne : 0,006
mâche (feuilles)	0,31 - 1,00 moyenne : 0,58	39,2 - 166,3 moyenne : 67,0	6,3 - 7,2 moyenne : 6,8	0,002 - 0,03 moyenne : 0,009
chou potager (feuilles)	0,08 - 0,28 moyenne : 0,17	18,6 - 266,3 moyenne : 65,3	6,3 - 7,2 moyenne : 6,8	0,0003 - 0,02 moyenne : 0,003
épinards (feuilles)	0,15 - 1,13 moyenne : 0,43	18,6 - 266,3 moyenne : 60,0	6,3 - 7,2 moyenne : 6,8	0,0006 - 0,06 moyenne : 0,007
persil annuel (feuilles)	0,05 - 0,42 moyenne : 0,24	18,6 - 159,4 moyenne : 61,2	6,3 - 7,2 moyenne : 7,0	0,0003 - 0,02 moyenne : 0,004
persil bisannuel (feuilles)	0,13 - 0,73 moyenne : 0,47	18,6 - 94,2 moyenne : 54,4	6,3 - 7,2 moyenne : 6,9	0,001 - 0,04 moyenne : 0,009
tomate (fruit)	< 0,02	37,2 - 266,3 moyenne : 58,6	6,6 - 7,2 moyenne : 6,9	< 0,0005

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 (IARC, 1989 ; ATSDR, 1992, US EPA IRIS, 1995). 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

Il n'existe pas de données quantitatives chez l'homme concernant l'absorption de l'antimoine et de ses composés par inhalation ou voie cutanée (ATSDR, 1992). L'*International Commission on Radiological Protection* (ICRP, 1981) recommande de prendre des valeurs d'absorption gastro-intestinale de 10 % pour le tartrate d'antimoine et de 1 % pour toutes les autres formes d'antimoine. L'absorption est affectée par de nombreux facteurs, comme la forme chimique ingérée, la taille des particules, la solubilité, l'âge et le régime alimentaire (ATSDR, 1992).

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Aucune donnée concernant la **distribution** de l'antimoine chez l'homme après exposition par voie orale ou cutanée n'est recensée (ATSDR, 1992). Après absorption par voie pulmonaire, le trioxyde d'antimoine se concentre au niveau des poumons et du foie, mais aussi dans la rate, la thyroïde, les parathyroïdes, les hématies, la peau, le squelette, les reins et le cerveau (INRS, 2000). De faibles concentrations d'antimoine sont retrouvées chez des personnes non exposées. Des valeurs de 0,096 µg/g ont été mesurées dans la peau (Sumino *et al.*, 1975), et de 0,096 à 0,12 µg/g dans les cheveux (Takagi *et al.*, 1986 ; Muramatsu et Parr, 1988).

L'antimoine ne subit pas de **métabolisation**. Il peut interagir de façon covalente avec des groupes sulfhydryl, phosphates, et former des interactions réversibles avec des ligands endogènes comme les protéines (ATSDR, 1992).

Comme l'antimoine ingéré par voie orale est faiblement absorbé par voie gastro-intestinale, les fécès constituent probablement la voie principale d'**élimination** de l'antimoine. L'antimoine absorbé est éliminé par l'urine et les fécès, dans des proportions variables en fonction de la forme chimique (ATSDR, 1992). Des études menées chez l'homme et l'animal par injection d'antimoine pentavalent et trivalent ont montré que l'antimoine pentavalent est éliminé majoritairement dans les urines, alors que le trivalent l'est dans les fécès (Goodwin et Page, 1943 ; Edel *et al.*, 1983).

Études chez l'animal

L'**absorption** de l'antimoine après inhalation est fonction de la taille des particules. L'exposition d'animaux à du tartrate d'antimoine a montré que les particules de 1,6 µm se déposaient plus dans la partie supérieure du tractus respiratoire que les particules de 0,7 ou 0,3 µm (Thomas *et al.*, 1973 ; Felicetti *et al.*, 1974a). Par voie orale, le taux d'absorption du tartrate et du trichlorure d'antimoine a été estimé de 2 à 7 % (Felicetti *et al.*, 1974b ; Gerber *et al.*, 1982). L'absorption de l'antimoine à travers la peau a été évoquée (Myers *et al.*, 1978).

L'antimoine absorbé par inhalation est véhiculé par le sang. La répartition entre les globules rouges et le plasma est fonction de la valence. Une exposition à de l'antimoine trivalent conduit à de plus fortes concentrations d'antimoine dans les globules rouges que dans le plasma, alors que l'exposition à de l'antimoine pentavalent donne des résultats inverses (Felicetti *et al.*, 1974b). Après une exposition par voie orale, les sites majeurs d'accumulation de l'antimoine en dehors du tractus gastro-intestinal sont le foie, les reins, les os, les poumons, la rate et la thyroïde (ATSDR, 1992). Les données sont insuffisantes pour déterminer si la valence de l'antimoine influe sur la distribution après administration par voie orale (ATSDR, 1992).

Comme chez l'homme, l'antimoine est **éliminé** par les urines et les fécès.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

L'ingestion accidentelle par **voie orale** de trioxyde d'antimoine a entraîné des sensations de brûlures dans l'estomac, des coliques, des nausées, des vomissements, et parfois des collapsus (IARC, 1989). Peu de temps après avoir ingéré une boisson contaminée par une dose équivalente à 0,53 mg d'antimoine/kg sous forme de tartrate de potassium et d'antimoine, des travailleurs ont été pris de vomissements (Dunn, 1928). Des effets gastro-intestinaux ont été signalés chez des travailleurs exposés à des poussières d'antimoine. Ces effets résultent certainement du transport des poussières des poumons au niveau digestif par une action mucociliaire (ATSDR, 1992).

Une application **cutanée** de trioxyde d'antimoine pendant 24 heures n'a pas entraîné d'effet dermatologique ou systémique (IBTL, 1972).

Études chez l'animal

Des rats et des cobayes exposés par **inhalation** pendant 30 minutes à 1 395 mg d'antimoine/m³, sous forme d'hydrure d'antimoine, ont présenté des œdèmes pulmonaires ou sont morts (Price *et al.*, 1979). À la dose de 799 mg d'antimoine/m³, une dilatation tubulaire rénale est observée. Chez la souris, la concentration létale d'hydrure d'antimoine est de 100 ppm pour une exposition de 20 minutes (INRS, 1992). Des hamsters exposés à 65 ppm d'hydrure d'antimoine pendant une heure ont présenté rapidement une hémolyse (INRS, 1992). Des lapins exposés pendant cinq jours à 19,94 mg d'antimoine/m³, sous forme de trisulfure d'antimoine, ont présenté une inflammation des poumons, une dégénérescence graisseuse et parenchymateuse du foie, et des altérations de l'électrocardiogramme (Brieger *et al.*, 1954).

Par **voie orale**, la DL₅₀ du trioxyde d'antimoine est supérieure à 20 g/kg chez le rat (Merck, 1996). L'administration d'une dose unique de 300 mg d'antimoine/kg sous forme de tartrate de potassium et d'antimoine a entraîné la mort de rats (Bradley et Frederick, 1941). Au contraire, l'administration unique de doses plus élevées d'antimoine inorganique (métallique, oxyde, trioxyde d'antimoine) allant jusqu'à 16 714 mg/kg n'a pas entraîné la mort des rats (ATSDR, 1992). Des vomissements et des diarrhées ont été observés après une exposition aiguë d'animaux à du trioxyde d'antimoine ou du tartrate de potassium et d'antimoine (Myers *et al.*, 1978 ; Houpt *et al.*, 1984).

L'application **cutanée** à des lapins de 1 584 mg d'antimoine/kg sous forme d'oxyde d'antimoine (solvant de dilution non précisé)(IBTL, 1972) ou de 6 686 mg d'antimoine/kg sous forme trioxyde d'antimoine (solvant de dilution non précisé) (Myers *et al.*, 1978) a entraîné leur mort en une journée.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets généraux

Études chez l'homme

L'exposition professionnelle par **inhalation** à du trioxyde d'antimoine et/ou des poussières de pentoxyde d'antimoine (8,87 mg d'antimoine/m³ ou plus) a entraîné des effets respiratoires incluant une stibiose (pneumoconiose stibiée), de la bronchite chronique, de l'emphysème chronique, des adhésions pleurales et des effets pulmonaires obstructifs (Cooper *et al.*, 1968 ; Potkonjak et Pavlovich, 1983) .

Des travailleurs exposés à 0,58 à 5,5 mg d'antimoine/m³ sous forme de trisulfure d'antimoine pendant 8 mois à deux ans ont présenté une augmentation de la pression sanguine (10 %) et des altérations de l'électrocardiogramme chez 5 % des sujets (anomalies de l'onde T)(Brieger *et al.*, 1954). Cependant ces travailleurs étaient également exposés à une résine à base de phénol et de formaldéhyde.

Des travailleurs exposés moins de cinq mois à des fumées d'oxyde d'antimoine à des concentrations de 4,69 à 11,82 mg/m³ ont présenté des rhinites, dermatites, laryngites, bronchites, pneumonites et conjonctivites (Renes, 1953). Cependant ces travailleurs étaient également exposés à de faibles concentrations d'arsenic (0,39 à 1,10 mg/m³).

Le contact **cutané** avec des particules aéroportées de trioxyde d'antimoine a été associé à l'apparition d'une dermatite chez des ouvriers (Stevenson, 1965). Celle-ci est caractérisée par une nécrose cellulaire épidermique avec des réactions cellulaires inflammatoires aiguës, et résulte de l'action du trioxyde d'antimoine sur le derme après sa dissolution dans la sueur et sa pénétration dans les glandes sudoripares.

Études chez l'animal

Des rats exposés par **inhalation** à du trioxyde d'antimoine pendant 13 semaines ou plus ont présenté une augmentation du nombre de macrophages alvéolaires et/ou intra-alvéolaires (Bio/dynamics, 1985, 1990). Une inflammation interstitielle chronique a également été observée chez les rats exposés à 0,07 mg/m³ pendant un an.

Une fibrose interstitielle et une pneumonie lipéidique ont été observées chez des rats exposés à du trioxyde d'antimoine ou du trisulfure d'antimoine pendant un an (Gross *et al.*, 1952 ; Wang *et al.*, 1979 ; Watt, 1983 ; Groth *et al.*, 1986 ; Bio/dynamics, 1990). Ces effets ont été observés pour des expositions comprises entre 1,6 et 83,6 mg d'antimoine/m³.

Des rats et des lapins exposés 7 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant au moins 6 semaines à des poussières contenant du trisulfure d'antimoine à des concentrations de 3,07 à 5,6 mg/m³, ont présenté une dégénérescence parenchymateuse du cœur et des modifications de l'électrocardiogramme (Brieger *et al.*, 1954).

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Soixante cinq rats Fischer 344/sexe/groupe ont été exposés 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant un an à 0 - 0,05 - 0,5 ou 5 mg/m³ de trioxyde d'antimoine (degré de pureté 99,68 %), et observés pendant une période supplémentaire d'un an (Newton *et al.*, 1994, Bio/dynamics, 1990). Aucune différence n'a été notée par rapport au groupe témoin en ce qui concerne la survie, et les effets sur le poids corporel. Une augmentation de l'incidence des cas de conjonctivites et de cataracte a été signalée, cependant il existe une grande part d'incertitude dans la désignation de ces lésions (US EPA (IRIS), 1995). A la plus forte concentration testée, une inflammation interstitielle des poumons et une inflammation granulomateuse ont été observées. A cette concentration, une augmentation des demi-vies de clairance pulmonaire est rapportée du fait de la toxicité du trioxyde d'antimoine.

Des cobayes ont été exposés à 38,1 mg d'antimoine/m³ sous forme de trioxyde d'antimoine 2 heures/jours, 7 jours/semaine pendant 2 semaines, puis 3 heures/jour jusqu'à 265 jours (Dernehl *et al.*, 1945). Il a été observé une pneumonie interstitielle (chez tous les animaux), une augmentation du poids des poumons et des hémorragies pétéchiales sous-pleurale (pour une exposition supérieure à 30 jours), une augmentation du poids du foie et une dégénérescence albumineuse et grasseuse du foie (chez 73 % des animaux exposés plus de 48 jours), une diminution des globules blancs, ainsi qu'une hypertrophie et une hyperplasie de la rate.

L'administration chronique par **voie orale** dans l'eau de boisson de faibles doses de tartrate de potassium et d'antimoine (0,262 mg/kg/j) à des rats pendant leur vie entière a entraîné une diminution de leur durée de vie, une augmentation du taux de cholestérol sérique, et une diminution de la glycémie post-prandiale (Schroeder *et al.*, 1970).

Dans une autre étude, des rats Sprague-Dawley ont été exposés au tartrate de potassium et d'antimoine dans l'eau de boisson pendant 90 jours aux concentrations de 0 - 0,5 - 5,0 - 50 et 500 mg d'antimoine par litre (Poon *et al.*, 1998). Ceci correspond à une dose ingérée de 0,06 - 45,39 mg/kg de poids corporel chez les femelles et de 0,06 - 42,17 mg/kg de poids corporel chez les mâles. Un groupe additionnel de 10 rats par sexe a été exposé à 0 ou 500 mg d'antimoine par litre d'eau de boisson pendant 90 jours et observé à 4 semaines pour vérifier la réversibilité des effets de cette exposition ou l'absence d'effet. Aucun signe d'atteinte clinique n'est rapporté. À la dose la plus élevée chez les mâles une diminution de la croissance pondérale est observée très certainement liée à la diminution de prise de nourriture et de boisson. A partir des modifications histo-pathologiques de la thyroïde chez les mâles (augmentation d'épaisseur de l'épithélium et réduction de la taille du follicule), les auteurs proposent une NOAEL de 0,5 mg d'antimoine par litre dans l'eau de boisson ce qui correspond à un NOAEL de 0,06 mg d'antimoine par kg pc par jour. Ces résultats ont par la suite été ré-analysés par Lynch *et al.* (1999), qui propose de retenir la valeur de NOAEL de 6,0 mg d'antimoine par kg pc par jour. Cette valeur correspond à la concentration de 50 mg d'antimoine par litre (Poon *et al.*, 1998). Ce NOAEL est établi suite à l'observation de la diminution de croissance pondérale et de l'altération de la consommation de nourriture et de boisson dans la même étude pour la dose de 500 mg d'antimoine par litre. Il s'agit donc d'une

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

LOAEC de 500 mg correspondant à un LOAEL de 60 mg d'antimoine par kg pc par jour (Lynch *et al.*, 1999).

Des rats exposés à 500 ou 1 000 mg d'antimoine métallique/kg/j pendant 12 ou 24 semaines ont présenté une diminution des taux d'hématocrite, d'hémoglobine et de protéines plasmatiques (Sunagawa, 1981 ; Hiraoka, 1986).

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Antimoine et ses composés	Inhalation	ND	ND		
	Ingestion	1 à 10 %	2 à 7 %	Poumon, foie	Rate, thyroïde, parathyroïde, hématies, peau, squelette, reins, cerveau
	Cutanée	ND	ND		

ND : non disponible

3.3.2 Effets cancérogènes

- Classification

L'Union Européenne

Le trioxyde d'antimoine est classé dans la catégorie 3 (substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles)(JOCE, 1994).

Le trichlorure d'antimoine (JOCE, 1998), le pentachlorure d'antimoine (JOCE, 2004) et les composés de l'antimoine à l'exception du tétrouxyde (Sb_2O_4), du pentouxyde (Sb_2O_5), du trisulfure (Sb_2S_3), du pentasulfure (Sb_2S_5) et de ceux nommément cités dans l'annexe (JOCE, 2004) ont été examinés mais ne sont pas classés par l'Union européenne.

CIRC - IARC (1989)

Le trioxyde d'antimoine est classé dans le groupe 2B (l'agent pourrait être cancérogène pour l'homme).

Le trisulfure d'antimoine est classé dans le groupe 3 (l'agent ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme).

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

US EPA (IRIS)

L'antimoine ne fait pas l'objet d'une classification par l'US EPA.

- Études principales

Études chez l'homme

L'exposition par **inhalation** à 8,87 mg d'antimoine/m³ sous forme d'oxyde pendant 9 à 31 ans n'a pas affecté l'incidence des cancers chez des travailleurs (Potkonjak et Pavlovich, 1983).

Études chez l'animal

L'exposition de rats (Fischer) femelles par **inhalation** à du trioxyde d'antimoine 6 heures par jour, 5 jours par semaine pendant un an à des concentrations de 0 - 1,9 et 5 mg/m³ a entraîné une augmentation de l'incidence des tumeurs pulmonaires à la plus forte concentration (épithélioma squirrheux, épithélioma spinocellulaire, et adénomes bronchoalvéolaires)(Watt, 1983).

Des rats Wistar (mâles et femelles) ont été exposés 7 heures par jour, 5 jours par semaine jusque 52 semaines à du trioxyde d'antimoine (37,8 mg d'antimoine/m³) ou du minerai d'antimoine contenant principalement du trisulfure d'antimoine (17,5 mg d'antimoine/m³) (Groth *et al.*, 1986). Une augmentation de l'incidence des tumeurs pulmonaires (épithélioma spinocellulaire, adénomes et carcinomes bronchoalvéolaires, et épithélioma squirrheux) a été observée chez 27 % des femelles exposées au trioxyde d'antimoine, et chez 25 % des mâles exposés au minerai d'antimoine.

Chez des rats (Schroeder *et al.*, 1970) ou des souris (Schroeder *et al.*, 1968 ; Kanisawa et Schroeder, 1969) exposés par **voie orale** pendant toute leur vie, respectivement à 0,262 ou 0,35 mg d'antimoine/kg sous forme de tartrate de potassium et d'antimoine introduit dans l'eau de boisson, aucune augmentation de l'incidence des cancers n'a été observé.

Caractère génotoxique :

Le trioxyde d'antimoine (JOCE, 1994), le trichlorure d'antimoine (JOCE, 1998), le pentachlorure d'antimoine (JOCE, 2004) et les composés de l'antimoine à l'exception du tétroxyde (Sb₂O₄), du pentoxyde (Sb₂O₅), du trisulfure (Sb₂S₃), du pentasulfure (Sb₂S₅) et de ceux nommément cités dans l'annexe (JOCE, 2004) ont été examinés mais ne sont pas classés quant à leur caractère génotoxique par l'Union européenne.

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Classification par l'Union européenne :

Le trioxyde d'antimoine (JOCE, 1994), le trichlorure d'antimoine (JOCE, 1998), le pentachlorure d'antimoine (JOCE, 2004) et les composés de l'antimoine à l'exception du tétroxyde (Sb₂O₄), du pentoxyde (Sb₂O₅), du trisulfure (Sb₂S₃), du pentasulfure (Sb₂S₅) et de

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

ceux nommément cités dans l'annexe (JOCE, 2004) ont été examinés mais ne sont pas classés quant à leur caractère reprotoxique par l'Union européenne.

Études chez l'homme

Des femmes ont été exposées professionnellement à des poussières contenant de l'antimoine métallique, du trioxyde d'antimoine et du pentasulfure d'antimoine sur une période de deux ans (Belyaeva, 1967). Le niveau d'exposition à l'antimoine ainsi que la présence d'autres composés n'est pas connu. Il a été observé une augmentation de l'incidence des avortements spontanés (12,5 % contre 4,1 % pour les témoins), une augmentation de l'incidence des naissances prématurées (3,4 % contre 1,2 % pour les témoins), et des perturbations du cycle menstruel (61,2 % contre 35,7 % pour les témoins).

Études chez l'animal

Une diminution du nombre de nouveaux-nés a été observée chez des rats exposés avant la conception et pendant la gestation à 209 mg d'antimoine/m³ sous forme de trioxyde d'antimoine (Belyaeva, 1967). Chez 67 % des rats exposés, la conception a échoué et il a été observé une métaplasie de l'utérus et des perturbations dans le processus de maturation de l'ovule. Ces effets ne sont pas observés chez les rats ayant réussi à concevoir.

Aucun effet sur le développement (nombre de nouveaux-nés par portée et effets tératogènes macroscopiques) n'a été observé chez les nouveaux-nés de rats exposés par voie orale pendant la gestation à 0,748 mg d'antimoine/kg/jour sous forme de trichlorure d'antimoine (Rossi *et al.*, 1987).

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur toxicologique de référence (VTR) est établie 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
Antimoine	OMS	Orale chronique	1000	DJT = 6,0 µg/kg	2006

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Antimoine	US EPA	Orale chronique	1000	RfD = $4 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/j	1991
	US EPA	Inhalation chronique	300	RfC = $2 \cdot 10^{-4}$ mg/m ³	1995
Trioxyde d'antimoine					

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'OMS (2006) propose une DJT de 6,0 µg/kg pour une exposition orale chronique à l'antimoine.

Cette valeur est établie à partir de l'étude expérimentale de 90 jours chez le rat Sprague Dawley (15 animaux par sexe et par dose) exposés aux concentrations de 0 - 0,5 - 5,0 - 50 et 500 mg d'antimoine (tartrate de potassium et d'antimoine) par litre (Poon *et al.*, 1998), ce qui correspond à des doses journalières de 0,006-45,39 mg/kg pc chez les femelles et 0,06-42,17 mg/kg pc chez les mâles. Les résultats ont par la suite été ré-analysés par Lynch *et al.* (1999), qui propose de retenir la valeur de NOAEL de 6,0 mg d'antimoine par kg pc par jour. Cette valeur correspond à la concentration de 50 mg d'antimoine par litre (Poon *et al.*, 1998). Ce NOAEL est établi suite à l'observation de la diminution de croissance pondérale et de l'altération de la consommation de nourriture et de boisson dans la même étude pour la dose de 500 mg d'antimoine par litre. Il s'agit donc d'une LOAEC de 500 mg correspondant à un LOAEL de 60 mg d'antimoine par kg pc par jour (Lynch *et al.*, 1999).

Facteur d'incertitude : un facteur de 10 a été utilisé pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur de 10 pour l'extrapolation de données animales à l'homme, et un facteur de 10 pour l'utilisation d'une étude subchronique.

Calcul : $6 \text{ mg/kg/j} \times 1/1\ 000 = 6 \text{ µg/kg/j}$

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

L'US EPA (IRIS) (1991) propose une RfD de 4.10^{-4} mg/kg/j pour une exposition orale chronique à l'antimoine.

Cette valeur a été établie à partir de la même étude que précédemment (Schroeder *et al.*, 1970). L'US EPA indique que la dose de 5 ppm a été convertie en une exposition de 0,35 mg/kg/j par les auteurs, ainsi un LOAEL de 0,35 mg/kg/j est déterminé.

Facteur d'incertitude : un facteur de 10 a été utilisé pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur de 10 pour l'extrapolation de données animales à l'homme, et un facteur de 10 pour l'utilisation d'un LOAEL et non d'un NOAEL.

Calcul : $0,35 \text{ mg/kg/j} \times 1/1\,000 = 0,00035 \text{ mg/kg/j}$ (arrondi à 4.10^{-4} mg/kg/j)

L'US EPA (IRIS) (1995) propose une RfC de 2.10^{-4} mg/m³ pour une exposition chronique par inhalation au trioxyde d'antimoine.

Cette valeur a été établie à partir d'une étude réalisée chez des rats Fischer 344 exposés 6 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant un an à 0 - 0,05 - 0,5 ou 5 mg/m³ de trioxyde d'antimoine (Newton *et al.*, 1994).

L'incidence des effets toxiques pulmonaires a été utilisée pour proposer une analyse de benchmark concentration (BMC). Ainsi, l'analyse des données brutes de l'étude avec des modèles de Weibul et linéaires a permis de calculer une BMC de 0,87 mg/m³, qui correspond à la limite inférieure de l'intervalle de confiance à 95 % pour une augmentation de 10 % de la probabilité de réponse. Cette valeur a été ajustée pour une exposition continue, ce qui donne une BMC(ADJ) de 0,16 mg/m³ ($0,87 \times 6/24 \times 5/7$). Pour l'extrapolation à l'homme, une BMC₁₀(HEC) a été calculée en multipliant la valeur précédente par une valeur de 'regional deposited dose ratio' de 0,46 :

$BMC_{10}(HEC) = 0,16 \text{ mg/m}^3 \times 0,46 = 0,0736 \text{ mg/m}^3$ (arrondi à 0,074 mg/m³)

Facteur d'incertitude : un facteur de 10 a été utilisé pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur de trois pour l'extrapolation de données animales à l'homme, un facteur de trois en raison du peu de données disponibles et un facteur de trois pour tenir compte d'une durée d'exposition plus courte que la vie entière de l'animal. Le facteur d'incertitude total de 270 ($10 \times 3 \times 3 \times 3$) a été arrondi à 300.

Calcul : $0,074 \text{ mg/m}^3 \times 1/300 = 0,00024 \text{ mg/m}^3$ (arrondi à 2.10^{-4} mg/m³)

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

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non disponible.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponible.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Non disponible.

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'antimoine (sous forme de Sb_2O_3 , CAS: 1309-64-4) fait l'objet d'une évaluation des risques dans le cadre du Règlement (CEE) 793/93. Mais les travaux sont toujours en cours, et le rapport d'évaluation n'est pour l'instant pas public. L'antimoine a également été réévalué récemment par le RIVM (RIVM, 2005).

Dans l'environnement, l'antimoine se retrouvera sous les formes d'oxydation Sb(III) et Sb(V), et d'après leurs potentiels redox, la valence Sb(V) est attendue comme la forme majoritaire en milieu oxique tandis que la valence Sb(III) serait principalement retrouvée en milieu anoxique. Cependant, sous l'influence de facteurs environnementaux biotiques ou abiotiques, la forme Sb(III) peut aussi être présente en milieu oxique, et inversement la forme Sb(V) pourra être trouvée en milieu anoxique. Ces deux formes sont rapidement hydrolysées en $Sb(OH)_3$ et $Sb(OH)_6^-$ respectivement. La toxicité de l'antimoine est supposée s'exercer par le biais de ces deux ions.

Les études d'écotoxicité citées dans la littérature concernent principalement la forme Sb(III). Les données disponibles sont insuffisantes pour permettre de mettre en évidence une éventuelle différence de toxicité entre la forme Sb(III) et la forme Sb(V). Le rapport de l'UE et du RIVM considèrent ainsi indifféremment les données pour les sels d'antimoine sous ces deux valences. C'est également cette approche qui est reprise dans cette fiche.

En revanche, il peut y avoir des différences importantes dans les temps de dissolution des différents sels (par exemple les sels de chlorure d'antimoine se dissolvent plus rapidement que les sels d'oxyde d'antimoine). Pour juger de la validité des tests, il est donc important de vérifier que les sels ont été correctement dissous ou que les résultats ont été exprimés en termes de concentrations mesurées à partir de la fraction dissoute.

Seules les données publiées et considérées comme valides sont présentées.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

	Substance testée	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg Sb/L)	Référence
Plantes aquatiques	SbCl ₃	<i>Lemna minor</i>	CE ₅₀ (72 h)	>25,5	Brooke et al., 1986
	K ₂ [C ₄ H ₂ O ₆ Sb] ₂	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ (48 h)	5	Doe et al., 1987
	SbCl ₃	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ (48 h)	18,8	Kimball, 1978
Crustacés	SbCl ₃	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	CE ₅₀ (72 h)	>25,7	Brooke et al., 1986
	SbCl ₃	<i>Lumbriculus variegatus</i>	CE ₅₀ (72 h)	>25,7	Brooke et al., 1986
	SbCl ₃	<i>Pycnopsche sp.</i>	CE ₅₀ (72 h)	>25,7	Brooke et al., 1986
	SbCl ₅	<i>Pagrus major</i> ⁽¹⁾	CL ₅₀ (96 h)	0,93	Takayanagi, 2001
	K[Sb(OH) ₆]	<i>Pagrus major</i> ⁽¹⁾	CL ₅₀ (96 h)	6,9	Takayanagi, 2001
	SbCl ₃	<i>Pagrus major</i> ⁽¹⁾	CL ₅₀ (96 h)	12,4	Takayanagi, 2001
Poissons	SbCl ₃	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ (96 h)	14,4	Brooke et al., 1986
	SbCl ₃	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ (96 h)	21,9	Kimball, 1978
	SbCl ₃	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ (96 h)	> 25,7	Doe et al., 1987
	K ₂ [C ₄ H ₂ O ₆ Sb] ₂	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ (96 h)	37	Doe et al., 1987

(1) espèce marine

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

4.1.2 Organismes terrestres

Des données chroniques pour les organismes terrestres sont présentées dans la section 4.2.2.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

	Substance testée	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg Sb/L)	Référence
Plantes aquatiques	SbCl ₃	<i>Lemna minor</i>	NOEC (72 h)	12,5	Brooke et al., 1986
Crustacés	K ₂ [C ₄ H ₂ O ₆ Sb] ₂	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (33 j) croissance	0,8	Doe et al., 1987
	K ₂ [C ₄ H ₂ O ₆ Sb] ₂	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (30 j) reproduction	1,7	Doe et al., 1987
Poissons	Sb ₂ O ₃	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC (30 j)	> 0,075	LeBlanc and Dean 1984
	SbCl ₃	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC (28 j) croissance (taille)	1,13	Kimball, 1978
	SbCl ₃	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC (28 j) croissance (masse)	2,31	Kimball, 1978
	SbCl ₃	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC (28 j) survie des larves	4,5	Kimball, 1978

L'essai de LeBlanc et Dean 1984 est considéré comme valide, mais le résultat n'est pas utilisable et n'est cité qu'à titre indicatif.

4.2.2 Organismes terrestres

	Substance testée	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg /kg) (poids sec)	Référence
Plantes	Sb ₂ O ₃	<i>Hordeum vulgare</i>	NOEC (4 s)	4	Pearce, 1978
	K ₂ [C ₄ H ₂ O ₆ Sb] ₂	<i>Oryza sativa</i>	NOEC (98 j)	50	He and Yang, 1999
	K[Sb(OH) ₆]	<i>Oryza sativa</i>	NOEC (98 j)	150	He and Yang, 1999

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

	Substance testée	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg / kg) (poids sec)	Référence
	Sb ₂ O ₃	<i>Amaranthus caudatus</i>	NOEC (4 s)	400	Pearce, 1978
	Sb ₂ O ₃	<i>Chenopodium album</i>	NOEC (4 s)	400	Pearce, 1978
	Sb ₂ O ₃	<i>Zea mays</i>	NOEC (4 s)	400	Pearce, 1978
	K ₂ [C ₄ H ₂ O ₆ Sb] ₂	<i>Pisum sativum</i>	NOEC (4 s)	400	Pearce, 1978
Annélides	Sb ₂ (SO ₄) ₃	<i>Eisenia fetida</i>	CE ₁₀ (21 j)	17	Simini et al., 2002
	Sb ₂ (SO ₄) ₃	<i>Enchytraeus crypticus</i>	CE ₁₀ (28 j)	141	Kuperman et al., 2002
Insectes	Sb ₂ (SO ₄) ₃	<i>Folsomia candida</i>	CE ₁₀ (28 j)	49	Phillips et al., 2002

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 européenne 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant la 29^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Trichlorure d'antimoine

Indications de danger : C, N

Phrases de risque : R 34 - 51/53

Conseils de prudence : S 1/2 - 26 - 45 - 61

Limites de concentration :

C ≥ 10 % C C; R34

5 % ≤ C < 10 % Xi; R36/37/38

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Trioxyde d'antimoine

Indication de danger : Xn

Phrase de risque : R 40

Conseils de prudence : S 2 - 22 - 36/37

Pentachlorure d'antimoine

Indications de danger : C, N

Phrases de risque : R 34 - 51/53

Conseils de prudence : S 1/2 - 26 - 45 - 61

Limites de concentration :

$C \geq 25 \%$	C, N; R34-51/53
$10 \% \leq C < 25 \%$	C; R34-52/53
$5 \% \leq C < 10 \%$	Xi; R36/37/38-52/53
$2,5 \% \leq C < 5 \%$	R52/53

Composés de l'antimoine à l'exception du tétr oxyde (Sb_2O_4), du pent oxyde (Sb_2O_5), du trisulfure (Sb_2S_3), du pentasulfure (Sb_2S_5) et de ceux nommément cités dans l'annexe

Indications de danger : Xn, N

Phrases de risque : R 20/22 - 51/53

Conseils de prudence : S 2 - 61

Limites de concentration

$C \geq 25 \%$	Xn, N; R20/22-51/53
$2,5 \% \leq C < 25 \%$	Xn; R20/22-52/53
$0,25 \% \leq C < 2,5 \%$	Xn; R20/22

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.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Rubriques : 1171 - 1173 - 1176 - 2546 - 2561 - 2567

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail

France : Aide mémoire technique INRS ED 984 "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France"(INRS, 2006a) et Note documentaire ND 2245-202-06 "Indices biologiques d'exposition" (INRS, 2006b).

- Air : VME : 0,5 mg/m³
- Indices biologiques d'exposition : non concerné par manque de données disponibles.

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.

Total des pesticides dont l'antimoine: 0,10 µg/L

Valeur limite pour l'antimoine seul : 5 µg/L

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

Total des pesticides dont l'antimoine: 0,10 µg/L

Valeur limite pour l'antimoine seul : 5 µg/L

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2006)

Teneur seuil : 20 µg/L

5.4.2 Qualité de l'air

France :

- Décret n° 2002-213 du 15 février 2002 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

Non concerné

- Décret n° 2003-1085 du 12 novembre 2003 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

Non concerné

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

UE :

- Directive 1999/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant (CE, 1999).

Non concerné

- Directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant (CE, 2000).

Non concerné

- Directive 2002/3/CE du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.

Non concerné

- Directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant (CE, 2004).

Non concerné

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

Non concerné

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Non concerné

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

5.5.1 Compartiment aquatique

Des données long terme sur poissons et algues sont disponibles. Mais la plus faible valeur, concerne une donnée aiguë sur une espèce marine (CL₅₀ 96 h à 0,93 mg/L sur *Pagrus major* de Takayanagi, 2001).

Il n'est pas possible d'affirmer que cette plus forte sensibilité est propre à cette espèce. Takayanagi, 2001 ont en effet testé trois types de sels sur la même espèce, et la forme SbCl₅ apparaît beaucoup plus toxique que les formes SbCl₃ ou K[Sb(OH)₆] (pour ces deux derniers sels, la toxicité relevée est équivalente à celle des données disponibles pour les espèces de poissons d'eau douce). Dans les trois cas il a été vérifié que les sels étaient correctement dissous, et il y a une mesure analytique des concentrations.

Conformément à la méthodologie du guide technique européen, le "TGD" (E.C., 2003, Table 16, p 101), la PNEC proposée sera déterminée en appliquant un facteur d'extrapolation de 100 sur cette valeur.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

D'où :

$$PNEC_{EAU} = 9,3 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Cependant, cette valeur doit être considérée comme une recommandation intérimaire en attendant la publication du rapport d'évaluation des risques de l'Union Européenne. En effet, des nouvelles études, non publiées, pourraient modifier la valeur de cette PNEC. Le lecteur est invité à consulter régulièrement le site internet du Bureau Européen des Substances Chimiques¹ pour une valeur mise à jour.

5.5.2 Compartiment sédimentaire

Les données pour les organismes benthiques ne sont pas suffisantes pour déterminer une PNEC spécifique.

A titre indicatif, une PNEC pour le compartiment sédimentaire est calculée en utilisant la méthode du coefficient de partage. Cependant cette méthode n'est pas recommandée et doit être utilisée avec précaution :

- le partage entre l'eau et la phase solide peut être très variable selon la nature du sédiment, et les conditions locales,
- cette méthode fait l'hypothèse que la sensibilité des organismes benthiques est similaire à celle des organismes vivant dans la colonne d'eau. En particulier, la contamination par la voie orale est négligée.

$$PNEC_{mes} = (K_{mes-eau}/RHO_{mes}) \times (PNEC_{eau}) \times 1000$$

RHO_{mes} = Densité des matières en suspension (humide) (valeur par défaut : 1150kg.m⁻³)

$K_{mes-eau}$: Coefficient de partage entre les MES et l'eau avec

$$K_{mes-eau} = Feau_{mes} + Fsolid_{mes} \times (Kp_{mes} / 1000) \times RHOsolid$$

$Feau_{mes}$: Fraction d'eau dans le sol (valeur par défaut : 0,9 m³.m⁻³)

$Fsolid_{mes}$: Fraction solide dans les MES (valeur par défaut : 0,1 m³.m⁻³)

Kp_{mes} : Coefficient de partage eau-MES (L.kg⁻¹)

$RHOsolid$: 2500 kg. m³

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Les valeurs générique du TGD relatives aux matières en suspension (MES) ont été utilisées. Les valeurs de coefficient de partage sont extrêmement variable: le 10^{ème} percentile de log Kp_{mes} est de l'ordre de 3,1 et le 90^{ème} percentile de log Kp_{mes} de l'ordre de 4,2.

D'où une PNEC_{mes} qui serait comprise entre 2,55 mg.kg⁻¹ (MES humides) et 32,09 mg.kg⁻¹ (MES humides)

Cette valeur doit être considérée comme provisoire en attendant la publication du rapport d'évaluation des risques de l'Union Européenne. En effet, des études complémentaires spécifiques aux organismes benthiques, non publiées, pourraient modifier la valeur de cette PNEC. Le lecteur est invité à consulter régulièrement le site internet du Bureau Européen des Substances Chimiques pour une valeur mise à jour.

5.5.3 Compartiment terrestre

On dispose de NOEC long terme pour au moins deux niveaux trophiques différents (plantes et décomposeurs).

La plus faible valeur disponible est celle de Pearce, 1978 sur *Hordeum vulgare* à 4 mg/ kg (poids sec)

Conformément à la méthodologie du guide technique européen, le "TGD" (E.C., 2003, Table 20, p 118), la PNEC proposée sera déterminée en appliquant un facteur d'extrapolation de 50 sur cette valeur.

D'où :

$$PNEC_{SOL (sec)} = 80 \text{ } \mu\text{g/kg (poids sec)}$$

La valeur exprimée en terme de poids humide peut être estimée selon la formule :

$$PNEC_{sol (humide)} = PNEC_{sol (sec)} \times (F_{solid_{sol}} \times RHO_{SOLIDE}) / RHO_{sol}$$

Avec :

F_{solid_{sol}} : (valeur par défaut 0,6 m³.m⁻³)

RHO_{SOLIDE} : (valeur par défaut : 2500 kg.m⁻³)

RHO_{sol} : (valeur par défaut : 1700 kg.m⁻³)

D'où :

$$PNEC_{SOL (humide)} = 71 \text{ } \mu\text{g/kg (poids humide)}$$

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Cette valeur doit être considérée comme provisoire en attendant la publication du rapport d'évaluation des risques de l'Union Européenne. En effet, des études complémentaires, non publiées, pourraient modifier la valeur de cette PNEC. Le lecteur est invité à consulter régulièrement le site internet du Bureau Européen des Substances Chimiques pour une valeur mise à jour.

6. METHODES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

L'ensemble des méthodes décrites dans la suite de ce chapitre concerne l'antimoine et ses composés qui seront toujours dosés sous forme d'antimoine (Sb).

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

Les échantillons doivent être prélevés et conservés dans des flacons en matière plastique (tel que polyéthylène haute densité ou PTFE). Ces récipients doivent être préalablement nettoyés avec de l'acide nitrique à 10 % (v/v).

Extraction

L'antimoine peut être dosé sous 3 formes :

- L'antimoine dissous : il se retrouve dans la phase liquide du prélèvement d'eau récupérée après filtration sur membrane de porosité 0,45 µm. Cette filtration doit avoir lieu dès que possible après le prélèvement. Le filtrat doit être immédiatement acidifié à l'acide nitrique (0,5 % v/v).
- L'antimoine particulaire : il s'agit de l'antimoine récupéré sur le filtre 0,45 µm ; filtre qui est ensuite attaqué à l'acide pour le dosage de l'antimoine.
- L'antimoine total : il est obtenu en faisant la somme des dosages de l'antimoine dissous et de l'antimoine particulaire. Il est cependant possible d'effectuer l'analyse de l'antimoine total en procédant à une digestion appropriée de l'échantillon, sans filtration préalable. Cela n'est possible que lorsque la quantité de matières en suspension (particules) n'est pas trop importante.

Dosage

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse de l'antimoine minéralisé :

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS)
- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF-AAS)

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe « antimoine »). La différence entre les 2 méthodes se situe au niveau de l'atomisation : la flamme ne permet pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection aussi faibles qu'en atomisation électrothermique.

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

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente forme de détection ; il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies de l'antimoine 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 faibles comme de fortes 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 où il est ionisé. Les ions ainsi formés sont ensuite séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports (m/z) sont caractéristiques d'un élément.

6.2.2 Air

Prélèvement

Les méthodes normalisées qui existent s'appliquent au domaine de l'air des lieux de travail et au domaine de l'émission.

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 un débit de l'ordre du litre par minute.

La surveillance de la qualité de l'air à l'émission concerne les prélèvements réalisés sur des effluents gazeux des incinérateurs de déchets dangereux par exemple ou des cheminées de sites industriels. Les prélèvements d'effluents canalisés sont réalisés dans des conditions d'iso-cinétisme. Dans ce cas, les particules sont récupérées sur un filtre et la phase gazeuse est piégée dans un (ou plusieurs) barboteur(s) à l'aide d'un mélange d'acides appropriés.

Il n'existe à ce jour pas de méthode de référence pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant.

Extraction

Les filtres sont 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

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

micro-onde. Le minéralisat est ensuite repris à l'eau distillée et convient dans ce cas à l'analyse par absorption atomique, par ICP-AES ou par ICP-MS.

Dosage

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse de l'antimoine minéralisé :

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS)
- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF-AAS)

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe « antimoine »).

La différence entre les 2 méthodes se situe au niveau de l'atomisation : la flamme ne permet pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection aussi faibles qu'en atomisation électrothermique.

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

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente forme de détection ; il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies de l'antimoine 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 faibles comme de fortes 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 où il est ionisé. Les ions ainsi formés sont ensuite séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports (m/z) sont caractéristiques d'un élément.

6.2.3 Sols

Prélèvement

Pré-traitement de l'échantillon avant analyse : l'échantillon est séché (à l'air, à l'étuve à 40°C ou par lyophilisation, selon la nature du sol) puis tamisé à 2 mm. Le refus de tamisage est conservé et le tamisat est broyé à une granulométrie inférieure à 200 µm avant l'étape de minéralisation.

Extraction

Le traitement préalable des sols requiert une mise en solution de l'antimoine par attaque acide. Le traitement des échantillons peut s'effectuer par chauffage micro-onde (ouvert ou fermé). Ces méthodes de minéralisation sont beaucoup plus rapides que les chauffages sur plaque. Elles tendent aujourd'hui de plus en plus à être normalisées.

Outre les méthodes traitant de l'analyse des métaux dans les sols pollués, il est également possible de se rattacher aux méthodes dédiées à la caractérisation des déchets. Dans ce

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

domaine, il existe deux nouvelles normes qui concernent plusieurs métaux, dont l'antimoine :

- La norme NF EN 13656 qui décrit une méthode de digestion réalisée par micro-onde avec un mélange d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique,
- La norme NF EN 13657 qui décrit une extraction à l'eau régale en micro-onde.

Dosage

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse de l'antimoine minéralisé :

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS)
- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF-AAS)

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe « manganèse »). La différence entre les 2 méthodes se situe au niveau de l'atomisation : la flamme ne permet pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection aussi faibles qu'en atomisation électrothermique.

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

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente forme de détection ; il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies de l'antimoine 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 faibles comme de fortes 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 où il est ionisé. Les ions ainsi formés sont ensuite séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports (m/z) sont caractéristiques d'un élément.

6.2.4 Autres compartiments

Les déchets solides peuvent représenter un autre compartiment. Les chapitres « prélèvement », « extraction » et « dosage » sont identiques à ceux décrits pour le compartiment « sols ».

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A / NF EN ISO 5667 -3 : Qualité de l'eau - Echantillonnage - Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons - juin 2004.

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.

B / 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 3 éléments (dissous, particuliers ou totaux) dans les eaux brutes, potables ou résiduaires. La limite de détection pour l'antimoine aux deux longueurs d'onde suivantes 206,833 et 217,581 nm est de 100 µg/L.

Le choix des longueurs d'onde dépend de la matrice car il existe plusieurs types d'interférents pouvant conduire à des inexactitudes dans le dosage des éléments à l'état de traces. Pour remédier à des problèmes d'interférences, il est possible de réaliser un balayage en longueur d'onde pour détecter toute éventuelle interférence spectrale possible.

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.

Interférents

Dans le cas de l'antimoine, les interférents majeurs connus sont Al, Cr, Fe, Ni, Ti, Mg, Mn et V.

C / NF EN ISO 15586 : Qualité de l'eau - Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite - mai 2004.

Domaine d'application

Cette norme s'applique à l'analyse de l'antimoine dans des échantillons d'eaux de surface, d'eaux souterraines, d'eaux potables, d'eaux usées et de sédiments.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Le domaine de travail optimal pour l'antimoine s'étend de 10 à 100 µg/L avec une limite de détection de 1 µg/L.

Principe

L'échantillon est injecté dans le four graphite du spectromètre d'absorption atomique. L'échantillon y est séché, pyrolysé et atomisé par augmentation de la température, augmentation qui se fait par pallier successif.

Interférents

La présence de chlorures en concentration élevée dans l'échantillon analysé peut conduire à des teneurs faibles pour l'antimoine, comme pour d'autres éléments analysés. En effet, les molécules formées avec les chlorures ont alors une volatilité plus importante.

D / NF EN ISO 17294 - 2 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments - avril 2005.

Domaine d'application

Cette norme s'applique à l'analyse de l'antimoine dans des échantillons d'eaux de surface, d'eaux souterraines, d'eaux potables, d'eaux usées relativement peu chargées. Elle peut s'étendre à l'analyse de l'antimoine dans des boues et des sédiments après digestion en tenant compte des interférences possibles.

Dans les eaux peu polluées, les limites de dosage se situent entre 0,1 et 1,0 µg/L. Les limites peuvent être plus élevées en présence d'interférents ou d'effet mémoire.

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.

Interférents

Il existe 2 types d'interférences :

- les interférences spectrales. Dans le cas de l'antimoine, pour l'isotope 123, la principale interférence est due au tellure.
- Les interférences non spectrales. Elles dépendent des différentes propriétés physiques des solutions (matrice, viscosité) qui peuvent avoir un effet sur le signal. Ce type d'interférence peut être corrigé avec l'utilisation d'un étalon interne ou par dilution de l'échantillon. Ces interférences peuvent également provenir de la salinité de la solution, ou des résidus de l'échantillon, qui ont tendance à créer un effet mémoire. Ceci démontre l'intérêt de réaliser des contrôles avec des blancs de solution.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

E / 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 de 36 éléments chimiques dont l'antimoine, présents dans les particules d'aérosols, et ce, quelle que soit la méthode d'échantillonnage. Le dosage est réalisé par spectrométrie atomique (émission ou absorption). Elle ne convient pas pour évaluer l'exposition totale à un élément quand celui-ci est présent 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 mises en solution par les méthodes chimiques choisies en fonction des éléments à doser, de la composition de l'échantillon et éventuellement de la nature du filtre.

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-AES. Un étalonnage externe est utilisé lors de l'emploi de ces trois techniques.

F / XP X 43-051 : Qualité de l'air. Emission de sources fixes. Détermination de l'émission totale de métaux lourds et d'autres éléments spécifiques - janvier 2001.

Domaine d'application

Cette méthode décrit une méthode de référence manuelle pour déterminer la concentration massique en éléments spécifiques (Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl, V) dans des effluents gazeux. La gamme de concentrations en éléments spécifiques est comprise entre 0,005 et 5 mg/m³.

Il convient d'utiliser du matériel résistant à la corrosion et inerte pour tout dispositif en contact avec l'échantillon afin d'éviter sa contamination en éléments métalliques. Tout le matériel en contact avec l'échantillon doit être nettoyé que ce soit pour le prélèvement ou la minéralisation pour éviter toute source de pollution.

Principe

Il s'agit de prélever de manière isocinétique un échantillon représentatif d'un effluent gazeux pendant un temps donné, en contrôlant le débit et en connaissant le volume prélevé. Les poussières présentes sont recueillies sur un filtre, puis les vapeurs sont piégées dans des barboteurs contenant une solution appropriée (H₂O₂ 5 % (v/v) et HNO₃ 5 % (v/v)). Les filtres et les barboteurs sont récupérés pour une analyse ultérieure. Les résultats sont exprimés en mg/m³ pour chaque élément spécifique.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

G / NF EN 14385 : Emission de sources fixes. Détermination de l'émission totale de As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl et V - mai 2004.

Domaine d'application

Cette méthode décrit une méthode de référence manuelle pour déterminer la concentration massique en éléments spécifiques (Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl, V) dans des effluents gazeux. La gamme de concentrations en éléments spécifiques est comprise entre 0,005 et 5 mg/m³.

Il convient d'utiliser du matériel résistant à la corrosion et inerte pour tout dispositif en contact avec l'échantillon afin d'éviter sa contamination en éléments métalliques. Tout le matériel en contact avec l'échantillon doit être nettoyé que ce soit pour le prélèvement ou la minéralisation pour éviter toute source de pollution.

Principe

Il s'agit de prélever de manière isocinétique un échantillon représentatif d'un effluent gazeux pendant un temps donné, en contrôlant le débit et en connaissant le volume prélevé. Les poussières présentes sont recueillies sur un filtre, puis les vapeurs sont piégées dans des barboteurs contenant une solution appropriée (H₂O₂ 5 % (v/v) et HNO₃ 5 % (v/v)).

Les filtres et les barboteurs sont récupérés pour une analyse ultérieure. Les résultats sont exprimés en mg/m³ pour chaque élément spécifique. Les analyses peuvent être réalisées, au choix, par spectrométrie d'absorption atomique ou par ICP/OES mais d'autres types de matériel peuvent être utilisés s'ils répondent aux exigences fixées.

H / NF ISO 11464 : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques - décembre 1994.

Domaine d'application

Cette norme décrit les 5 types de prétraitements des échantillons : séchage, broyage, tamisage, séparation et pulvérisation.

I / 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 four graphite, ICP-AES et ICP-MS.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

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).

6.3.2 Autres méthodes

J / PR NF ISO 20280 : Qualité du sol - Dosage de l'arsenic, de l'antimoine et du sélénium dans les extraits du sol à l'eau régale par spectrométrie d'absorption atomique électro thermique ou à génération d'hydroxyde (juillet 2004).

K / OSHA - Method ID-121: Metal and metalloid particulates in workspace atmospheres (atomic absorption) - 1985 (revised february 2002)

L / OSHA - Method 125G: Metal and metalloid particulates in workspace atmospheres (ICP analysis)- november 1988 (revised april 1991).

M / NIOSH 7300: Elements by ICP- 15 August 1990 (revised 15 august 1994).

N / NF ISO 11466 : Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale - juin 1995.

O / NF EN 13656 : Caractérisation des déchets. Digestion assistée par micro-onde avec un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique (HNO₃) et chlorhydrique (HCl) pour la détermination ultérieure d'éléments - janvier 2003.

6.3.3 Tableau de synthèse

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

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

7. BIBLIOGRAPHIE

Adriano D.C. (1986) - Trace elements in the terrestrial environment New York (USA), Springer-Verlag.

Amiard J.C. (1973) - Accumulation of antimony -125 by some Groups of Marine Organism. Atomic Energy Commission. Cherbourg, France. Rep N° CEA-R-4530.

ATSDR (1992) - Toxicological Profiles for antimony and compounds. 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>.

Bechtel J. (1998) - Radiological Benchmarks for screening contaminants of potential concern for effects on aquatic biota at Oak Ridge national laboratory. Bechtel Jacobs Company LLC. Oak Ridge, Tennessee.

Belyaeva A.P. (1967) - The effect of antimony on reproduction. *Gig Truda Prof Zabol*, 11, 32.

Benson A.A. (1998) Antimony metabolites in marine algae., *In: The biological alkylation of heavy elements*, Eds, pp 135-137.

Bio/dynamics (1985) - A three month inhalation toxicity study of antimony trioxide in the rat followed by a recovery period. Prepared by Bio/dynamics, Inc., E. Millstone, NJ for the antimony oxide industry association. Washington, DC.

Bio/dynamics (1990) - A one year inhalation toxicity study of antimony trioxide in the rat (with a one year recovery period). Prepared by Bio/dynamics, Inc., E. Millstone, NJ for the antimony oxide industry association. Washington, DC.

Bonotto S. B.A., Colard J., Cinelli F, Kirchmann R., Mathot P., Nuyts G., (1983) - Experimental uptake study of 60 Co, 137 Cs, 125 Sb and 65 Zn in four marine algae. Radioactive wastes and the ocean. USA, pp. 287-302.

Bradley W.R. and Frederick W.G. (1941) - The toxicity of antimony-animal studies. *Ind Med*, 10, 15-22.

Brieger H., Semisch C.W., Stasney J. and Piatnek D.A. (1954) - Industrial antimony poisoning. *Ind Med Surg*, 23, 521-523.

Bringmann G. (1978) - Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Protozen. I. Bakterienfressende Flagellaten (Modelorganismus: *Entosiphon sulcatum* Stein). *Zeitschrift Wasser-Abwasser Forschung*, 11, 6, 210-215.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Bringmann G. and Kühn R. (1978) - Grenzwerte der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungshemmtest. *Vom Wasser*, **50**, 45-60.

Brooke L.T., Call D.J., Poirier S.H., Lindberg C.A. and Markee T.P. (1986) - Acute toxicity of antimony III to several species of freshwater organisms. In partial fulfillment of work assignment no 45, task order no 4, subcontract no F-4114(8834)-411 1-12. Report to Battelle Memorial Research Institute, Columbus, OH 43201.

Cawse P.A., Jones I.S. and Cox G.M. (1976) - Cultivation and multi-element analysis of vegetables and grass in soil contaminated with trace elements. *Can J Plant Sci*, **56**, 1, 127-131.

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

CE (1999) - Directive 99/30/CE du Conseil du 22 avril 1999. Communauté européenne. Bruxelles, Belgique.

CE (2000) - Directive 00/69/CE du Conseil du 16 novembre 2000. Communauté européenne. Bruxelles, Belgique.

CE (2004) - Directive 04/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004. Communauté européenne. Bruxelles, Belgique.

Chapman P.F., Fairbrother A. and Brown D. (1998) - A critical evaluation of safety (uncertainty) factors for ecological risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**, 1, 99-108.

Cooper D.A., Pendergrass E.P., Vorwald A.J., Mayock R.L. and Brieger H. (1968) - Pneumoconiosis among workers in an antimony industry. *Am J Roentgenol Radium Ther Nucl Med*, **103**, 3, 496-508.

Cutter G.A., Cutter L.S., Featherstone A.M. and Lohrenz S.E. (2001) - Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res II*, **48**, 2895-2915.

Dernehl C.U., Nau C.A. and Sweets H.H. (1945) - Animal studies on the toxicity of inhaled antimony trioxide. *J Ind Hyg Toxicol*, **27**, 9, 256-262.

Doe K.G., Parker W.R., Ponsford S.J. and Vaughan J.D.A. (1987) - The acute and chronic toxicity of antimony to *Daphnia magna* and rainbow trout. Environmental Protection Service. Conservation and Protection, Environment Canada. 45 Alderney Drive, Dartmouth, Nova Scotia. B2Y 2N6.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Dunn J.T. (1928) - A curious case of antimony poisoning. *Analyst*, **531**, 532-533.

E.C. (2003) - Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Office for Official Publications of the European Communities. Luxembourg.

Edel J., Marafante E. and Sabbioni E. (1983) - Metabolic behaviour of inorganic forms of antimony in the rat. *Proc Heavy Metal Environ Int Conf*, **1**, 574-577.

Edwards R., Lepp N.W. and Jones K.C. (1995) Other less abundant elements of potential environmental significance. vol, *In: Heavy metals in soils*, B. J. Alloway Eds, pp. 307-310.

Felicetti S.A., Thomas R.G. and McClellan R.O. (1974b) - Metabolism of two valence states of inhaled antimony in hamsters. *Am Ind Hyg Assoc J*, **35**, 5, 292-300.

Felicetti S.W., Thomas R.G. and McClellan R.O. (1974a) - Retention of inhaled antimony-124 in the beagle dog as a function of temperature of aerosol formation. *Health Phys*, **26**, 6, 515-531.

Filella M., Belzile N. and Chen Y.-W. (2002) - Antimony in the environment: a review focused on natural waters - I. Occurrence. *Earth-Sci Rev*, **57**, 125-176.

Gerber G.B., Maes J. and Eykens B. (1982) - Transfer of antimony and arsenic to the developing organism. *Arch Toxicol*, **49**, 2, 159-168.

Goodwin L.G. and Page J.E. (1943) - A study of the excretion of inorganic antimonials using a polarographic procedure. *Biochem J*, **37**, 198-209.

Gross P., Brown J.H.U. and Hatch T.F. (1952) - Experimental endogenous lipid pneumonia. *Am J Pathol*, **28**, 211-221.

Groth D.H., Stettler L.E., Burg J.R., Busey W.M., Grant G.C. and Wong L. (1986) - Carcinogenic effects of antimony trioxide and antimony ore concentrate in rats. *J Toxicol Environ Health*, **18**, 4, 607-626.

Guide de la chimie (2004) - Antimoine Paris, CHIMEDIT, p 164.

Guide de la chimie (2004) - Pentasulfure d'antimoine Paris, CHIMEDIT, p 658.

Guide de la chimie (2004) - Pentoxyde d'antimoine Paris, CHIMEDIT, p 659.

Guide de la chimie (2004) - Tartrate de potassium et d'antimoine Paris, CHIMEDIT, p 761.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Guide de la chimie (2004) - Trichlorure d'antimoine Paris, CHIMEDIT, p 796.

Guide de la chimie (2004) - Trioxyde d'antimoine Paris, CHIMEDIT, p 812.

Guide de la chimie (2004) - Trisulfure d'antimoine Paris, CHIMEDIT, p 816.

Gurleyuk H., Van Fleet-Stalder V. and Chasteen T.G. (1997) - Confirmation of the biomethylation of antimony compounds. *Appl Organometal Chem*, **11**, 471-483.

Hammel W., Debus R. and Steubing L. (2000) - Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*, **41**, 11, 1791-1798.

He M. and Yang J. (1999) - Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue. *Sci Total Environ*, **243/244**, 149-155.

Heitmuller P.T., Hollister T.A. and Parrish P.R. (1981) - Acute Toxicity of 54 Industrial Chemicals to Sheepshead Minnows (*Cyprinodon variegatus*). *Bull Environ Contam Toxicol*, **27**, 5, 596-604.

Hiraoka N. (1986) - The toxicity and organ-distribution of antimony after chronic administration to rats. *J Kyoto Prefect Univ Med*, **95**, 997-1017.

Hirner A.V., Feldmann J., Goguel R., Rapsomanikis S., Fisher R. and Andrae M.O. (1994) - Volatile metal and metalloid species in gases from municipal waste deposits. *Appl Organometal Chem*, **8**, 65-69.

Haupt K., Zgoda J.C. and Stahlbaum C.C. (1984) - Use of taste repellants and emetics to prevent accidental poisoning of dogs. *Am J Vet Res*, **45**, 8, 1501-1503.

HSDB (2003) - Antimony. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2005) - Antimony compounds. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

IAEA (1994) - Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments. International Atomic Energy Agency. Vienna, Austria. Technical Report Series, No. 364. IARC (1989) - IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon, World Health Organization, vol 47.

IBTL (1972) - Acute toxicity with antimony oxide. Industrial Biotest Laboratories. OTS206223.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

ICRP (1981) - Limits of intakes of radionuclides by workers. Metabolic data for antimony. International Commission on Radiological Protection. ICRP publication 30, part 3.

INRS (1992) - Fiche toxicologique n°202 - trihydrure d'antimoine. Institut National de Recherche et de Sécurité. http://www.inrs.fr/index_fla.html.

INRS (2000) - Fiche toxicologique n°198 - trioxyde de diantimoine. Institut National de Recherche et de Sécurité. http://www.inrs.fr/index_fla.html.

INRS (2006a) - Aide mémoire technique n°984 - Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. Institut National de Recherche et de Sécurité. <http://www.inrs.fr>.

INRS (2006b) - Note documentaire n° 2245-202-06 - Indices biologiques d'exposition. Institut National de Recherche et de Sécurité. <http://www.inrs.fr>.

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

JOCE (1994) - Commission Directive 94/69/EC, 21th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

JOCE (1998) - Commission Directive 98/98/EC, 25th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

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

Juhnke I. and Lüdemann D. (1978) - Results of the investigation of 200 Chemical Compounds for Acute Fish Toxicity with the Golden Orfe Test (Ergebnisse der Untersuchung von 200 chemischen Verbindung auf akut: Fischtoxizität mit dem Goldorfentest). *Zeitschrift Wasser-Abwasser Forsch*, **11**, 5, 161-164.

Kabata-Pendias A. and Pendias H. (1992) - Trace elements in soils and plants. London (UK), CRC Press. 2nd Ed.

Kanisawa M. and Schroeder H.A. (1969) - Life term studies on the effect of trace elements on spontaneous tumors in mice and rats. *Cancer Res*, **29**, 4, 892-895.

Khargarot B.S. (1991) - Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm, *tubifex tubifex* (Muller). *Bull Environ Contam Toxicol*, **46**, 906-912.

Khargarot B.S. and Ray P.K. (1989) - Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus. *Ecotoxicol Environ Saf*, **18**, 109-120.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Kimball G. (1978) - The Effects of Lesser Known Metals and One Organic to Fathead Minnows (*Pimephales promelas*) and *Daphnia magna*. Manuscript, Dep.of Entomology, Fisheries and Wildlife, University of Minnesota, Minneapolis, USA.

King L.D. (1988) - Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. *J Environ Qual*, 17, 2, 239-246.

Kuperman R.G., Checkai R.T., Phillips C.T., Simini M., Speicher J.A. and Barclift D.J. (2002) - Toxicity assessments of antimony, barium, beryllium, and manganese for development of ecological soil screening levels (Eco-SSL) using *Enchytraeid* reproduction benchmark values. Chemical Biological Center. US Army soldier and biological chemical command. Aberdeen Proving Ground, MD, USA: Edgewood. Report no. ECBC-TR-324.

LeBlanc G.A. and Dean J.W. (1984) - Antimony and Thallium Toxicity to Embryos and Larvae of Fathead Minnows (*Pimephales promelas*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 32, 5, 565-569.

Lin H.C. and Hwang P.P. (1998) - Acute and chronic effects of antimony chloride ($SbCl_3$) on Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) larvae. *Bull Environ Contam Toxicol*, 61, 129-134.

Lynch B.S. and al e. (1999) - Review of subchronic/chronic toxicity of antimony potassium tartrate. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 30, 9-17.

Mann H. F.W.S. (1988) - Bio-recovery. Biogeochemical cycling of the elements in some fresh water algae from gold and uranium mining districts. 1, pp. 3-26.

Merck (1996) - The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Merck and co., Inc. 12th.

Mulder D.E., Cardinaals J.M., Mak J.K. and Van Knippenberg J.A.J. (1986) - Review of literature data on antimony and some anorganic antimony compounds. NOTOX. DHV Consultancy Engineers, Toxicological Research and Consultancy.

Muramatsu Y. and Parr R.M. (1988) - Concentrations of some trace elements in hair, liver and kidney from autopsy subjects--relationship between hair and internal organs. *Sci Total Environ*, 76, 1, 29-40.

Myers R.C., Homan E.R., Well C.S. and Webb G.A. (1978) - Antimony trioxide range-finding toxicity studies. Carnegie-Mellon Institute of Research, Carnegie-Mellon University. Pittsburgh, PA. OTS206062, Sponsored by Union Carbide Corp., Danbury.

Newton P.E., Bolte H.F., Daly I.W., Pillsbury B.D., Terrill J.B., Drew R.T., Ben_Dyke R., Sheldon A.W. and Rubin L.F. (1994) - Subchronic and chronic

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

inhalation toxicity of antimony trioxide in the rat. *Fundam Appl Toxicol*, **22**, 4, 561-576.

OEHHA (1996) - REL antimony. Office of Environmental Health Hazard Assessment. http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/pdf/.

OEHHA (2002) - The air toxics hot spots program guidance manual for preparation of health risk assessments. Appendix L. Public Review Draft. Office of Environmental Health Hazard Assessment.

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

OMS (2006) - Guidelines for drinking-water quality. First addendum to third edition. World Health Organization. Geneva. 3rd.

Pearce J.A. (1978) The effect of antimony on plants. A thesis submitted for the degree of doctor of philosophy. The University of Newcastle upon Tyne.

Phillips C.T., Checkai R.T., Kuperman R.G., Simini M., Speicher J.A. and Barcliff D.J. (2002) - Toxicity assessments of antimony, barium, beryllium, and manganese for development of ecological soil screening levels (Eco-SSL) using *Folsomia* reproduction benchmark values. Report no. ECBC-TR-326. Chemical Biological Center. US Army soldier and biological chemical command. Aberdeen Proving Ground, MD, USA: Edgewood.

Poon R. and al e. (1998) - Effects of antimony on rats following 90-day exposure via drinking water. *Food and Chemical Toxicology*, **36**, 1, 21-35.

Potkonjak V. and Pavlovich M. (1983) - Antimoniosis : a particular form of pneumoconiosis. I. Etiology, clinical and X-ray findings. *Int Arch Occup Environ Health*, **51**, 3, 199-207.

Price N.H., Yates W.G. and Allen S.D. (1979) - Toxicity evaluation for establishing IDLH values. Prepared for the National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH. PB87-229498.

Renes L.E. (1953) - Antimony poisoning in industry. *Arch Ind Hyg*, **7**, 99-108.

RIVM (1999) - Environmental Risk Limits in the Netherlands. RIVM. 601640 001.

RIVM (2005) - Environmental Risk Limits For Nine Trace Elements. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu. Bilthoven. 601501029/2005.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

Rossi F., Acampora R., Vacca C., Maione S., Matera M.G., Servodio R. and Marmo E. (1987) - Prenatal and postnatal antimony exposure in rats: effect on vasomotor reactivity development of pups. *Teratog Carcinog Mutagen*, **7**, 5, 491-496.

Schroeder H.A., Mitchener M., Balassa J.J., Kanisawa M. and Nason A.P. (1968) - Zirconium, niobium, antimony and fluorine in mice: effects on growth, survival and tissue levels. *J Nutr*, **95**, 1, 95-101.

Schroeder H.A., Mitchener M. and Nason A.P. (1970) - Zirconium, niobium, antimony, vanadium and lead in rats: life term studies. *J Nutr*, **100**, 1, 59-68.

Simini M., Checkai R.T., Kuperman R.G., Phillips C.T., Speicher J.A. and Barclift D.J. (2002) - Toxicity assessments of antimony, barium, beryllium, and manganese for development of ecological soil screening levels (Eco-SSL) using earthworm (*Eisenia fetida*) benchmark values. Report no. ECBC-TR-325. Chemical Biological Center. US Army soldier and biological chemical command. Aberdeen Proving Ground, Edgewood MD, USA.

Sloof W., Bont P.F.H., Hesse J.M. and Loos B. (1992) - Exploratory report Antimony and Antimony compounds. Report : NL. PB93-224004; RIVM-710401020, National institute of public health and environmental protection. Bilthoven.

Stevenson C.J. (1965) - Antimony spots. *Transactions of the St John's hospital dermatology society*, **51**, 40-42.

Sumino K., Hayakawa K., Shibata T. and Kitamura S. (1975) - Heavy metals in normal Japanese tissues. Amounts of 15 heavy metals in 30 subjects. *Arch Environ Health*, **30**, 10, 487-494.

Sunagawa S. (1981) - Experimental studies on antimony poisoning. *Igaku kenkyu*, **51**, 129-142.

Takagi Y., Matsuda S., Imai S., Ohmori Y., Masuda T., Vinson J.A., Mehra M.C., Puri B.K. and Kaniewski A. (1986) - Trace elements in human hair: an international comparison. *Bull Environ Contam Toxicol*, **36**, 6, 793-800.

Takayanagi K. (2001) - Acute toxicity of waterborne Se(IV), Se(VI), Sb(III), and Sb(V) on Red Seabream (*Pargus major*). *Bull Environ Contam Toxicol*, **66**, 808-813.

Thomas R.G., Felicetti S.W., Lucchino R.V. and McClellan R.O. (1973) - Retention patterns of antimony in mice following inhalation of particles formed at different temperatures. *Proc Soc Exp Biol Med*, **144**, 2, 544-550.

Ullmann (1985) - Antimoine. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th, A3, pp. 55-72.

ANTIMOINE ET SES DÉRIVÉS

US EPA (IRIS) (1991) - Antimony - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD). U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US EPA (IRIS) (1995) - Antimony trioxide - Reference Concentration for Chronic Inhalation Exposure (RfC). <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US-EPA (1978) - In depth studies on health and environmental impacts of selected water pollutants. US-EPA. Duluth. Contract N° 68-01-4646.

Wang L.C.K., Winston J.M. and Hagensen J. (1979) - Study of carcinogenicity and toxicity of inhaled antimony trioxide, antimony ore concentrate and thallic oxide in rats. Prepared for the National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH. OTS0511065.

Watt W.D. (1983) - Chronic inhalation toxicity of antimony trioxyde: validation of the threshold limit value. Wayne State University. Detroit, MI, USA.