

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Dernière mise à jour : 27/07/2006

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - N. HOUEIX - G. GAY - B. JOLIBOIS - G. LACROIX -
J.P. LEFEVRE - H. MAGAUD - A. MORIN - S. TISSOT

DOCUMENTATION

C. GILLET

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

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

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	6
1.3 Utilisations	7
1.4 Principales sources d'exposition	8
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	9
2.1 Paramètres physico-chimiques	9
2.2 Comportement	13
2.2.2 Dans les sols	14
2.2.3 Dans l'air	14
2.3 Persistance	15
2.3.1 Dégradation abiotique	15
2.3.2 Biodégradation	15
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	15
2.4.1 Organismes aquatiques	15
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	17
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	21
3.1 Devenir dans l'organisme	21
3.2 Toxicologie aiguë	22
3.3 Toxicologie chronique	24
3.3.1 Effets systémiques	24
3.3.2 Effets cancérigènes	27
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	30

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

3.4 Valeurs toxicologiques de référence	31
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	31
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	34
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	39
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	39
4.1.1 Organismes aquatiques	39
4.1.2 Organismes terrestres	41
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	41
4.2.1 Organismes aquatiques	41
4.2.2 Organismes terrestres	45
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	45
5.1 Classification - Milieu de travail	45
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	46
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	46
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	46
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	46
5.4.2 Qualité de l'air	47
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	48
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	48
Propositions de l'INERIS	48
5.5.1 Compartiment aquatique	48
5.5.2 Compartiment sédimentaire	49
5.5.3 Compartiment oral	49
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	50
6.1 Familles de substances	50
6.2 Principes généraux	50
6.2.1 Eau	50
6.2.2 Air	51
6.2.3 Sols	52

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

6.3 Principales méthodes	54
6.3.1 Présentation des méthodes	54
6.3.2 Autres méthodes	59
6.3.3 Tableau de synthèse	60
7. BIBLIOGRAPHIE	60

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
nickel Ni	7440-02-0	231-111-4		solide cristallisé
nickel tétracarbonyle	13463-39-3	236-669-2	nickel carbonyle	liquide
acétate de nickel Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	373-02-4	206-761-7	diacétate de nickel nickel(2+) acetate nickel(II) acetate nickelous acetate acetic acid, nickel(2+) salt nickel diacetate	solide cristallisé
chlorure de nickel NiCl ₂	7718-54-9	231-743-0	dichlorure de nickel nickel chloride nickel(II) chloride nickel dichloride	solide cristallisé
nitrate de nickel Ni(NO ₃) ₂	13138-45-9	236-068-5	dinitrate de nickel nickel nitrate nickel(II) nitrate nickel(2+) nitrate nitric acid, nickel(II) salt nitric acid, nickel(2+) salt	solide cristallisé
oxyde de nickel NiO	1313-99-1	215-215-7	monoxyde de nickel nickel oxide nickel(II) oxide nickel protoxide	poudre

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
sulfate de nickel NiSO ₄	7786-81-4	232-104-9	nickel sulfate	solide cristallisé
sous-sulfure de nickel Ni ₃ S ₂	12035-72-2	234-829-6	disulfure de nickel nickel sulfide trinickel sulfide nickel subsulfide	solide cristallisé

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Impuretés

Dans l'oxyde de nickel, présence de cobalt, de cuivre, de fer, et de soufre (teneurs < 1 %).
Pas de données disponibles pour les autres composés.

1.2 Principes de production

Le nickel est obtenu principalement à partir de minerais de nickel sulfurés (pyrrhotite nickeliféreuse, pentlandite, chalcopyrite) dans lesquels sont également présents le fer et le cuivre.

Le minerai est broyé, enrichi par flottation et séparation magnétique suivie d'un grillage et d'une fusion. La matte obtenue est ensuite traitée par un procédé pyrométallurgique (grillage de l'oxyde et réduction en métal) ou hydrométallurgique (formation d'une solution de sel de nickel et réduction en métal).

Le nickel brut obtenu peut ensuite être purifié par une méthode électrolytique ou par un procédé dans lequel le métal brut et l'oxyde de carbone réagissent à 200/300 °C pour former du nickel carbonyle qui se décompose sélectivement d'abord en nickel et monoxyde de carbone puis dans des délais plus longs en carbonyles des autres éléments présents. Ce procédé permet d'obtenir du nickel pur à plus de 99,9 %.

Le nickel carbonyle est formé par réaction du monoxyde de carbone avec de la poudre de nickel à 50 °C.

L'acétate de nickel est produit par réaction de l'oxyde noir de nickel avec l'acide acétique.

Le chlorure de nickel est formé par réaction de l'acide chlorhydrique avec le nickel.

Le nitrate de nickel est obtenu par réaction entre l'acide nitrique fumant et le nitrate de nickel hexahydraté.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

L'**oxyde de nickel** est obtenu en chauffant du nickel à une température supérieure à 400 °C en présence d'oxygène.

Le **sulfate de nickel** est formé par dissolution d'oxyde ou d'hydroxyde de nickel dans de l'acide sulfurique.

Le **sous-sulfure de nickel** est obtenu lors de la production de nickel à partir de minerais sulfurés.

1.3 Utilisations

Le **nickel** est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel, au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables et du chromel, à l'aluminium, au chrome et au soufre pour obtenir l'alumel.

Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux utilisés par exemple dans la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, d'ustensiles de cuisine... Il est associé au cuivre et au zinc pour fabriquer du maillechort.

Il est utilisé dans les batteries alcalines nickel-cadmium, dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques et comme catalyseur en chimie organique.

Ses sels sont employés en solution pour le nickelage électrolytique.

Le **nickel tétracarbonyle** est employé dans la fabrication de poudre de nickel de haute pureté. Il est également utilisé comme catalyseur en synthèse organique.

L'**acétate de nickel** est utilisé comme mordant pour les textiles, comme intermédiaire dans la fabrication d'autres composés de nickel et comme catalyseur.

Le **chlorure de nickel** est employé pour le nickelage, pour fabriquer des encres sympathiques et comme réactif de laboratoire. Il sert également à piéger l'ammoniac dans les masques à gaz.

Le **nitrate de nickel** entre dans la composition de bains de nickelage et est utilisé comme colorant pour les porcelaines. Il est également employé dans les batteries cadmium-nickel.

L'**oxyde de nickel** est utilisé dans la fabrication de sels de nickel, dans la fabrication de ferrites utilisées dans l'industrie électronique, dans la production de catalyseurs et pour le nickelage. Il est également employé comme colorant pour le verre et utilisé dans les peintures sur porcelaine.

Le **sulfate de nickel** est utilisé dans les bains de nickelage, comme intermédiaire dans la fabrication de carbonate de nickel et de sulfate d'ammonium et de nickel. C'est le principal intermédiaire pour la fabrication de sels de nickel. Il sert à produire des catalyseurs et est employé comme mordant pour les textiles. Il est également employé pour le noircissement du zinc et du bronze.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Le sulfure de nickel est utilisé dans la production de catalyseurs et dans l'hydrogénation des composés de soufre en pétrochimie.

1.4 Principales sources d'exposition

La présence de nickel dans l'environnement est naturelle et anthropique.

Le nickel représente 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre. Il est présent dans divers minerais : la chalcopryrite, la pentlandite, la garniérite et secondairement la niccolite et la millerite.

Les principales sources anthropiques sont la combustion de charbon ou de fuel, l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, l'extraction et la production de nickel, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb.

Les composés du nickel sont présents sous forme particulaire dans l'atmosphère, excepté le nickel tétracarbonyle qu'on trouve exclusivement en phase vapeur.

Le nickel est un des constituants des poussières en suspension dans l'atmosphère. Sa concentration est de l'ordre de 0,03 % (en relation avec la composition de la croûte terrestre).

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	< 3 ng/m ³ (1) (2)
Eaux	
-eau douce de surface	< 10 µg/L (1) (3)
-eau de mer	< 0,5 µg/L (2)
-eau de pluie	< 1 µg/L (2)
Sols	20 mg/kg (4)
Sédiments	< 20 mg/kg (2)

(1) OMS IPCS (1991)

(2) HSDB (2003)

(3) ATSDR (1997), valeur moyenne sur le territoire français

(4) ADEME (1995)

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

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)	Ni(CO ₄)	1 ppm = 7,10 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,141 ppm		
	Nickel et autres composés (cf 1.1 <i>identification</i> <i>/caractérisation</i>)	non concerné		
Seuil olfactif (ppm)	Ni(CO) ₄	1 à 3		Prager (1995)
	Nickel et autres composés (cf 1.1 <i>identification</i> <i>/caractérisation</i>)	non concerné		
Masse molaire (g/mol)	Ni	58,69 ₍₁₎		ATSDR (1997), HSDB (2003), INRS (1992), Lide (2003)
	Ni(CO) ₄	170,73		Lide (2003), OMS IPCS (1991)
	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	176,79 ₍₂₎	176,78-176,80	HSDB (2003), OMS IPCS (1991)
	NiCl ₂	129,60		ATSDR (1997), HSDB (2003), Lide (2003)
	Ni(NO ₃) ₂	182,70		HSDB (2003), Lide (2003)
	NiO	74,69		HSDB (2003), INRS (1992), Lide (2003)
	NiSO ₄	154,76		HSDB (2003), Lide (2003)
	Ni ₃ S ₂	240,21		HSDB (2003), Lide (2003)

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	Ni	2730 ₍₁₎	2 730-2 913	ATSDR (1997), HSDB (2003), INRS (1992)
	Ni(CO) ₄	43,0		HSDB (2003), Lide (2003), OMS IPCS (1991), Prager (1995)
	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	non disponible		
	NiCl ₂	sublime à 973 °C		ATSDR (1997), HSDB (2003)
	Ni(NO ₃) ₂	136,7		ATSDR (1997)
	NiO	> 2000		IUCLID (2000)
	NiSO ₄	se décompose à 840 °C		HSDB (2003)
Pression de vapeur (Pa)	Ni ₃ S ₂	non disponible		
	Ni(CO) ₄	4,5.10 ⁴ à 21,1 °C		HSDB (2003)
	Ni(CO) ₄	5,3.10 ⁴ à 25,8 °C		HSDB (2003)
	Nickel et autres composés (cf 1.1 identification / caractérisation)	non disponible ou non concerné		

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Densité	Ni	$d^{20/25}_4 : 8,9$		IUCLID (2000), Kirk Othmer (1981), Ullmann (1991)
	Ni(CO) ₄	$d^{17}_4 : 1,318$ vapeur : 5,891 (par rapport à l'air)		HSDB (2003), Prager (1995)
	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	1,771 _{(2) (3)}	1,744-1,798	HSDB (2003), OMS IPCS (1991)
	NiCl ₂	3,55 _{(1) (3)}	3,51-3,56	ATSDR (1997), IUCLID (2000), Prager (1995)
	Ni(NO ₃) ₂	2,05 ₍₃₎		ATSDR (1997)
	NiO	$d^{15}_4 : 6,67$	6,67-6,72	ATSDR (1997), INRS (1992), IUCLID (2000), OMS IPCS (1991)
	NiSO ₄	4,01 _{(2) (3)}	2,07-3,68	HSDB (2003), Lide (2003)
	Ni ₃ S ₂	5,85 _{(3) (4)}	5,82-5,87	ATSDR (1997), HSDB (2003), Lide (2003), OMS IPCS (1991)
Tension superficielle (N/m)	Ni(CO) ₄	$1,59 \cdot 10^{-2}$ à 20 °C		HSDB (2003), Prager (1995)
	Nickel et autres composés (cf 1.1 identification / caractérisation)	non concerné		

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Viscosité dynamique (Pa.s)	Ni(CO) ₄	0,212.10 ⁻³		HSDB (2003), Prager (1995)
	Nickel et autres composés (cf 1.1 identification /caractérisation)	non concerné		
Solubilité dans l'eau (mg/L)	Ni	insoluble		
	Ni(CO) ₄	1,8.10 ² à 9,8 °C		HSDB (2003)
	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	1,7.10 ⁵ à 20 °C		HSDB (2003)
	NiCl ₂	6,42.10 ⁵ à 20 °C		ATSDR (1997), HSDB (2003), Prager (1995)
	Ni(NO ₃) ₂	9,9.10 ⁵ à 25 °C		ATSDR (1997), Lide 2003)
	NiO	1,1 à 20 °C		ATSDR (1997), HSDB (2003)
	NiSO ₄	4,04.10 ⁵ à 25 °C		Lide (2003)
	Ni ₃ S ₂	5,17.10 ² à 37 °C		ATSDR (1997)
log Kow	Nickel et composés (cf 1.1 identification 1.2 /caractérisation)	non concerné		
Koc (L/kg)	Nickel et composés (cf 1.1 identification 1.2 /caractérisation)	non concerné		

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)	Ni	36,1	3,4 - 336 (5) 1,1 - 134 (6)	Buchter <i>et al.</i> (1989) King (1988)
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	Nickel et composés (cf 1.1 <i>identification</i> 1.2 <i>/caractérisation</i>)	non disponible		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	Nickel et composés (cf 1.1 <i>identification</i> 1.2 <i>/caractérisation</i>)	non disponible ou non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	Nickel et composés (cf 1.1 <i>identification</i> 1.2 <i>/caractérisation</i>)	non disponible ou non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	Nickel et composés (cf 1.1 <i>identification</i> 1.2 <i>/caractérisation</i>)	non disponible		
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	Nickel et composés (cf 1.1 <i>identification</i> 1.2 <i>/caractérisation</i>)	non disponible		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	Nickel et composés (cf 1.1 <i>identification</i> 1.2 <i>/caractérisation</i>)	non disponible		

Choix des valeurs :

- (1) Valeur la plus fréquemment citée
- (2) Moyenne arithmétique de 2 valeurs
- (3) Densité à température supposée de 20 ou 25 °C
- (4) Moyenne arithmétique de 4 valeurs
- (5) 317 L/kg est la moyenne géométrique proposée par Buchter *et al.* (1989) à partir des valeurs de Kd déterminées sur 11 types de sol différents (pH compris entre 4,3 et 8,5 ; teneur en argile variant de 0,5 à 54,7 %) par des expérimentations en batch.
- (6) La gamme de Kd présentée a été calculée, selon le modèle de partition linéaire, à partir des données de King (1988), déterminées sur 13 types de sol différents (pH compris entre 3,9 et 6,5 ; teneur en argile variant de 2 à 63 %) par des expérimentations en batch.

2.2 Comportement à l'état divalent le nickel peut former une large gamme de composés et constitue le seul état d'oxydation important du nickel (d'autres états d'oxydation comme le nickel(+4) peuvent être présents dans quelques complexes ou oxydes). La plupart des

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

complexes formés par le nickel le sont avec un nombre de coordination de six. Ainsi, en milieu aqueux, le nickel est présent comme ion hexahydraté $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Le nickel reste très faiblement absorbé par la plupart des organismes vivants, mais est associé en grande partie à la matière particulaire (Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; ATSDR, 1997).

Des anions présents naturellement, comme OH^- , SO_4^{2-} ou Cl^- , ne forment des complexes avec le nickel que dans une faible proportion. Le complexe $\text{Ni}(\text{OH})_2$ devient l'espèce dominante au-delà d'un pH égal à 9,5. En présence de soufre en milieu aqueux anaérobie, du sulfate de nickel se forme, ce qui limite la solubilité du nickel (ATSDR, 1997).

2.2.2 Dans les sols

Bien plus que la teneur totale, la spéciation et l'état physico-chimique du nickel sont des paramètres essentiels à considérer afin d'évaluer son comportement dans l'environnement et en particulier sa biodisponibilité. Ainsi, le nickel incorporé dans certains réseaux minéraux peut se révéler inerte. Dans les sols, les principales formes du nickel, et en particulier NiOH^+ , sont adsorbées à la surface d'oxydes amorphes de fer, d'aluminium ou de manganèse (Kabata-Pendias and Pendias, 1992 ; McGrath, 1995 ; ATSDR, 1997) et dans une moindre mesure à la surface de minéraux argileux.

La mobilité du nickel augmente aux pH faibles, alors que l'adsorption sur certains composés adsorbants du sol peut devenir irréversible en milieu alcalin. Si le pH est le paramètre influençant le plus la mobilisation du nickel dans les sols, il faut également tenir compte de la concentration en sulfates (qui réduisent l'adsorption du nickel par complexation) et de la surface spécifique des oxydes de fer présents dans le sol (Hertel *et al.*, 1991 ; McGrath, 1995 ; ATSDR, 1997). La présence de cations tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} entraîne également une diminution de l'adsorption du nickel sur les composés du sol, résultat de phénomènes de compétition.

2.2.3 Dans l'air

Le nickel émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques l'est principalement sous forme d'aérosols, ce qui couvre une très large gamme de taille de particules : 5,4 μm seraient le diamètre moyen des particules d'origine anthropique contenant du nickel (ATSDR, 1997). Les émissions de centrales électriques sont associées à des particules de plus petite taille que celles émises par des fonderies. Les particules contenant du nickel peuvent atteindre des demi-vies de l'ordre d'une semaine à un mois (Hertel *et al.*, 1991 ; ATSDR, 1997). Des données de terrain confirment que le nickel peut être transporté via le compartiment atmosphérique sur de très longues distances.

La nature du nickel présent dans des particules d'origine anthropique varie selon l'origine de ces particules (Hertel *et al.*, 1991 ; ATSDR, 1997). Ainsi, les émissions de nickel issues de la combustion d'huiles se présentent principalement sous forme de sulfates. Les cendres volantes provenant de la combustion du charbon contiennent majoritairement du nickel sous forme d'oxydes complexes de fer. L'extraction minière et la fonte du minerai de latérite

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

émettent dans l'atmosphère des silicates de nickel et des oxydes fer-nickel. Le raffinage des mattes conduit à des émissions de nickel métallique et de sulfure de nickel.

2.3 Persistance

2.3.1 Dégradation abiotique

Section non pertinente.

2.3.2 Biodégradation

Section non pertinente.

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Le nickel est en cours d'évaluation au sein de l'Union Européenne dans le cadre du règlement CEE 793/93 sur l'évaluation des risques des substances existantes. Les premiers résultats présentés dans l'évaluation des risques (CE, 2002b) mettent en évidence une faible bioconcentration du nickel chez les différentes espèces testées et le fait qu'apparemment le nickel ne se bio-amplifierait pas le long de la chaîne trophique. Cependant, les études portant sur la bio-accumulation du nickel chez les organismes sont généralement limitées à des courtes durées d'exposition (rien n'indique qu'un équilibre ait été atteint) ou à des études de terrain (concentrations mesurées dans l'environnement et durée d'exposition la plupart du temps inconnues). L'ensemble des données recueillies dans le cadre de l'évaluation européenne des risques donnent des BCF entre 0,8 et 104 pour les poissons, de 10 à 39 pour les crustacés et de 2 à 191 pour les mollusques d'eau douce (CE, 2002b).

Organismes d'eau douce

Facteurs de bioconcentration (BCF) du nickel pour différents organismes d'eau douce.

	Espèce	BCF	Référence
Algues :	<i>Euglena gracilis</i>	2 000	Cowgill, 1976
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	30 - 300	Watras <i>et al.</i> , 1985
Plantes :	<i>Elodea densa</i>	200	Mortimer, 1985
	<i>Ipomea aquatica</i>	40	Low et Lee, 1981
Crustacés :	<i>Daphnia pulex</i>	4 050	Cowgill, 1976
	<i>Daphnia magna</i>	2 020	Cowgill, 1976
		2 - 12	Watras <i>et al.</i> , 1985

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Organismes d'eau marine

Une seule étude valide pour le milieu marin a été trouvée dans la littérature sur des mollusques (Zarogian et Johnson, 1984). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant.

Facteurs de bioconcentration (BCF) du nickel pour différents organismes marins.

	Espèces	Durée	Ceau ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BCF (L kg^{-1} pf)	Référence
Mollusques	<i>Crassostrea virginica</i>	12 sem	5	231	Zarogian et Johnson, 1984
	<i>Crassostrea virginica</i>	12 sem	10	156	Zarogian et Johnson, 1984
	<i>Mytilus edulis</i>	12 sem	5	336	Zarogian et Johnson, 1984
	<i>Mytilus edulis</i>	12 sem	10	197	Zarogian et Johnson, 1984

pf : poids frais. La conversion de poids sec en poids frais s'effectue en multipliant le BCF en poids sec par un ratio selon les indications du RIVM (2000) : mollusques (12 %) d'après Hendricks (1995).

Zarogian et Johnson (1984) ont exposé des huîtres de l'espèce *Crassostrea virginica* et des moules de l'espèce *Mytilus edulis* à des solutions de nickel de 5 et 10 $\mu\text{g Ni L}^{-1}$ dans de l'eau de mer naturelle (29 à 32 ‰ NaCl) renouvelée en continu (20 L min^{-1}). Après une période d'acclimatation d'un mois, 3 essais contenant 5 individus pour chaque concentration testée et un témoin sont réalisés. Les concentrations de nickel de chaque essai sont déterminées une fois par semaine.

Sur l'ensemble des essais, *Crassostrea virginica* a accumulé en moyenne 9,6 et 13 $\mu\text{g Ni g}^{-1}$ pour 5 et 10 $\mu\text{g Ni L}^{-1}$ respectivement après 12 semaines de traitement, tandis que *M. edulis* a accumulé respectivement 10,4 et 16,4 $\mu\text{g Ni g}^{-1}$. Les modes d'assimilation du nickel diffèrent entre les deux mollusques : l'accumulation chez *Mytilus edulis* commence lentement au début de l'exposition puis augmente rapidement, alors que le taux d'accumulation de *Crassostrea virginica* augmente rapidement dès le début de l'exposition, puis stagne un moment avant de suivre une nouvelle augmentation rapide. Les valeurs de BCF correspondantes sont présentées dans le tableau ci-dessus. Par ailleurs, l'épuration du nickel chez les deux organismes suit la même tendance : environ la moitié du nickel présent dans les tissus est éliminée deux semaines après arrêt de l'exposition, les pertes dans les semaines suivantes sont non significatives. Les BCF ont été déterminés après la phase d'accumulation. Par conséquent les valeurs obtenues surestiment le potentiel de bioconcentration des espèces car la phase d'épuration n'est pas prise en compte. Par ailleurs, rien n'indique qu'un équilibre a été atteint avant la phase d'épuration.

Des valeurs de BCF élevées allant jusqu'à 59 600 L kg^{-1} ont été reportées par Wilson (1983) sur un mollusque bivalve fouisseur *Cerastoderma edule*. Il n'a pas été possible pour le moment de

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

valider cette étude. Par ailleurs cette valeur est certainement le résultat d'une accumulation par différentes voies à savoir la colonne d'eau et le sédiment. Il faudra par conséquent faire d'autant plus attention au compartiment sédimentaire. Pour l'empoisonnement secondaire cette valeur ne sera cependant pas prise en compte pour le moment.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Hertel et al. (1991) et McGrath (1995) proposent une gamme de concentrations en nickel dans les végétaux cultivés sur des sols non contaminés et de nature non serpentine : de 0,05 à 5 mg/kg (poids sec).

Plusieurs études conduisent à proposer des facteurs de bioconcentrations (BCF) pour des végétaux consommables qui seraient cultivés sur des sols présentant des teneurs en nickel au-delà des teneurs médianes observées sur le territoire français (Baize, 1997).

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 »). Une herbe (festuca rubra) est également abordée dans cette étude, mais n'est pas présentée ici. 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 plante 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 nickel total, exprimées 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.

Dans l'étude de Yaman (2000), sept sites agricoles ont été sélectionnés (les caractéristiques générales de ces sols ne sont pas précisées). Sur chacun de ces sites, un échantillon de sol a été prélevé jusqu'à 10 cm de profondeur, et des échantillons de fruits ont été collectés à moins de 2 m du point de prélèvement de sol. Les fruits étudiés sont la groseille, la cerise, la mûre, et la fraise (les espèces ne sont pas précisées). Les fruits ont été lavés à l'eau courante du robinet, puis rincés deux fois à l'eau distillée, et enfin déposés sur un papier-filtre. Les échantillons de fruits et de sols ont été séchés à 85 °C. Des prises de 2 à 3 g d'échantillons (de fruits et de sols) ont été réduites en cendres après passage pendant 4 heures dans un four à 480 °C. Un mélange de 1 ml d'acide nitrique (65%) et de 0,5 ml de peroxyde d'hydrogène (35%) a été ajouté à 1 g de cendres, pour tous les échantillons, l'ensemble étant agité et séché sur une plaque chauffante à basse température. Les résidus ont été dissous dans une solution d'acide nitrique à 1,5 mol/l et dilués à 30 ml. Les analyses de concentrations en

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

nickel ont été conduites, sur matière sèche, à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme. Le tableau suivant donne les valeurs de BCF calculées à partir des résultats de cette étude. Seuls sont présentés les résultats relatifs aux sols dont les teneurs en nickel sont supérieures aux teneurs médianes observées sur le territoire français (Baize, 1997).

Fruit	Sol	pH	[Ni] mesurée dans sol (mg/kg en poids sec)	[Ni] mesurée dans fruit (mg/kg en poids sec)	BCF calculé, exprimé en poids sec
griotte	sol 1	6,4	85 ± 5	0,8 ± 0,07	de 0,008 à 0,011
	sol 3	6,4	38 ± 2	0,7 ± 0,07	de 0,016 à 0,021
cerise	sol 6	6,6	370 ± 17	1,2 ± 0,09	de 0,003 à 0,004
mûre	sol 1	6,4	90 ± 5	1,4 ± 0,12	de 0,013 à 0,018
	sol 3	6,4	32 ± 2	1,1 ± 0,10	de 0,029 à 0,040
fraise	sol 6	6,5	380 ± 20	0,9 ± 0,10	de 0,002 à 0,003

Dans l'e non contaminé (dénommé « sol non contaminé »), un sol exposé à des sources de pollution diffuses près d'un grand centre urbain (dénommé « sol moyennement contaminé »), et un sol provenant d'une ancienne décharge (dénommé « sol fortement contaminé ») ; seul les résultats relatifs à ce dernier sol sont présentés ci-après, les teneurs en nickel dans les deux autres types de sol étant très en deçà des teneurs médianes observées sur le territoire français (Baize, 1997). A partir de chacun de ces sols, des tas de 12 m par 12 m et de 0,5 m de profondeur ont été réalisés en un même endroit. Les sols de ces tas ont été fertilisés avec des niveaux équivalents (non précisés) d'azote, de phosphore et de potassium. Dans chacun des trois tas, 5 légumes en 10 répliquats ont été réalisées. Les 5 légumes sont la laitue (*lactuca sativa*), la pomme de terre (*solanum tuberosum*), la carotte (*daucus carota*), le radis (*raphanus sativus*) et le haricot vert (*phaseolus vulgaris*). Les légumes ont été récoltés après avoir atteint la maturité. Tous les échantillons de légumes ont été lavés avant analyse jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de particules de terre visibles. Les échantillons de carottes et de pommes de terre ont été séparés en deux ensembles : la peau des légumes a été conservée pour un ensemble et a été épluchée pour l'autre ensemble. Les répliquats provenant d'un même tas de sol ont été coupés en petits morceaux, mixés et séparés en plusieurs échantillons (3 à 5) pour l'analyse. Les analyses de sols et de légumes ont été réalisées sur la matière sèche. Tous les échantillons de sols ont subi une attaque à l'acide nitrique à 120 °C, avant que leur teneur en nickel ne soit analysée par ICP-AES. Tous les échantillons de légumes ont été digérés sous pression en présence d'acide nitrique à 160 °C, avant que leur teneur en nickel ne soit analysée par Spectrométrie d'Absorption Atomique avec correction Zeeman dans un four en graphite. Le tableau suivant donne les valeurs de BCF calculées à partir des résultats de cette étude.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

« Sol fortement contaminé » pH = 8,3 [Ni] = 49 mg/kg (poids sec) matières organiques = 19% argile+limons = 18%		
Végétal	[Ni] mesurée dans végétal (µg/kg en poids sec)	BCF calculé, exprimé en poids sec
laitue	86	0,002
haricot vert	484	0,010
radis	76	0,002
pomme de terre avec peau	63	0,001
pomme de terre épluchée	73	0,001
carotte avec peau	245	0,005
carotte épluchée	200	0,004

La même étude de Samsøe-Petersen et al. (2002) porte également sur certains fruits et baies : la poire (*pyrus communis*), la prune (*prunus domestica*), la mûre (*rosa pilicatus*), le sureau (*sambucus nigra*), le cassis (*ribes nigrum*), le groseillier rouge (*ribes rubrum*) et le groseillier à maquereaux (*ribes uva-crispa*). La noisette (*corylus avellana*) est également abordée dans cette étude, mais n'est pas présentée ici. Les échantillons ont été prélevés parmi 9 « jardins partagés » existants dans les environs d'une grande agglomération. Ces jardins potagers ont été regroupés selon leurs niveaux de contamination en : faiblement contaminés, moyennement contaminés et fortement contaminés ; seul les résultats relatifs à ce dernier jardin sont présentés ci-après, les teneurs en nickel dans les deux autres catégories de jardin étant très en deçà des teneurs médianes observées sur le territoire français (Baize, 1997). La nature des sols concernés n'a pas été précisée. Tous les échantillons de fruits ont été lavés avant analyse jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de particules de terre visibles. Les échantillons d'un même site, ou issus de jardins présentant un niveau similaire de contamination, ont été coupés en petits morceaux, mixés et séparés en plusieurs sous-échantillons (2 à 11) pour l'analyse. Les analyses de sols et de fruits ont été réalisées sur la matière sèche. Tous les échantillons de sols ont subi une attaque à l'acide nitrique à 120°C, avant que leur teneur en nickel ne soit analysée par ICP-AES. Tous les échantillons de fruits ont été digérés à l'acide nitrique dans un four à micro-ondes, avant que leur teneur en nickel ne soit analysée par Spectrométrie d'Absorption Atomique avec correction Zeeman dans un four en graphite. Le tableau suivant donne les valeurs de BCF calculées à partir des résultats de cette étude.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

« Jardins fortement contaminés » 48 mg/kg < [Ni] < 58 mg/kg (poids sec)		
Végétal	[Ni] mesurée dans végétal (µg/kg en poids sec)	BCF calculé, exprimé en poids sec
poire	70	0,0012 à 0,0015
prune	37	0,0006 à 0,0008
mûre	75	0,0013 à 0,0016
sureau	113	0,0019 à 0,0024
cassis + groseillier rouge	67	0,0012 à 0,0014
groseillier à maquereaux	47	0,0008 à 0,0010

Dans l'étude de Tüzen (2003), les échantillons de sol sont prélevés, sur une profondeur de 15 cm environ, dans des sols agricoles non contaminés, où sont cultivés les végétaux étudiés. Les caractéristiques générales des sols prélevés ne sont pas données dans l'étude. La tomate (espèce non précisée) est le seul végétal décrit ci-après (le poivre, le maïs et cinq variétés de champignons étant également abordés dans cette étude). Les échantillons de sol sont séchés à 110°C, broyés afin de passer au tamis à 0,2 mm, et conservés dans des bocaux en polyéthylène. Pour la digestion des échantillons de sol, 0,25 g de sol sont mis en contact pendant 26 mn dans un four à micro-ondes avec 6 ml de HCl (30%), 2 ml de HNO₃ (65%) et 2 ml de HF (40%). Les échantillons de tomate sont nettoyés à l'eau distillée, séchés pendant 24 heures à 105°C, broyés et homogénéisés, et conservés dans des bocaux en polyéthylène. Pour la digestion des échantillons de tomate, 0,25 g de tomate sont mis en contact pendant 23 mn dans un four à micro-ondes avec 6 ml de HNO₃ (65%) et 1 ml de H₂O₂ (30%). Les teneurs en nickel dans les échantillons ainsi préparés ont été analysées par Spectrométrie d'Absorption Atomique dans un four en graphite. Le tableau suivant donne la valeur de BCF proposées par cette étude.

Concentration en nickel dans le sol (mg/kg poids sec)	Concentration en nickel dans la tomate (µg/kg poids sec)	BCF proposée dans l'étude
32	60	0,002

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

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, 1990 ; OMS IPCS, 1991 ; US EPA (IRIS), 1991a,b,c, 1996 ; ATSDR, 1997). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont généralement pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Le nickel et ses composés sont **absorbés** par les voies respiratoires et dans une moindre mesure par le tube digestif. Environ 20 à 35 % du nickel inhalé (sous forme de composés peu solubles) sont absorbés dans le sang à partir des voies respiratoires (ATSDR, 1997). Les composés solubles du nickel (chlorure, sulfate) sont plus facilement absorbés par le tractus respiratoire. Par voie orale, quarante fois plus de nickel sont absorbés par le tractus gastro-intestinal, lorsque le sulfate de nickel est administré dans l'eau de boisson (27 ± 17 %) par rapport à son administration par la nourriture ($0,7 \pm 0,4$ %) (Sunderman *et al.*, 1989). La biodisponibilité du nickel est diminuée lorsqu'il est administré dans du lait entier, du café, du thé ou du jus d'orange (ATSDR, 1997), lors de la présence de nourriture (Christensen et Lagesson, 1981) ou quand de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) est ajouté dans la nourriture (Solomons *et al.*, 1982). La biodisponibilité du nickel est augmentée quand il est administré dans des boissons gazeuses (ATSDR, 1997). L'absorption du nickel existe également par voie cutanée. Cette voie est peu significative quantitativement mais importante cliniquement dans la pathogénie de la dermatite de contact (OMS IPCS, 1991). Il n'existe pas de différence d'absorption du nickel par voie cutanée entre les sujets hypersensibles et les autres (RIVM, 2001).

La **distribution** du nickel varie selon la voie d'exposition. Des travailleurs exposés par inhalation au nickel présentent des taux pulmonaires plus élevés que la population générale (ATSDR, 1997). Une étude autopsique d'individus non exposés professionnellement au nickel a montré que les plus fortes concentrations étaient mesurées dans les poumons, puis dans la thyroïde, les glandes surrénales, les reins, le cœur, le cerveau, la rate et le pancréas (Rezuke *et al.*, 1987).

Le **métabolisme** extracellulaire du nickel consiste en une réaction d'échange de ligands (Sarkar, 1984). Dans le sérum, le nickel est lié à l'albumine, la L-histidine et l' α_2 -macroglobuline. Chez les humains, les rats et les bovins, la fixation du nickel à l'albumine sérique se réalise au niveau d'un résidu histidine. Les chiens ne possèdent pas ce site de fixation et la majorité du nickel dans le sérum (plus de 85 %) n'est pas lié aux protéines (ATSDR, 1997).

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

L'élimination du nickel absorbé se réalise majoritairement par les urines. Le nickel ingéré (non absorbé) est excrété dans les fécès (ATSDR, 1997).

Études chez l'animal

L'absorption du nickel est directement corrélée avec la solubilité des composés, les plus solubles étant les mieux absorbés. Chez des rats exposés par gavage à une dose unique de différents composés du nickel (10 mg de nickel) dans une solution saline d'amidon, le pourcentage de la dose absorbée varie de 0,01 % pour le monoxyde de nickel, 0,09 % pour le nickel métallique, 0,47 % pour le sulfure de nickel, 11,12% pour le sulfate, 9,8 % pour le chlorure et 33,8 % pour le nitrate (Ishimatsu *et al.*, 1995). L'absorption du nickel existe également par voie cutanée.

Après exposition par voie orale, la distribution du nickel s'effectue principalement dans les reins, mais il est également retrouvé au niveau du foie, du cœur, des poumons, du tissu adipeux, du système nerveux périphérique et du cerveau (ATSDR, 1997). Une étude de Dostal *et al.* (1989) chez le rat suggère que le nickel peut s'accumuler dans le lait maternel.

Après administration intratrachéale, la voie d'élimination du nickel chez les rats dépend de la solubilité des composés. Pour les composés solubles (chlorure, sulfate), environ 70 % de la dose administrée est excrétée dans l'urine en 3 jours. Pour les composés moins solubles (oxyde, sulfure de nickel), une grande partie de la dose est excrétée dans les fécès (ATSDR, 1997). Après administration par voie orale de chlorure de nickel à des rats, de 94 à 97 % est excrété dans les fécès et de 3 à 6 % dans les urines (Ho et Furst, 1973).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Le composé du nickel ayant la plus forte toxicité aiguë est le tétracarbylnickel (OMS IPCS, 1991). Un résumé de 179 cas d'intoxications par inhalation survenus en Chine depuis 1961 a été publié par Shi (1986). Les concentrations dans l'air étaient supérieures à 50 mg de tétracarbylnickel/m³, avec des périodes d'exposition variant de 30 minutes à plus de 2 heures. Le temps de récupération varie de 7 à 40 jours selon la sévérité des symptômes. Dans les cas mortels, le décès est survenu entre le troisième et le trentième jour suivant l'exposition. La toxicité aiguë se décompose en deux phases : immédiate et retardée. La symptomatologie immédiate se manifeste par des maux de tête, des vertiges, des nausées, des vomissements, de l'insomnie et de l'irritabilité. Elle est suivie d'une période asymptomatique avant le début de la phase retardée. Celle-ci est essentiellement pulmonaire avec des douleurs constrictives dans la poitrine, une toux sèche, une dyspnée, une cyanose, une tachycardie, des symptômes gastro-intestinaux occasionnels, une sudation, des perturbations visuelles et une débilité. La symptomatologie ressemble à une pneumonie virale.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Un décès par syndrome de détresse respiratoire a été observé chez une personne qui pulvérisait du nickel lors d'un procédé de soudure sans porter d'équipement de protection (Rendall *et al.*, 1994). La mort est survenue 13 jours après l'exposition de 90 minutes à une concentration estimée de nickel métallique de 382 mg / m³ (taille des particules inférieure à 1,4 µm). Un LOAEL de 382 mg / m³ a été déterminé.

Le décès d'un enfant de 2 ans a été observé après **ingestion** accidentelle de 570 mg de nickel/kg (sous forme de sulfate de nickel). Un arrêt cardiaque est survenu 4 heures après l'ingestion et l'enfant est décédé 8 heures après l'exposition (Daldrup *et al.*, 1983).

Des effets toxiques ont été observés chez 35 travailleurs d'installation de galvanisation ayant bu accidentellement de l'eau contaminée par du sulfate et du chlorure de nickel, et de l'acide borique (Sunderman *et al.*, 1988). L'exposition a été estimée entre 7,1 et 35,7 mg de nickel par kg. Les symptômes incluent des nausées, vomissements, diarrhées, crampes abdominales, maux de tête, sensations d'ébriété et une augmentation transitoire des érythrocytes (7 travailleurs), de la bilirubine sérique (3 travailleurs) et de l'albumine urinaire (3 travailleurs). La contribution de l'acide borique à ces effets n'est pas connue.

Chez un volontaire masculin ayant ingéré une dose unique de 0,05 mg de nickel/kg (sous forme de sulfate), une hémianopsie latérale homonyme gauche a été observée sept heures après l'ingestion (Sunderman *et al.*, 1989).

La dermatite de contact, qui résulte d'une exposition cutanée au nickel, est l'effet le plus fréquent du nickel dans la population générale. Différentes études ont indiqué que l'administration d'une dose unique par voie orale de sulfate de nickel peut entraîner une exacerbation des symptômes de dermatite chez les sujets sensibilisés (ATSDR, 1997). La plus faible dose entraînant une dermatite a été estimée à 0,009 mg de nickel/kg (Cronin *et al.*, 1980). Cependant ces différentes études sont limitées par un certain nombre de facteurs comme le petit nombre de sujets inclus, l'absence de contrôle de la nourriture, l'absence de méthodologie double-aveugle pouvant introduire des biais au niveau des investigateurs.

Des tests **épicutanés** au sulfate de nickel réalisés chez des individus sensibilisés au nickel ont montré une relation entre la quantité de nickel et la sévérité de la réponse (Emmett *et al.*, 1988 ; Eun et Marks, 1990). Dans une étude chez 12 individus, une concentration de nickel de 0,01 % (100 ppm) dans la vaseline n'a induit aucun effet (NOAEL), tandis qu'une concentration de 0,0316 % (316 ppm) a entraîné une dermatite (LOAEL) (Eun et Marks, 1990). Un NOAEL de 0,0316 % a été déterminé pour le nickel en solution aqueuse. La majorité des tests épicutanés sont réalisés avec du sulfate de nickel en raison de son plus faible pouvoir irritant que le chlorure de nickel. Cependant, l'exposition de la peau à des alliages de nickel conduit à une libération de chlorure de nickel sous l'influence de la sueur. Afin d'établir des limites d'exposition, il est donc plus pertinent d'étudier les effets du chlorure de nickel (Menne, 1994). Menne et Calvin (1993) ont examiné les réactions cutanées à différentes concentrations de chlorure de nickel chez 51 individus sensibilisés et 16 non sensibilisés. Un NOAEL de 0,01 % a été déterminé et un LOAEL de 0,1 %. Menne *et al.* (1987) ont étudié la réaction de la peau à différents alliages de nickel chez 173 personnes sensibilisées. Les

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

alliages qui libèrent plus de 1 µg/cm²/semaine de nickel produisent les réactions les plus sévères.

Études chez l'animal

Chez 28 rats soumis par **inhalation** à une exposition unique de 36,5 mg de nickel/m³ (sous forme de sulfate) pendant 2 heures, quatre morts ont été observés dans les deux jours suivant l'exposition (Hirano *et al.*, 1994). Des hémorragies sévères des poumons ont été observées chez les rats décédés.

Une augmentation de la susceptibilité aux infections à streptocoques a été observée chez des souris exposées à 0,46 mg de nickel/m³ (sous forme de chlorure ou de sulfate) pendant 2 heures (Adkins *et al.*, 1979). Après un test de provocation avec des streptocoques, le taux de mortalité était environ 20 % supérieur chez les souris exposées au nickel par rapport aux témoins.

Les données de toxicité aiguë du nickel par **voie orale** indiquent que les composés solubles du nickel (acétate, sulfate) sont plus toxiques que les composés moins solubles (monoxyde et sous sulfure de nickel).

Les différentes valeurs de CL₅₀ et DL₅₀ des composés du nickel sont résumées dans le tableau ci-dessous.

	Composés	CL ₅₀ (mg/L) ou DL ₅₀ (mg/kg)	Espèces	Références
Inhalation	tétracarbonylnickel	0,100	Rats, 20 minutes	OMS IPCS, 1991
	tétracarbonylnickel	0,240	Rats, 30 minutes	OMS IPCS, 1991
	tétracarbonylnickel	0,067	Souris, 30 minutes	OMS IPCS, 1991
Voie orale	Sulfate de nickel	39	Rats Sprague-Dawley (F)	Mastromatteo, 1986
	Acétate de nickel	116	Rats Fischer 344 (F)	Haro <i>et al.</i> , 1968
	Acétate de nickel	136	Souris Swiss-Webster (M)	Haro <i>et al.</i> , 1968
	Monoxyde de nickel	> 3930	Rats Sprague-Dawley	Mastromatteo, 1986
	Sous sulfure de nickel	> 3665	Rats Sprague-Dawley	Mastromatteo, 1986

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Les études chez l'homme (et l'animal) indiquent que le système respiratoire est la cible principale de la toxicité du nickel par **inhalation**. Une augmentation de l'incidence des décès

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

par pathologie respiratoire a été trouvée chez des travailleurs exposés chroniquement à des concentrations supérieures à 0,04 mg de nickel/m³, sous forme de monoxyde ou de métal (Cornell et Landis, 1984). Les effets respiratoires étaient de type bronchite chronique, emphysème, diminution de la capacité vitale. Cependant, la toxicité observée ne peut être uniquement attribuée au nickel puisque les travailleurs étaient également exposés à d'autres métaux comme l'arsenic, l'uranium, le fer, le plomb et le chrome. D'autres études ne mettent pas évidence d'augmentation de l'incidence des décès par pathologie respiratoire (Cox *et al.*, 1981 ; Enterline et Marsh, 1982 ; Shannon *et al.*, 1984, 1991).

Des cas d'asthme ont été décrits à la suite d'une exposition professionnelle au nickel (Novey *et al.*, 1983 ; Dolovich *et al.*, 1984 ; Shirakawa *et al.*, 1990).

Chez des travailleurs exposés à des composés solubles du nickel (sulfate et chlorure) à une concentration moyenne de 0,75 mg de nickel/m³, une élévation des taux urinaires de protéines totales, de β_2 -microglobuline, de *retinol binding protein* et de N-acetyl- β -D-glucosaminidase (NAG) chez 12 femmes et de lysozyme urinaire et de NAG chez 14 hommes a été observée (Vyskocil *et al.*, 1994). Ces observations témoignent d'une dysfonction tubulaire.

Chez 38 travailleurs exposés au nickel (composé non précisé), une augmentation significative des IgG, IgA et IgM et une diminution significative des IgE a été observée (Bencko *et al.*, 1983, 1986). Par ailleurs, une augmentation significative d'autres protéines sériques pouvant être impliquées dans l'immunité à médiation cellulaire (α_1 -antitrypsine, α_2 -macroglobuline, céruloplasmine) a été observée. Ces modifications suggèrent que le système immunitaire a été stimulé par l'exposition au nickel.

La dermatite de contact, qui résulte d'une exposition cutanée au nickel, est l'effet le plus fréquent dans la population générale. Des études suggèrent que l'exposition à long terme au nickel par **voie orale** peut être tolérée par quelques individus sensibilisés, et peut même servir de traitement désensibilisant (ATSDR, 1997). Van Hoogstraten *et al.* (1994) a étudié chez 2159 personnes la relation entre une exposition orale au nickel lors de traitement orthodontique et la survenue d'une sensibilisation après perçage des oreilles et port de boucles d'oreilles contenant du nickel. La sensibilité a été réduite quand le traitement orthodontique précède le perçage des oreilles (23,3 % contre 38,1%).

L'administration de sulfate de nickel à dose croissante (0,01 - 0,03 mg/kg/j) jusque 178 jours chez huit femmes sensibilisées a entraîné une amélioration clinique significative chez toutes les femmes de l'eczéma des mains après un mois (Santucci *et al.*, 1994). Par la suite, une guérison de toutes les lésions cutanées, à l'exception de celles des mains, a été observée.

Par **voie cutanée**, l'allergie au nickel est l'allergie de contact la plus fréquente chez les femmes. L'exposition sensibilisante se produit le plus souvent par les produits de consommation, et plus particulièrement par les bijoux, plutôt que par une exposition professionnelle (ATSDR, 1997). Une association a été observée entre le perçage des oreilles et la sensibilité au nickel. Une étude chez des écolières âgées de 7 à 12 ans a montré que la

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

fréquence de l'allergie au nickel était de 30,8 % chez les filles ayant les oreilles percées et de 16,3 % chez les filles n'ayant pas les oreilles percées (Dotterud et Falk, 1994).

Études chez l'animal

Des rats et des souris ont été exposés par **inhalation** à du sous sulfure de nickel par inhalation 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 90 jours à des concentrations de 0,1 à 1,8 mg de nickel/m³ (Dunnick *et al.*, 1989 ; Benson *et al.*, 1990). Une hyperplasie des macrophages alvéolaires a été notée chez les rats à toutes les concentrations et chez les souris à partir de 0,2 mg/m³. Pour les plus fortes concentrations, une inflammation chronique active et une fibrose interstitielle focale chez certaines souris ont été observées.

L'exposition chronique (6 heures/jour, 5 jours/semaine pendant 78 semaines) à des poussières de sous sulfure de nickel (0,97 mg de nickel/m³, soit une concentration de nickel d'environ 0,7 mg/m³) a entraîné une augmentation des lésions pulmonaires chez des rats Fisher 344 (Ottolenghi *et al.*, 1974). Les lésions étaient de type pneumonie, atélectasie, bronchite, bronchectasie, emphysème. De plus, une diminution du poids corporel de 20 à 30 % a été observée.

L'exposition chronique pendant deux ans de rats et de souris à du monoxyde de nickel (0 - 0,5 - 1 - 2 mg/m³ pour les rats, 0 - 1 - 2 - 3,9 mg/m³ pour les souris), du sous sulfure de nickel (0 - 0,11 - 0,73 mg/m³ pour les rats, 0 - 0,44 - 0,88 mg/m³ pour les souris), et du sulfate de nickel (0 - 0,03 - 0,06 - 0,11 mg/m³ pour les rats, 0 - 0,06 - 0,11 - 0,22 mg/m³ pour les souris) a entraîné des lésions respiratoires (NTP, 1996a, 1996b, 1996c). Les lésions incluaient une augmentation du poids des poumons, une inflammation et/ou une fibrose des poumons.

Une atrophie de l'épithélium olfactif a été observée avec le sulfate de nickel.

Une hyperplasie de la médullosurrénale a été observée chez les rats femelles exposées à 2 mg/m³ de monoxyde de nickel et à 0,73 mg/m³ de sous sulfure de nickel.

Une diminution du poids corporel a été observée chez les souris femelles exposées à 0,22 mg/m³ de sulfate de nickel (12 % par rapport aux témoins) et à 0,88 mg/m³ de sous sulfure de nickel (14 % par rapport aux témoins).

Une hyperplasie des ganglions lymphatiques bronchiques a été observée avec le monoxyde de nickel (0,5 mg/m³ pour les rats, 1 mg/m³ pour les souris), le sous sulfure de nickel (0,11 mg/m³ pour les rats, 0,44 mg/m³ pour les souris) et le sulfate de nickel (0,11 mg/m³ pour les rats, 0,22 mg/m³ pour les souris).

Des rats Wistar exposés de façon continue pendant quatre mois par inhalation à 0,025 mg de nickel/m³ (sous forme de monoxyde de nickel) ont présenté une diminution du nombre de macrophages alvéolaires et de la réponse humorale (Spiegelberg *et al.*, 1984).

Chez des rats Sprague-Dawley exposés par **voie orale** à 8,6 mg de nickel/kg/j (sous forme de chlorure de nickel) pendant 91 jours, il a été observé des pneumonies, une diminution du gain

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

de poids corporel d'au moins 10 % et une diminution du poids du cœur (American Biogenics Corporation, 1988).

Ambrose *et al.* (1976) ont étudié la toxicité du sulfate de nickel administré par voie orale pendant deux ans chez des rats Wistar et des chiens Beagle. De l'emphysème, de la bronchiolectasie, une diminution du taux d'hématocrite, une polyurie et une augmentation du poids des reins et du foie ont été observés chez les chiens exposés à 62,5 mg de nickel/kg/jour. Chez les rats exposés à 75 mg de nickel/kg/jour, il est observé une augmentation du poids du cœur, une diminution du gain de poids corporel d'au moins 10 %, ainsi qu'une diminution du poids du foie.

Chez des rats exposés par **voie cutanée** à 60 mg de nickel/kg/jour (sous forme de sulfate de nickel) pendant 15 ou 30 jours, des effets hépatiques et cutanés ont été décrits (Mathur *et al.*, 1977). Au niveau hépatique, il a été observé un gonflement des hépatocytes (à 15 jours), une nécrose focale et une vacuolisation (à 30 jours). Cependant il n'est pas précisé si les rats avaient la possibilité de lécher la zone d'application du nickel sur la peau. Les effets observés peuvent donc résulter d'une exposition par voie orale. Au niveau cutané, il a été observé une distorsion de l'épiderme et du derme (à 15 jours), une hyperkératinisation, une vacuolisation et une atrophie de l'épiderme (à 30 jours).

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
	Inhalation	20 à 35 %		Poumon	Thyroïde, surrénales, reins
Nickel	Ingestion	0,7 à 27 % ¹	0,01 % à 33,8 % ²	Reins	Foie, cœur, poumons
	Cutanée	ND	ND		

1 : pour le sulfate de nickel administré respectivement par la nourriture et dans l'eau,

2 : selon la forme chimique du nickel,

ND : non disponible

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union Européenne

Le dioxyde de nickel (JOCE, 2001), le sous sulfure de nickel (JOCE, 2001), le monoxyde de nickel (JOCE, 2001), le sulfure de nickel (JOCE, 2001) et le trioxyde de di-nickel (JOCE, 2001) sont classés dans la catégorie 1 (substances que l'on sait être cancérogènes pour l'homme).

Le nickel (JOCE, 1993), le carbonate de nickel (JOCE, 1998), le tétracarbonylnickel (JOCE, 1998), le dihydroxyde de nickel (JOCE, 1998) et le sulfate de nickel (JOCE, 1998) sont classés

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

dans la catégorie 3 (substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles).

CIRC - IARC (1990)

Les composés du nickel sont classés dans le groupe 1 (cancérogène pour l'homme).

Le nickel métallique est classé dans le groupe 2B (probablement cancérogène pour l'homme).

US EPA (IRIS) (1991b, c)

Le sous sulfure de nickel et les poussières de raffinerie de nickel sont classés dans la classe A (substances cancérogènes pour l'homme) (1991b).

Le tétracarbyl nickel est classé dans la classe B2 (substances probablement cancérogènes pour l'homme) (1991c).

- Études principales

Études chez l'homme

Les différentes études épidémiologiques portant sur les effets cancérogènes du nickel ont été basées sur des études de cohorte de travailleurs de raffineries et ont mis en évidence une augmentation du risque de cancer du poumon et du nez.

La cohorte de West Virginia a impliqué 1855 travailleurs employés avant 1948 par la compagnie internationale du nickel (INCO) depuis au moins un an. La cohorte a été suivie jusque fin 1977 (Enterline et Marsh, 1982). Dans un sous-groupe de 266 hommes travaillant dans l'affinerie de nickel, 113 décès ont été observés dont 8 par cancer du poumon. Un ratio standardisé de mortalité (SMR) de 1,12 a été calculé. L'exposition au nickel variait de 0,01 à 5 mg/m³.

La cohorte de l'Ontario a impliqué des travailleurs de raffinerie de Copper Hill (Chovil *et al.*, 1981 ; Roberts *et al.*, 1983 ; Muir *et al.*, 1984) et a été suivie de 1965 à 1978. Dans une sous-cohorte de 495 travailleurs avec un haut niveau d'exposition au nickel, 85 décès ont été observés dont 37 par cancer du poumon. Le SMR pour le cancer du poumon a été calculé à 8,71. Le suivi de cette cohorte jusqu'en 1984 par le Comité international de la cancérogénèse du nickel chez l'homme (Doll *et al.*, 1990) a identifié 63 décès par cancer du poumon et 6 par cancer nasal. Une exposition moyenne de 158 mg/m³ avant 1952, et de 73 mg/m³ après 1952 a été déterminée.

La cohorte de Clydach au Pays de Galles a impliqué 967 travailleurs. Le suivi des employés jusqu'en 1971 (Doll *et al.*, 1977) a montré 689 décès dont 145 par cancer du poumon avec un SMR de 5,28. Peto *et al.* (1984) ont classé les travailleurs selon leur niveau d'exposition en fonction du temps passé dans les zones à risques. Le SMR pour le cancer du poumon était de 3,7 pour une faible exposition et de 14,0 pour une forte exposition. Le suivi de cette cohorte par Doll *et al.* (1990) jusqu'en 1984 a identifié 172 décès par cancer du poumon et 74 par

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

cancer nasal. Il s'agit de la seule étude de cohorte dans laquelle l'excès de mortalité par cancer nasal est significatif en nombre par rapport à celui par cancer pulmonaire.

Une cohorte norvégienne a impliqué 2 247 travailleurs employés depuis au moins trois ans dans la raffinerie de nickel de Falconbridge située à Kristiansand (Pedersen *et al.*, 1973 ; Magnus *et al.*, 1982). Le suivi de la cohorte pendant au moins dix ans jusqu'en 1979 a dénombré 82 décès par cancer du poumon, avec un SMR de 3,73. Le suivi de cette cohorte par Doll *et al.* (1990) jusqu'en 1984 a identifié trois décès par cancer nasal (contre 0,66 attendu).

L'analyse de la majorité des études épidémiologiques par Doll *et al.* (1990) a montré que les cancers du poumon et du nez sont principalement liés à des expositions à des composés peu solubles du nickel pour des concentrations supérieures à 10 mg de nickel/m³. Une incidence plus élevée des cancers du poumon et du nez a été observée chez des travailleurs exposés à la fois à des composés solubles et peu solubles du nickel, en comparaison avec ceux exposés uniquement à des composés peu solubles. Un effet des composés solubles ou une interaction entre les composés solubles et peu solubles peut être envisagée (ATSDR, 1997).

Études chez l'animal

L'exposition chronique (6 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant 78 semaines) à des poussières de sous sulfure de nickel (0,97 mg de nickel/m³, soit une concentration de nickel d'environ 0,7 mg/m³) a entraîné une augmentation des tumeurs pulmonaires chez des rats Fisher 344 (Ottolenghi *et al.*, 1974). Les tumeurs incluaient des adénomes, adénocarcinomes, épithéliomes spinocellulaires et des fibrosarcomes.

Une étude de deux ans a montré que le monoxyde de nickel et le sous sulfure de nickel étaient cancérigènes par inhalation chez le rat (Dunnick *et al.*, 1995 ; NTP, 1996a, 1996b). Les lésions incluaient des adénomes et carcinomes bronchioalvéolaires, et des phéochromocytomes malins et bénins de la médullosurrénale.

L'exposition de rats et de souris pendant leur vie entière à de l'acétate de nickel dans l'eau de boisson (0,6 mg de nickel/kg/j pour les rats, 0,95 mg de nickel/kg/j pour les souris) n'a pas entraîné d'augmentation significative de l'incidence des tumeurs par rapport au groupe témoin (Schroeder *et al.*, 1964, 1974).

L'addition de sulfate de nickel à la nourriture de rats Wistar pendant deux ans, à la dose de 0, 100, 1 000, ou 2 500 mg de nickel/kg, n'a pas entraîné de réponse cancérigène (Ambrose *et al.*, 1976).

Caractère génotoxique :

Le carbonate de nickel (JOCE, 1998), le dihydroxyde de nickel (JOCE, 2001), le dioxyde de nickel (JOCE, 2001), le sous sulfure de nickel (JOCE, 2001), le monoxyde de nickel (JOCE, 2001), le sulfure de nickel (JOCE, 2001), le trioxyde de di-nickel (JOCE, 2001), le nickel (JOCE, 1993), le tétracarbonylnickel (JOCE, 1998), et le sulfate de nickel (JOCE, 1998) ne sont pas classés génotoxiques par l'Union européenne.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Classification par l'Union européenne :

Le tétracarbonylnickel est classé reprotoxique catégorie 2 (JOCE, 1998).

Le carbonate de nickel (JOCE, 1998), le dihydroxyde de nickel (JOCE, 2001), le dioxyde de nickel (JOCE, 2001), le sous sulfure de nickel (JOCE, 2001), le monoxyde de nickel (JOCE, 2001), le sulfure de nickel (JOCE, 2001), le trioxyde de di-nickel (JOCE, 2001), le nickel (JOCE, 1993) et le sulfate de nickel (JOCE, 1998) ne sont pas classés reprotoxiques par l'Union européenne.

Études chez l'homme

Il n'existe pas d'études chez l'homme quant aux effets sur la reproduction et le développement du nickel par voie orale ou cutanée (OMS IPCS, 1991 ; ATSDR, 1997).

Chez 356 femmes employées dans une raffinerie de nickel, exposées par inhalation à des concentrations de 0,084 à 0,196 mg de nickel/m³ (sous forme de sulfate de nickel), le taux d'avortement spontané était de 15,9 % contre 8,5 % chez des femmes non exposées (Chashschin *et al.*, 1994). Chez les femmes exposées, le taux de malformations était de 16,9 % contre 5,8 % chez les non-exposées. Les auteurs indiquent que la différence observée est statistiquement significative, cependant aucune précision supplémentaire n'est donnée. Bien que la spécificité des malformations ne soit pas précisée, les auteurs fournissent un risque relatif de 2,9 pour l'ensemble des anomalies, de 6,1 pour les anomalies du système cardiovasculaire et de 1,9 pour les anomalies musculosquelettiques.

Études chez l'animal

Par **inhalation**, les différentes études réalisées suggèrent que, par rapport au tractus respiratoire, le nickel n'est pas toxique pour la reproduction (ATSDR, 1997).

Une diminution du poids fœtal a été observée chez des nouveau-nés de rats exposés 23,6 heures/j à 1,6 mg de nickel/m³ (sous forme de monoxyde de nickel) du jour 1 au jour 21 de la gestation (Weischer *et al.*, 1980). Aucun effet sur le poids fœtal n'a été observé à 0,8 mg de nickel/m³, bien que cette concentration ait entraîné une réduction du gain de poids chez les mères.

Une étude multigénération chez des rats exposés par **voie orale** à du chlorure de nickel à des concentrations de 0 - 22,5 - 45 ou 90 mg de nickel/kg/j a montré une augmentation liée à la dose du nombre de petits morts-nés dans la première génération et pas dans la deuxième (Ambrose *et al.*, 1976). La génération parentale et la première génération ont été traitées pendant 11 semaines avant l'accouplement.

Une étude sur deux portées de rats confirme que de fortes doses de nickel par voie orale augmentent le nombre et la proportion par portée de morts-nés ou de décès rapidement après la naissance (Smith *et al.*, 1993). Les rats femelles Long-Evans ont été exposées

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

pendant 11 semaines avant l'accouplement à des concentrations de 0 - 1,3 - 6,8 ou 31,6 mg de nickel/kg/jour (sous forme de chlorure de nickel).

Une augmentation du nombre d'avortements spontanés a été observée chez des souris traitées du deuxième au dix-septième jour de la gestation par du chlorure de nickel dans l'eau de boisson à une dose de 160 mg/kg/jour (Berman et Rehnberg, 1983).

Aucun effet tératogène du nickel n'est signalé (ATSDR, 1997).

Une dégénérescence tubulaire des testicules a été observée chez des rats exposés par **voie cutanée** avec du sulfate de nickel à la dose de 60 mg de nickel/kg/jour pendant 30 jours (Mathur *et al.*, 1977). Cependant il n'est pas précisé si les rats avaient la possibilité de lécher la zone d'application du nickel sur la peau. Les effets observés peuvent donc résulter d'une exposition par voie orale.

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

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

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

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

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Nickel	ATSDR (Draft)	Inhalation sub-chronique	30	MRL = $2 \cdot 10^{-4}$ mg/m ³	2005
		Inhalation chronique	30	MRL = $9 \cdot 10^{-5}$ mg/m ³	
	US EPA	Orale chronique	300	RfD = $2 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/j	1996
	OMS	Orale chronique	1 000	TDI = 5 µg/kg/j	2004

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision
Poussières de raffinerie de nickel	US EPA	Inhalation	ERU _i = 2,4.10 ⁻⁴ (µg/m ³) ⁻¹	1991a
Sous sulfure de nickel	US EPA	Inhalation	ERU _i = 4,8.10 ⁻⁴ (µg/m ³) ⁻¹	1991b

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'ATSDR propose un MRL de 2.10⁻⁴ mg/m³ pour une exposition sub-chronique par inhalation au nickel (2005 - Draft).

Cette valeur a été établie à partir d'une étude réalisée chez des groupes de 10 mâles et 10 femelles rats F344, exposés à 0 - 0,03 - 0,06 - 0,11 - 0,22 et 0,44 mg de nickel/m³ sous forme de sulfate de nickel hexahydrate (diamètre aérodynamique médian en masse = 1,81 - 3,08 µm) 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 13 semaines (NTP, 1996c). L'hyperplasie minimale des macrophages alvéolaires observée entre 0,03 et 0,11 mg/m³ n'a pas été considéré par les auteurs comme un effet néfaste. Un NOAEL de 0,06 mg/m³ a donc été déterminé pour les effets inflammatoires. Pour tenir compte d'une exposition continue, cette valeur a été ramenée à 0,011 mg/m³ (0,06 x 6/24 x 5/7). Pour tenir compte des différences de dépôt pulmonaire entre le rat et l'homme, un facteur de 0,474 (calculé avec un logiciel US EPA) a été utilisé (Facteur RDDR pour *regional deposited dose ratio*), ce qui conduit à un NOAEL_{HEC} (human equivalent concentration) de 0,052 mg/m³.

Facteur d'incertitude : un facteur de 30 a été appliqué. Un facteur 10 a été utilisé pour la variabilité au sein de la population humaine, et un facteur 3 pour les différences pharmacodynamiques entre l'animal et l'homme (la différence pharmacocinétique ayant été prise en compte par le facteur RDDR).

Calcul : (0,0052 mg/m³ x 1/30 = 0,000173 mg/m³ (arrondi à 2.10⁻⁴ mg/m³))

L'ATSDR propose un MRL de 9.10⁻⁵ mg/m³ pour une exposition chronique par inhalation au nickel (2005 - Draft).

Cette valeur a été établie à partir de la même étude que celle retenue pour la construction de la VTR pour une exposition sub-chronique, l'étude du NTP, 1996. Des groupes de rats F344 mâles et femelles ont été exposés à 0 - 0,03 - 0,06 et 0,11 mg de nickel/m³ sous forme de sulfate de nickel hexahydrate (diamètre aérodynamique médian en masse = 2,24 - 2,50 µm) 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 2 ans (NTP, 1996c). Des lésions pulmonaires

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

consistant à une inflammation chronique, une hyperplasie des macrophages alvéolaires, une protéinose alvéolaire et une fibrose ont été constatées aux concentrations de 0,06 et de 0,11 mg/m³ de nickel. Un NOAEL de 0,03 mg/m³ a donc été défini pour ces différents effets. Pour tenir compte d'une exposition continue, cette valeur a été ramenée à 0,0054 mg/m³ (0,06 x 6/24 x 5/7). Pour tenir compte des différences de dépôt pulmonaire entre le rat et l'homme, un facteur de 0,506 (calculé avec un logiciel US EPA) a été utilisé (Facteur RDDR pour *regional deposited dose ratio*), ce qui conduit à un NOAEL_{HEC} (human equivalent concentration) de 0,0027 mg/m³.

L'US EPA (IRIS) propose une RfD de 0,02 mg/kg/j pour les sels solubles du nickel (1996).

Cette valeur a été établie à partir d'une étude réalisée chez des rats exposés à 0-100-1 000 ou 2 500 ppm de sulfate de nickel (soit 0 - 5 - 0 et 125 mg de nickel/kg/j) dans la nourriture, pendant 2 ans (Ambrose *et al.*, 1976). Une réduction significative du poids corporel a été observée à la plus forte concentration chez les mâles et les femelles. Pour les deux plus fortes concentrations, une augmentation du ratio du poids du cœur par rapport au poids corporel, et une diminution du ratio du poids du foie par rapport au poids corporel ont été observées chez les femelles. Un LOAEL de 50 mg/kg/j et un NOAEL de 5 mg/kg/j ont été déterminés.

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 3 pour tenir compte des incohérences dans les études de reproduction.

Calcul : 5 mg/kg/j x 1/300 = 0,0166 mg/kg/j (arrondi à 0,02 mg/kg/j)

L'OMS propose une TDI de 5 µg/kg/j pour les sels solubles du nickel (2004).

Cette valeur a été établie à partir de la même étude que précédemment (Ambrose *et al.*, 1976) où un NOAEL de 5 mg/kg/j a été 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 compenser le manque d'études adéquates sur la toxicité chronique, sur les effets sur la reproduction et le peu de données disponibles sur la cancérogénicité par voie orale.

Calcul : 5 mg/kg/j x 1/1000 = 0,005 mg/kg/j (soit 5 µg/kg/j)

L'US EPA (IRIS) propose une valeur d'excès de risque unitaire par inhalation (ERU_i) de 2,4.10⁻⁴ (µg/m³)⁻¹ pour les poussières de raffinerie de nickel (1991a).

Cette valeur a été calculée à partir des études épidémiologiques de cancérogénèse effectuées sur des travailleurs de raffinerie de nickel (Chovil *et al.*, 1981 ; Enterline et Marsh,

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

1982 ; Magnus *et al.*, 1982 ; Peto *et al.*, 1984) par un modèle d'extrapolation additif et multiplicatif. Selon les recommandations de l'US EPA, ce risque unitaire ne devrait pas être utilisé si la concentration de nickel dans l'air dépasse 40 µg/m³.

L'US EPA (IRIS) propose une valeur d'excès de risque unitaire par inhalation (ERU_i) de 4,8.10⁻⁴ (µg/m³)⁻¹ pour le sous sulfure de nickel (1991b).

Les poussières de raffinerie de nickel sont constituées d'environ 50 % de disulfure de trinickel. Ainsi, la valeur de l'ERU_i du sous sulfure de nickel a été obtenue en multipliant par deux la valeur de l'ERU_i calculée pour les poussières de raffinerie de nickel.

Selon les recommandation de l'US EPA, ce risque unitaire ne devrait pas être utilisé si la concentration de nickel dans l'air dépasse 20 µg/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

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Nickel métal	Santé Canada	Inhalation	1000	CAp = 1,8.10 ⁻⁵ mg/m ³	1993/1996 ¹
Nickel et composés	OEHHA	Inhalation	30	REL = 0,05 µg/m ³	2000
	RIVM	Inhalation	100	CTA = 0,05 µg/m ³	2001
	OEHHA	Orale	100	REL = 0,05 mg/kg/j	2000

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
	RIVM	Orale	100	TDI = 0,05 mg/kg/j	2001
Chlorure de nickel	Santé Canada	Orale	1000	DJA = $1,3 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j	1993/1996 ¹
Sous sulfure de nickel	Santé Canada	Inhalation	1000	CA = $1,8 \cdot 10^{-5}$ mg/m ³	1993/1996 ¹
Monoxyde de nickel	Santé Canada	Inhalation	1000	CA = $2 \cdot 10^{-5}$ mg/m ³	1993/1996 ¹
	OEHHA	Inhalation	300	REL = 0,10 µg/m ³	2000
Sulfate de nickel	Santé Canada	Inhalation	1000	CA = $3,5 \cdot 10^{-6}$ mg/m ³	1993/1996 ¹
	Santé Canada	Orale	100	DJA = 0,05 mg/kg/j	1993/1996 ¹

1 : cette valeur de référence a été établie en 1993, mais les explications relatives à l'établissement de cette valeur sont fournies dans des rapports de 1996 (Santé Canada, 1996a, 1996b)

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision
Nickel et composés	OEHHA	Inhalation	ERU _i = $2,6 \cdot 10^{-4}$ (µg/m ³) ⁻¹	2002
	Santé Canada	Inhalation	CT _{0,05} = 0,07 mg/m ³	1993/1996 ¹

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Santé Canada propose une concentration admissible provisoire (CAp) de $1,8 \cdot 10^{-5}$ mg/m³ pour l'exposition chronique par inhalation au nickel métal (1993).

Cette valeur a été obtenue à partir d'une étude réalisée chez des lapins exposés à du nickel métal 6 heures par jour, 5 jours par semaine, jusqu'à huit mois, à la concentration de 0,1 mg/m³ (Camner et Johansson, 1992 ; Curstedt *et al.*, 1983 ; Johansson *et al.*, 1983 ; Lundborg et Camner, 1981). Un LOEL de 0,1 mg/m³ a été déterminé (Johansson *et al.*, 1983), soit une valeur de 0,0178 mg/m³ pour tenir compte d'une exposition continue (0,1 x 5/7 x 6/24).

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 tenir compte des données insuffisantes de cancérogénicité, de l'extrapolation à une exposition chronique et pour les limites de l'étude.

Calcul : $0,0178 \text{ mg/m}^3 \times 1/1000 = 0,000178 \text{ mg/m}^3$ (arrondi à $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$)

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

L'OEHHA (2000) et le RIVM (Baars *et al.*, 2001) proposent respectivement un REL et une concentration acceptable dans l'air (CTA) de 0,05 µg/m³ pour l'exposition chronique par inhalation au nickel et ses composés.

Cette valeur a été établie à partir d'une étude sur des rats F344/N exposés à du sulfate de nickel par inhalation 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 104 semaines (NTP, 1994). Pour les effets sur les poumons, l'épithélium nasal et les ganglions lymphatiques, un NOAEL de 30 µg/m³ a été déterminé, soit une valeur de 5,4 µg/m³ pour tenir compte d'une exposition continue (30 x 5/7 x 6/24).

Facteur d'incertitude :

L'OEHHA a calculé un NOAEL équivalent pour l'homme de 1,6 µg/m³ en tenant compte de paramètres aérodynamiques et morphologiques, puis a appliqué un facteur d'incertitude de 10 pour la variabilité au sein de la population humaine, et un facteur de 3 pour l'extrapolation de données animales à l'homme.

Calcul : 1,6 µg/m³ x 1/30 = 0,0533 µg/m³ (arrondi à 0,05 µg/m³)

Le RIVM a appliqué au NOAEL de 5,4 µg/m³ un facteur d'incertitude de 100 pour la variabilité au sein de la population humaine et l'extrapolation de données animales à l'homme.

Calcul : 5,4 µg/m³ x 1/100 = 0,054 µg/m³ (arrondi à 0,05 µg/m³)

L'OEHHA (2000) et le RIVM (Baars *et al.*, 2001) proposent respectivement un REL et un apport journalier acceptable (TDI) de 0,05 mg/kg/j pour l'exposition chronique par voie orale au nickel et ses composés.

Cette valeur a été établie à partir de la même étude (Ambrose *et al.*, 1976) que celle utilisée par l'US EPA (1996) pour le calcul de la RfD des sels solubles du nickel (0,02 mg/kg/j). Un LOAEL de 50 mg/kg/j et un NOAEL de 5 mg/kg/j ont été déterminés.

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

Calcul : 5 mg/kg/j x 1/100 = 0,05 mg/kg/j

Santé Canada propose une dose journalière admissible (DJA) de 1,3.10⁻³ mg/kg/j pour l'exposition par voie orale au chlorure de nickel (1993).

Cette valeur a été déterminée à partir d'une étude réalisée chez des rats femelles Long-Evans exposées à 0-1,3-6,8 ou 31,6 mg de nickel/kg/jour (sous forme de chlorure de nickel) pendant 11 semaines avant l'accouplement puis pendant deux périodes successives

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

d'accouplement, gestation et lactation (Smith *et al.*, 1993). Un LOAEL de 1,3 mg/kg/jour a été déterminé pour les effets sur la reproduction.

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 : $1,3 \text{ mg/kg/jour} \times 1/1000 = 0,0013 \text{ mg/kg/jour} (1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mg/kg/j})$

Santé Canada propose une concentration admissible (CA) de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ pour l'exposition chronique par inhalation au sous sulfure de nickel (1993).

Cette valeur a été établie à partir d'une étude sur des rats et souris exposés à du sous sulfure de nickel par inhalation 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 90 jours à des concentrations de 0,1 et 1,8 mg de nickel/m³ (Benson *et al.*, 1990 ; Dunnick *et al.*, 1989). Un LOEL (rats) et un NOEL (souris) de 0,1 mg de nickel/m³ ont été déterminés pour les effets pulmonaires, soit une valeur de 0,0178 mg de nickel/m³ pour tenir compte d'une exposition continue.

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'extrapolation à une exposition chronique.

Calcul : $0,0178 \text{ mg/m}^3 \times 1/1000 = 0,0000178 \text{ mg/m}^3$ (arrondi à $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$)

Santé Canada propose une concentration admissible (CA) de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ pour l'exposition chronique par inhalation au monoxyde de nickel (1993).

Cette valeur a été établie à partir d'une étude réalisée chez des rats exposés de façon continue à 0,02 mg de nickel/m³ sous forme de monoxyde de nickel (produit par décomposition d'acétate de nickel) pendant 4 mois (Spiegelberg *et al.*, 1984). Un LOEL de 0,02 mg/m³ a été déterminé pour les effets pulmonaires.

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 tenir compte de l'extrapolation à une exposition chronique et des effets minimes observés.

Calcul : $0,02 \text{ mg/m}^3 \times 1/1000 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$

L'OEHA propose un REL de 0,10 µg/m³ pour l'exposition chronique par inhalation au monoxyde de nickel (2000).

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Cette valeur a été établie à partir d'une étude sur des rats F344/N exposés à du monoxyde de nickel par inhalation 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 104 semaines (NTP, 1994). Pour les effets sur les poumons et les ganglions lymphatiques, un LOAEL de 500 µg/m³ a été déterminé, soit une valeur de 89,5 µg/m³ pour tenir compte d'une exposition continue (500 x 5/7 x 6/24). Un LOAEL équivalent pour l'homme a été calculé à 30 µg/m³.

Facteur d'incertitude : un facteur de 10 a été utilisé pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur de 3 pour l'extrapolation de données animales à l'homme, et un facteur de 10 pour l'utilisation d'un LOAEL.

Calcul : 30 µg/m³ x 1/300 = 0,10 µg/m³

Santé Canada propose une concentration admissible (CA) de 3,5.10⁻⁶ mg/m³ pour l'exposition chronique par inhalation au sulfate de nickel (1993).

Cette valeur a été obtenue à partir d'une étude réalisée chez des rats F344/N exposés à du sulfate de nickel par inhalation 6 heures par jour, 5 jours par semaine à des doses de 0,02 et 0,4 mg de nickel/m³ (Dunnick *et al.*, 1989). Des lésions nasales et pulmonaires ont été observées à chaque dose. Un LOEL de 0,02 mg/m³ a été déterminé, soit une valeur de 0,00357 mg/m³ pour tenir compte d'une exposition continue.

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'extrapolation à une exposition chronique.

Calcul : 0,00357 mg/m³ x 1/1 000 = 0,0000357 mg/m³ (arrondi à 3,5.10⁻⁶ mg/m³)

Santé Canada propose une dose journalière admissible (DJA) de 0,05 mg/kg/j pour l'exposition chronique par voie orale au sulfate de nickel (1993).

Cette valeur a été établie de la même manière et à partir de la même étude (Ambrose *et al.*, 1976) que celle utilisée par l'OEHHA et le RIVM pour proposer respectivement un REL et un TDI de 0,05 mg/kg/j pour le nickel et ses composés.

L'OEHHA propose une valeur d'excès de risque unitaire par inhalation (ERUi) de 2,6.10⁻⁴ (µg/m³)⁻¹ pour le nickel et ses composés (2002).

Cette valeur a été déterminée à partir des études épidémiologiques de cancérogénèse menées chez des travailleurs de raffinerie de nickel de l'Ontario (Chovil *et al.*, 1981 ; Roberts *et al.*, 1983 ; Muir *et al.*, 1984).

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Santé Canada propose une concentration tumorigène 0,05 (CT_{0,05}) de 0,07 mg/m³ pour l'exposition par inhalation aux composés solubles du nickel (principalement sulfate et chlorure) (1993).

Cette valeur a été déterminée à partir des études épidémiologiques de cancérogénèse menées chez des travailleurs de raffinerie de nickel de l'Ontario et de Norvège (Doll *et al.*, 1990).

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce Chapitre est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore, les résultats nécessaires à cette évaluation sont présentés. Lorsqu'un nombre suffisant de résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aiguë ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

Organismes d'eau douce

Puisqu'un grand nombre de données d'écotoxicité sur organismes d'eau douce est disponible (CE, 2002b), seuls les résultats des tests d'écotoxicité chroniques sont reportés (cf paragraphe 4.2.1).

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Organismes marins

À l'exception des études Aquatox (1995) et US EPA (1987) qui ne précisent pas la méthodologie utilisée, les résultats présentés dans le tableau suivant sont valides.

	Substance testée	Espèce	Critère d'effet ¹	N/M C/S/R 2	Valeur µg Ni L ⁻¹	Référence
Algues	NiCl ₂	<i>Gymnodinium splendens</i>	NOEC ³ 48 h	M / S	200	Wilson et Freeberg, 1980
	NiCl ₂	<i>I. galbana</i>	NOEC ³ 48 h	M / S	200	Wilson et Freeberg, 1980
	NiCl ₂	<i>T. Pseudonana</i>	NOEC ³ 48 h	M / S	50	Wilson et Freeberg, 1980
	NiCl ₂	<i>G. Halli</i>	NOEC ³ 48 h	M / S	100	Wilson et Freeberg, 1980
Nématodes	Nickel	<i>Monhystera disjuncta</i>	NOEC ⁴ 96 h	M / S	4 000	Vranken <i>et al.</i> , 1988
Annélides	NiCl ₂	<i>Nereis virens</i>	LC ₅₀ 168 h	M / S	25 000	Eisler et Hennekey, 1977
Crustacés	Nickel	<i>Cancer magister</i> (zoés)	LC ₅₀ 96 h	M / S	250	Martin <i>et al.</i> , 1981
	Nickel	<i>Heteromysis formosa</i>	LC ₅₀ 96 h	-	150	Aquatox, 1995
	NiCl ₂	<i>Pagurus longicarpus</i>	LC ₅₀ 168 h	M / S	30 000	Eisler et Hennekey, 1977
	Nickel	<i>Mysidopsis bahia</i>	LC ₅₀ 96 h	-	510	Aquatox, 1995
	Nickel	<i>Nitrocra spinipes</i>	LC ₅₀ 96 h	-	2 080	Aquatox, 1995
	NiCl ₂	<i>Corophium volutator</i>	LC ₅₀ 192 h	M / R	3200	Bryant <i>et al.</i> , 1985
Echinodermes	NiCl ₂	<i>Asterias forbesi</i>	LC ₅₀ 168 h	M / S	13 000	Eisler et Hennekey, 1977
Mollusques	Nickel	<i>Villorita cyprinoides</i>	LC ₅₀ 96 h	-	61	Abraham <i>et al.</i> , 1986
	NiSO ₄	<i>Crassostrea gigas</i> (embryons)	LC ₅₀ 48 h	M / S	350	Martin <i>et al.</i> , 1981
	Nickel	<i>Crassostrea gigas</i>	LC ₅₀ 96 h	-	1180	Aquatox, 1995
	Nickel	<i>Crassostrea gigas</i>	EC ₅₀ 96 h	-	1210	Aquatox, 1995
	NiSO ₄	<i>Mytilus edulis</i> (embryons)	LC ₅₀ 48 h	M / S	890	Martin <i>et al.</i> , 1981

¹ Les effets observés portent sur la reproduction (r), la biomasse (b), la croissance (c) ou la mortalité (m).

² N : concentration Nominale ; M : concentration Mesurée ; S : essai effectué dans des conditions Statiques ; R: Renouvellement à intervalles réguliers ; C : renouvellement en Continu de la solution d'essai.

³ « Maximum Non-Toxic Level » selon les auteurs. Concentration maximale de nickel à laquelle l'augmentation de la croissance (mesurée par le taux de chlorophylle a) de la population était significativement supérieure à 65 % de l'augmentation de la population témoin durant 48 heures.

⁴ « No Effect Level » selon les auteurs.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

	Substance testée	Espèce	Critère d'effet ¹	N/M C/S/R 2	Valeur µg Ni L ⁻¹	Référence
	NiCl ₂	<i>Macoma baltica</i>	LC ₅₀ 192 h	M / R	36 000	Bryant <i>et al.</i> , 1985
	NiCl ₂	<i>Nassarius obsoletus</i>	LC ₅₀ 168 h	M / S	16 000	Eisler et Hennekey, 1977
	NiCl ₂	<i>Mya arenia</i>	LC ₅₀ 168 h	M / S	112 000	Eisler et Hennekey, 1977
	Nickel	<i>Macoma baltica</i>	LC ₅₀ 96 h	-	95 000	Aquatox, 1995
	Nickel	<i>Mercenaria mercenaria</i>	EC ₅₀ c 48 h	-	310	Aquatox, 1995
Poissons	Nickel	<i>Menidia menidia</i>	LC ₅₀ 96 h	-	7 900	Aquatox, 1995
	NiCl ₂	<i>Fundulus heteroclitus</i>	LC ₅₀ 168 h	M / S	150 000	Eisler et Hennekey, 1977
	NiCl ₂	<i>Chelon labrosus</i>	LC ₅₀ 96 h	M / C	118 300	Taylor <i>et al.</i> , 1985
	Nickel	<i>Menidia peninsulæ</i>	LC ₅₀ 96 h	-	38 000	US-EPA, 1987
	Nickel	<i>Leiostomus xanthurus</i>	LC ₅₀ 96 h	-	70 000	US-EPA, 1987

4.1.2 Organismes terrestres

Aucun résultat fiable de test d'écotoxicité sur sol n'est disponible dans la littérature.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

Organismes d'eau douce

Les données présentées proviennent du rapport d'évaluation des risques du nickel actuellement en cours au sein de l'Union Européenne (CE, 2002b).

	Substance testée	Espèce	Critère d'effet	N/M C/S/R2	Valeur µg Ni L ⁻¹	Référence
Algues	NiCl ₂	<i>Selenastrum capricornutum</i>	NOEC 72 h	S	45	Janssen, 1993
	NiSO ₄	<i>Selenastrum capricornutum</i>	NOEC 72 h	S	121	Janssen, 1993
Cnidaires	NiCl ₂	<i>Hydra littoralis</i>	NOEC 12 j	N / S	60	Santiago-Fandino, 1983
Crustacés	NiCl ₂	<i>Daphnia magna</i>	NOEC ⁵ 21 j	R	15	Biesinger et Christensen, 1972

⁵ 16 % des effets sur la reproduction, par conséquent NOEC = EC 16 / 2 = 30 / 2 = 15 µg Ni L⁻¹

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

	Substance testée	Espèce	Critère d'effet	N/M C/S/R2	Valeur $\mu\text{g Ni L}^{-1}$	Référence
	NiCl ₂	<i>Daphnia magna</i>	NOEC ⁶ 21 j	R	13	Kszos <i>et al.</i> , 1992
	NiCl ₂ /Ni(NO ₃)	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	NOEC 7 j	R	3,8	Kszos <i>et al.</i> , 1992
	NiCl ₂	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 70 j	R	40	Muzinger, 1990
	NiSO ₄	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	R	5	Lazareva, 1985
Poissons	NiSO ₄	<i>Brachydanio rerio</i>	NOEC 8 j	R	40	Dave et Xiu, 1991
	NiCl ₂	<i>Ictalurus salmoides</i> (œufs)	LC ₁₀ 28 j	R	38	Birge et Black, 1980
	NiSO ₄	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC 30 j	C	109	Lind <i>et al.</i> , 1978
	NiCl	<i>Carassius auratus</i>	LC ₁₀ 28 j	R	414	Birge et Black, 1980
	NiCl ₂	<i>Micropterus salmoides</i>	LC ₁₀ 28 j	R	113	Birge et Black, 1980
	NiCl ₂	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC 32 j	C	57	Birge <i>et al.</i> , 1984
	NiCl ₂	<i>Salmo gairdneri</i> (œufs)	NOEC c 75 j	C	35	Nebeker <i>et al.</i> , 1985
	Ni(NO ₃)	<i>Salmo salar</i> (œufs)	NOEC ⁷ 40 j	R	50	Grande et Andersen, 1983
Insectes	Nickel	<i>Chironomus riparius</i>	NOEC ⁸ 30 j	R	780	Powlesland et George, 1986
Limno-philadae	NiCl ₂	<i>Clistoronia magnifica</i>	NOEC 19 sem	C	55	Van Frankenhuisen et Geen, 1987
Batraciens	NiCl ₂	<i>Gastrophryne carolinensis</i>	NOEC 7 j	R	4,1	Birge et Black, 1980
	NiCl ₂	<i>Xenopus laevis</i>	EC ₁₀	S	84,5	Hopfer <i>et al.</i> , 1991
	NiCl ₂	<i>Ambystoma opacum</i> larve	LC ₁₀	R	60,4	Birge et Black, 1980

⁶ 29 % des effets sur la reproduction, par conséquent NOEC = EC 29 / 3 = 40 / 2 = 13 $\mu\text{g Ni L}^{-1}$.

⁷ 20 % des effets sur la mortalité, par conséquent NOEC = EC 20 / 2 = 100 / 2 = 50 $\mu\text{g Ni L}^{-1}$.

⁸ NOEC = MATC / $\sqrt{2}$ = 1100 / $\sqrt{2}$ = 780 $\mu\text{g Ni L}^{-1}$.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Organismes marins

Les résultats de test d'écotoxicité à long terme sur organismes marins sont reportés dans le tableau ci-dessous.

	Substance testée	Espèce	Critère d'effet	N/M C/S/R2	Valeur µg Ni L ⁻¹	Référence
Algues	NiCl ₂	<i>I. galbana</i>	NOEC 8 j	M / C	40	Wilson et Freeberg, 1980
	NiCl ₂	<i>G. halli</i>	NOEC 6 j	M / C	40	Wilson et Freeberg, 1980
Mollusque	Nickel	<i>Mytilus edulis</i>	NOEC 8 j	N / C	200	Strömngren, 1982
	NiCl ₂	<i>Haliotis rufescens</i> (juvéniles)	NOEC 20 j	M / C	21,5	IMS, 1998
		<i>Crassostrea gigas</i> (larves 51 jours)	NOEC 14 j	N / S	5 ⁹	Watling, 1983
Crustacés	Nickel	<i>Mysidopsis bahia</i>	NOEC 36 j	M / C	30	Gentile <i>et al.</i> , 1982
	NiCl ₂	<i>Mysidopsis intii</i>	NOEC 28j	M / C	10	IMS, 1998
Polychètes	NiCl ₂	<i>Ctenodrilus serratus</i>	NOEC 28 j	N / S	45	Petrich et Reish, 1979
Poissons	NiCl ₂	<i>Atherinops affinis</i>	NOEC 40 j	M / C	3240	IMS, 1998

Wilson et Freeberg (1980) ont étudié l'influence de la toxicité du nickel sur la croissance de deux espèces de microalgues marines *G. halli* et *I. galbana* pendant 6 et 8 jours respectivement. Les concentrations de nickel dans le milieu d'essai choisies par les auteurs (0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 1 ; 5 ; 20 ; 40 ; 50 ; 80 et 100 µg Ni/L) sont obtenues à l'aide d'un système dynamique dans de l'eau de mer artificielle (28 ‰ ; 28 °C et 12 °C respectivement). Les tests ont été répétés trois fois chacun. Des concentrations de 0,05 à 40 µg Ni/L n'ont pas conduit à des changements significatifs dans la croissance de la population ou le taux de chlorophylle chez les deux espèces. Il en a été déduit une NOEC (6 j) de 40 µg Ni/L pour *G. halli* et une NOEC (8 j) également de 40 µg Ni/L pour *I. galbana*.

Stömngren (1982) a exposé des moules de l'espèce *Mytilus edulis* à des concentrations allant de 10 à 200 µg Ni/L. Les aquariums sont alimentés en continu avec de l'eau de mer non filtrée (33,7 ‰ et 8,7 °C). Les concentrations n'ont pas été contrôlées et aucune information n'est fournie sur la mortalité des organismes durant l'expérience. Le critère d'effet est la croissance mesurée par l'augmentation de la longueur de la coquille des moules. L'auteur n'a noté aucun effet sur la croissance ou le comportement des individus exposés à 200 µg Ni/L au bout de 8 jours, d'où une concentration sans effet de 200 µg Ni/L.

⁹ 11 à 20 % d'effets ont été observés sur la croissance, en conséquence NOEC = EC 20 / 2 = 10 / 2 = 5 µg Ni/L.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Watling (1983) a exposé des larves de l'huître *Crassostrea gigas* (âgées de 51 jours) à des concentrations de nickel de 10 et 20 µg Ni/L. Les essais ont été répétés trois fois. Aucune information sur la qualité de l'eau de mer ou sur un suivi analytique des concentrations dans le milieu n'est disponible. L'exposition au nickel a entraîné une réduction de la croissance des larves au bout de 14 jours, cependant les individus ont tous retrouvé une taille proche de celle observée dans le groupe témoin après 14 jours en eau de mer non contaminée en nickel. 20 % d'effets sur la croissance ont été observés pour la concentration d'exposition de 10 µg Ni/L, d'où une NOEC (14 j) = EC 20 / 2 = 5 µg Ni/L.

L'Institut des Sciences Marines de l'Université de Californie (IMS, 1998) a réalisé des essais de toxicité chronique sur trois organismes marins : *Atherinops affinis*, *Haliotis rufescens* et *Mysidopsis intii*. Les trois tests ont été réalisés dans des conditions équivalentes : eau de mer naturelle (34 ‰ et 20 °C) renouvelée en continu et filtrée (1 µm). Les essais ont été répétés 4 fois chacun. Un suivi analytique des concentrations testées dans le milieu d'exposition a été réalisé. Parmi les quatre effets mesurés durant 40 jours pour *A. affinis*, la survie des larves (9-15 jours) a été le critère le plus sensible : NOEC (40 j) = 3240 µg Ni/L. Pour *H. rufescens*, aucun effet sur la longueur de la coquille n'a été observé à la concentration de 21,5 µg Ni/L. La concentration sans effet observé sur la croissance pour cette espèce est donc : NOEC (40 j) = 21,5 µg Ni/L. Pour la troisième espèce testée, *M. intii*, les auteurs n'ont pas observé de mortalité pour une concentration de 10 µg/L, d'où une NOEC (28j) = 10,0 µg Ni/L.

L'effet de la toxicité du nickel sur la reproduction des annélides polychètes *Capitella capitata*, *Neanthes arenaceodendata*, et *Ctenodrilus serratus* a été étudié par Petrish et Reish (1979). Les individus (20 à 50) ont été exposés à des solutions de nickel de 0,1 - 0,5 - 1,0 - 1,5 et 2,0 mgNiCl₂ /L dans de l'eau de mer naturelle filtrée à 0,45 µm mais non renouvelée durant 28 jours. Aucune information n'est donnée concernant un suivi analytique des concentrations dans le milieu. Les résultats montrent que *Ctenodrilus serratus* est l'espèce la plus sensible. À 2,0 mgNiCl₂/L, tous les individus sont vivants mais aucun ne s'est reproduit d'où une NOEC (28 jours) = 0,1 mg NiCl₂ /L = 45 µg Ni/L.

Gentile *et al.* (1982) ont exposé *Mysidopsis bahia* à des concentrations de 30, 61, 141 et 297 µg Ni/L durant 36 jours. Les essais, répliqués six fois, ont été réalisés dans de l'eau de mer naturelle (30 ‰ et 21 °C) filtrée (15 µm) et renouvelée en continu. Les concentrations dans le milieu ont été surveillées deux fois par semaine. Aucun effet sur la croissance, la reproduction et la survie n'a été observé chez les individus testés à 30 µg/L. Par conséquent, la concentration sans effet retenue est : NOEC (36 j) = 30 µg Ni/L.

Paramètres d'écotoxicité vis à vis des organismes du sédiment

Aucun résultat de test d'écotoxicité sur sédiment n'est disponible dans la littérature.

Effets sur les prédateurs

US EPA (IRIS), (2000) rapporte une NOAEL de 5 mg/kg de poids corporel /jour lors d'un essai chronique par voie orale sur rat, d'après un essai de Ambrose *et al.* (1976). L'expérience a

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

duré deux ans. Le guide technique européen (CE, 2002b) propose des facteurs de conversion en fonction des espèces afin de se rapporter à une concentration dans la nourriture. Pour *Rattus norvegicus* de plus de 6 semaines, le rapport poids corporel sur le taux de prise de nourriture journalière proposé est de 20.

D'où NOEC = 100 mg/kg de nourriture ingérée.

4.2.2 Organismes terrestres

Aucun résultat fiable de test d'écotoxicité sur sol n'est disponible dans la littérature.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Classification - 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.

Nickel

Indication de danger : Xn

Phrases de risque : R 40 - 43

Conseils de prudence : S 2 - 22 - 36

Nickel tétracarbonyle

Indications de danger : F, T+, N

Phrases de risque : R 61 - 11 - 26 - 40 - 50/53

Conseils de prudence : S 53 - 45 - 60 - 61

Oxyde de Nickel

Indication de danger : T

Phrases de risque : R 49 - 43 - 53

Conseils de prudence : S 53 - 45 - 61

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Sulfate de Nickel

Indication de danger : Xn

Phrases de risque : R 22 - 40 - 42/43 - 50/53

Conseils de prudence : S 2 - 22 - 36/37 - 60 - 61

Sulfure de Nickel

Indications de danger : T, N

Phrases de risque : R 49 - 43 - 51/53

Conseils de prudence : S 53 - 45 - 61

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

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

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

Rubriques : : 110 – 1111 - 1171 – 1172 – 1173 - 1176 – 2531 - 2546 – 2550 - 2552 – 2560 – 2561 - 2565

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

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

- Air :

VME = 1 mg/m³ carbonate de nickel, dihydroxyde de nickel, sous sulfure de nickel, nickel (grillage des mattes), nickel (métal), oxyde de nickel, sulfure de nickel et trioxyde de nickel

VME = 0,1 mg/m³ sulfate de nickel

VME = 0,12 mg/m³ tétracarbonyle de nickel

- Indices biologiques d'exposition : Urine : 15 - 45 µg/L

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.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Valeur seuil de 20 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).

Valeur seuil de 20 µg/L.

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

Valeur seuil de 0,02 mg/L (valeur provisoire du fait de l'incertitude des niveaux de mortalité périnatal)

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.

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).

Valeur cible : 20 ng/m³. Cette valeur ne devra pas être dépassée à partir du 31 décembre 2012.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

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

L'OMS a fixé une concentration de 25 ng/m³ de nickel pour un risque de (10⁻⁵).

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang total	< 0,05 à 1,05 µg/L (Linden <i>et al.</i> , 1985)
Sang (sérum)	< 0,05 à 1,08 µg/L (Linden <i>et al.</i> , 1985)
Urine de 24 heures	0,7-5,2 µg/L (Sunderman, 1977)
Cheveux	0-13 mg/kg (poids net) (Bencko <i>et al.</i> , 1986)
Placenta	ND

ND : non disponible

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

5.5.1 Compartiment aquatique

Il n'existe pas suffisamment de données chroniques en milieu marin sur le nickel pour utiliser la méthode par extrapolation statistique.

Des données d'écotoxicité chroniques sur organismes marins sont disponibles pour au moins 5 groupes taxonomiques. La NOEC la plus faible est celle déterminée par Watling (1983) sur des larves d'huîtres, NOEC (14 jours) = 5 µg/L. La validité de ce test est discutable car ce dernier a été réalisé sans suivi analytique des concentrations dans le milieu. Cependant, d'autres études sur des invertébrés d'eau douce reportent des valeurs du même ordre de grandeur. Il ne semble pas y avoir de différences de sensibilité entre les espèces marines et d'eau douce, par conséquent cette valeur sera utilisée pour déterminer la PNEC en appliquant un facteur d'extrapolation de 10.

D'où :

$$PNEC_{EAU} = 5 / 10 = 0,5 \mu\text{g/L}$$

A titre indicatif, les valeurs de PNEC proposées pour le compartiment aquatique (toutes eaux confondues) par l'Union Européenne (CE, 2002a) sont de 0,4 µg/L par l'utilisation des facteurs d'extrapolation et de 0,8µg/L par la méthode par extrapolation statistique (facteur d'extrapolation de 5).

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

5.5.2 Compartiment sédimentaire

Étant donné qu'aucun test d'écotoxicité sur sédiment n'a été trouvé dans la littérature, une concentration sans effet peut être déterminée à partir de la méthode du coefficient de partage. Cette dernière est très discutée notamment dans le cas des métaux pour lesquels les phénomènes de répartition entre les différents compartiments et les phénomènes de spéciation sont encore mal connus. Elle est cependant proposée par défaut.

$$PNEC_{\text{sédiment marin}} = K_{\text{sed/eau}} / RHO_{\text{sed}} \times PNEC_{\text{eau marine}} \times 1\,000$$

$PNEC_{\text{EAU}}$ = concentration prévue sans effet pour le compartiment aquatique

RHO_{SED} = densité du sédiment (valeur par défaut: 1300 kg/m³)

$K_{\text{SED-EAU}}$ = coefficient de partage entre les sédiments et l'eau (m³/m³)

$$= Feau_{\text{SED}} + Fsolid_{\text{SED}} \times Kp_{\text{SED}} \times RHO_{\text{solid}}$$

$$= 3\,972 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$Feau_{\text{SED}}$: fraction d'eau dans les sédiments (défaut : 0,8 m³/m³)

$Fsolid_{\text{SED}}$: fraction solide dans les sédiments (défaut : 0,2 m³/m³)

Kp_{SED} : coefficient de partage eau-sédiments (7 943 l/kg)

RHO_{solid} : densité de la phase solide (défaut 2,5 kg/L)

D'où :

$$PNEC_{\text{SE}} = 1,5 \text{ mg/kg (poids humide)} = 4 \text{ mg/kg (poids sec)}$$

5.5.3 Compartiment oral

Une PNEC pour tenir compte de l'empoisonnement secondaire peut être estimée avec un facteur d'extrapolation de 30 (CE, 2002a) sur la NOEC obtenue sur mammifère.

D'où :

$$PNEC_{\text{ORALE}} = 3,3 \text{ mg/kg de nourriture ingérée}$$

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

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

6.1 Familles de substances

Le nickel et ses composés.

6.2 Principes généraux

L'ensemble des méthodes décrites dans la suite de ce chapitre concerne le nickel et ses composés qui seront toujours dosés sous forme de nickel.

6.2.1 Eau

Prélèvement

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

Extraction

Il est possible de doser le nickel sous trois formes :

- Le nickel dissous, il se retrouve dans la phase liquide du prélèvement d'eau qui est récupérée après filtration sur membrane de porosité 0,45 µm.
- Le nickel particulaire, il se retrouve sur le filtre de porosité 0,45 µm et il est dosé après attaque acide du filtre.
- Le nickel total, il est obtenu en faisant la somme des dosages du nickel dissous et du nickel particulaire; il est cependant possible d'effectuer l'analyse de l'élément total en procédant à une digestion appropriée de l'eau (sans l'avoir filtrée au préalable). Cette méthode est adaptée uniquement lorsque la quantité de matières en suspension (particules) n'est pas trop importante.

Dosage

A ce stade de l'analyse, tous les échantillons (d'air, d'eaux ou de sols) se trouvent sous forme liquide dans un milieu acide.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du nickel :

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Description des techniques analytiques :

- 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 " nickel "). 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'au four graphite.

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

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

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

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

6.2.2 Air

Prélèvement

Les méthodes normalisées qui existent s'appliquent au domaine de l'hygiène et au domaine de l'émission.

Dans le cadre de l'hygiène, elles concernent la surveillance de la qualité de l'air des lieux de travail. Il s'agit d'effectuer un prélèvement de particules sur un filtre à des débits de l'ordre du litre/min.

Dans le cadre de la qualité de l'air, elles concernent l'émission de sources fixes et la détermination de l'émission totale de métaux lourds et d'autres éléments spécifiques dont le nickel.

Dans ce cas, les prélèvements de nickel dans des effluents canalisés sont effectués dans des conditions d'iso cinétisme (conditions identiques de débit, pression et température en chaque point de la ligne de prélèvement) : les particules sont récupérées sur un filtre et la phase gazeuse piégée dans un barboteur avec un mélange acide approprié.

Dans le cadre de l'air ambiant, un projet de norme européenne est en cours de rédaction pour Pb, Cd, As et Ni. Dans ce cas, il s'agit de prélever des particules sur un filtre.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

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

Dosage

A ce stade de l'analyse, tous les échantillons (d'air, d'eaux ou de sols) se trouvent sous forme liquide dans un milieu acide.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du nickel :

Description des techniques analytiques :

- 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 " nickel "). 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'au four graphite.

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

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

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

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

6.2.3 Sols

Prélèvement

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

Extraction

Le traitement préalable des sols requiert une mise en solution du nickel par attaque acide.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Le traitement des échantillons peut être effectué par chauffage micro-onde (ouvert ou fermé). 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 domaine, il existe deux projets de normes qui concernent plusieurs métaux (dont le nickel) :

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

Les solutions produites conviennent à l'analyse par absorption atomique flamme et four, ICP-OES et ICP-MS.

Dosage

A ce stade de l'analyse, tous les échantillons (d'air, d'eaux ou de sols) se trouvent sous forme liquide dans un milieu acide.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du nickel :

Description des techniques analytiques :

- 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 " nickel "). 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'au four graphite.

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

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

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

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

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

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

Domaine d'application

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

Elle ne convient pas pour évaluer l'exposition totale à un élément quand celui-ci est 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 ensuite mises en solution par les méthodes chimiques d'attaque acide.

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

B / 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 norme 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 concentration 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.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Principe

Il s'agit de prélever de manière iso cinétique 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. Les filtres et les barboteurs sont récupérés pour une analyse ultérieure. Les résultats sont exprimés en mg/m^3 pour chaque métal ou élément spécifique.

C / projet X 43 D N 293 : Qualité de l'air- Atmosphères ambiantes (décembre 2002).

Domaine d'application

Cette norme décrit une méthode pour la détermination du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans l'air ambiant. Elle décrit une méthode d'échantillonnage, de digestion et de dosage par absorption atomique four graphite ou par ICP-MS.

Principe

Cette norme est divisée en deux parties :

- l'échantillonnage : les particules de Pb, Cd, Ni et As sont collectées sur un filtre,
- la procédure analytique : les particules sont digérées par micro-onde avec un mélange d' H_2O_2 , d' HNO_3 et d' HF . La solution résultante est analysée par absorption atomique four graphite ou par ICP-MS.

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

Domaine d'application

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

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

Domaine d'application

Cette méthode permet d'extraire des éléments traces dans une eau en utilisant l'eau régale (partie 1 de la norme) ou l'acide nitrique (partie 2 de la norme) comme agent de digestion.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Elle est applicable à tous les types d'eau dont la concentration massique en solides en suspension est inférieure à 20 g/L et la concentration massique en COT, exprimée en carbone est inférieure à 5 g/L.

Principe

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

F / 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 décrit une méthode de dosage pour 33 éléments (totaux, dissous ou particuliers) dans les eaux brutes, potables ou résiduaires.

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

Dans le cas du nickel, l'élément interférent signalé est le cobalt pour la longueur d'onde 231,604 nm.

Principe

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

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

Domaine d'application

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

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

- *la méthode directe* : elle est applicable quand les concentrations des éléments à doser sont élevées et quand il n'y a pas d'interférences notables (le domaine de dosage pour le Nickel dans ce cas situe entre 0,1 et 10 mg/L)
- *la méthode de dosage après complexation et extraction* : elle est applicable à des eaux peu chargées en matières organiques (le domaine de dosage pour le nickel dans ce cas se situe entre 1 et 200 µg/L).

Principe

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

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

Domaine d'application

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

Il existe deux types d'interférences :

- Les interférences spectrales : dans le cas du nickel :
 - Avec l'isotope 58, il existe une interférence avec Fe, CaO, CaN, NaCl, MgS,
 - Avec l'isotope 60, il existe une interférence avec CaO, CaN, MgCl, NaCl.
- les interférences non spectrales :

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

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

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

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.

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

Domaine d'application

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

Principe

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

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

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

Domaine d'application

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

Principe

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

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

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

Domaine d'application

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

Principe

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

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

Domaine d'application

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

Elles peuvent intervenir au moment de la préparation des échantillons à cause des risques de contamination des échantillons par l'environnement (air, poussières).

Il faut également prendre des précautions en terme de nettoyage de la verrerie (utiliser de préférence de l'acide nitrique 10 % pour son nettoyage).

Dans les cas de filtration, il convient également de prendre les précautions en terme de propreté pour éviter l'introduction d'impuretés.

Principe

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

6.3.2 Autres méthodes

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

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

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

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

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

Q / FD T 90-119 Qualité de l'eau - Dosage d'éléments minéraux (Al, Sb, Ag, As, Ba, Co, Cu, Sn, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, V) par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (juillet 1998).

R / EPA Test method - Method 7000A: Atomic absorption methods (july 1992).

S / EPA Method 7520: Nickel (atomic absorption, direct aspiration) (december 1996).

T / EPA Method 7521: Nickel (atomic absorption, furnace method) (september 1986).

U / ISO 11047 : Qualité du sol : Dosage du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et zinc dans des extraits de sol à l'eau régale - méthode par spectrométrie d'absorption atomique four et flamme (mai 1998).

V / ISO 14870 : Qualité du sol - Extraction des éléments traces par une solution tamponnée DTPA (mars 2002).

W / 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).

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

6.3.3 Tableau de synthèse

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

7. BIBLIOGRAPHIE

Abraham T.J., Sali K.Y. and Chack J. (1986) - Effects of heavy metals on the filtration rate of bivalve *Villorita cyprinoides* (Hanley) var. *cochinensis*. *Ind J Ma Sci*, 15, 3, 195-196.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

ADEME (1995) - Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaire des stations d'épuration urbaines. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Convention Ademe/INRA - contrat INRA n°22/92.039 - contrat Ademe n°2750007.

Adkins B., Richards J.H. and Gardner D.E. (1979) - Enhancement of experimental respiratory infection following nickel inhalation. *Environ Res*, **20**, 1, 33-42.

Ambrose A.M., Larson D.S., Borzelleca J.R. and Hennigar G.R.J. (1976) - Long-term toxicologic assessment of nickel in rats and dogs. *J Food Sci Technol*, **13**, 181-187.

American Biogenics Corporation (1988) - Ninety day gavage study in albinos rats using nickel. US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste. Research Triangle Institute and American Biogenics Corporation. Final report.

ATSDR (1997) - Toxicological Profiles for nickel. 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/toxprofiles/tp15.html>.

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

Bencko V., Geist T., Arbetova D., Dharmadikari D.M. and Svandova E. (1986) - Biological monitoring of environmental pollution and human exposure to some trace elements. *J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol*, **30**, 1, 1-10.

Bencko V., Wagner V., Wagnerova M. and Reichrtova E. (1983) - Immuno-biochemical findings in groups of individuals occupationally and non-occupationally exposed to emissions containing nickel and cobalt. *J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol*, **27**, 4, 387-394.

Benson J.M., Burt D.G., Cheng Y.S., Eidson A.F., Gulati D.K., Hahn F.F., Hobbs C.H. and Pickrell J.A. (1990) - Subchronic Inhalation Toxicity of Nickel Subsulfide to Rats and Mice. *Inhal Toxicol*, **2**, 1-19.

Berman E. and Rehnberg B. (1983) - Fetotoxic effects of nickel in drinking water in mice. EPA 600/1-83-007. NTIS PB83-225383.

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

Birge W.J., Black A., Hobson, J. F., Westerman A.G. and Short T.M. (1984) - Toxicological studies on aquatic contaminants originating from coal production and utilization: the induction of tolerance to silver in laboratory populations of fish and the chronic toxicity of nickel to fish early life stages. Water Resources Research Institute, University of Kentucky. Lexington, Kentucky. Research report No. 151.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Birge W.J. and Black J.A. (1980) - Aquatic toxicology of nickel. Nickel in the Environment. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, John Wiley and Sons, pp. 349-406.

Bryant V., Newbery D.M., McClusky D.S. and Campbell R. (1985) - Effect of temperature and salinity on the toxicity of nickel and zinc to two estuarine invertebrates (*Corophium volutator*, *Macoma baltica*). *Mar Ecol Prog Ser*, **24**, (1-2), 139-153.

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

Camner P. and Johansson A. (1992) - Reaction of alveolar macrophages to inhaled metal aerosols. *Environ Health Perspect*, **97**, 185-188.

CE (1996) - Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on risk assessment for existing substances. Office for Official Publications of the EC. Luxembourg.

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 (2002a) - Aquatic effect assessment for nickel Background, report on the nickel ion. Danish Environmental Protection Agency. Draft may 2002.

CE (2002b) - Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on risk assessment for existing substances. Office for Official Publications of the EC. Luxembourg. Draft, may 2002.

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

Chashschin V.P., Artunina G.P. and Norseth T. (1994) - Congenital defects, abortion and other health effects in nickel refinery workers. *Sci Total Environ*, **148**, 2-3, 287-291.

Chovil A., Sutherland R.B. and Halliday M. (1981) - Respiratory cancer in a cohort of nickel sinter plant workers. *Br J Ind Med*, **38**, 4, 327-333.

Christensen O.B. and Lagesson V. (1981) - Nickel concentration of blood and urine after oral administration. *Ann Clin Lab Sci*, **11**, 2, 119-125.

Cornell R.G. and Landis J.R. (1984) - Mortality patterns among nickel/chromium alloy foundry workers. Nickel in the Human Environment. Lyon, France, IARC scientific publication, vol n° 53, pp. 87-93.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Cowgill U.M. (1976) - The chemical composition of two species of *Daphnia*, their algal food and their environment. *Sci Total Environ*, **6**, 79-102.

Cox J.E., Doll R., Scott W.A. and Smith S. (1981) - Mortality of nickel workers: experience of men working with metallic nickel. *Br J Ind Med*, **38**, 3, 235-239.

Cronin E., DiMichel A.D. and Brown S.S. (1980) - Oral challenge in nickel-sensitive women with hand eczema. Nickel toxicology. New York, NY Academic Press, pp. 149-152.

Curstedt T., Hagman M., Robertson B. and Camner P. (1983) - Rabbit lungs after long-term exposure to low nickel dust concentration. I. Effects on phospholipid concentration and surfactant activity. *Environ Res*, **30**, 1, 89-94.

Daldrup T., Haarhoff K. and Szathmary S.C. (1983) - Fatal nickel sulfate poisoning. *Beitr Gerichtl Med*, **41**, 141-144.

Dave G. and Xiu R. (1991) - Toxicity of mercury, copper, nickel, lead, and cobalt to embryos and larvae of zebrafish,. *Arch Environ Contam Toxicol.*, **21**, 1, 126-134.

Doll R., Andersen A., Cooper W.C., Cosmatos I., Cragle D.L., Easton D., Enterline P., Golberg M., Metcalfe L., Norseth T., Peto J., Rigaut J.P., Roberts R.S., Seilkop S.K., Shannon H.S., Speizer F., Sunderman F.W., Thornhill P.G., Warner J.S., Weglo J.K. and Wright M. (1990) - Report of the International committee on Nickel Carcinogenesis in man. *Scand J Work Environ Health*, **16**, 1-82.

Doll R., Mathews J.D. and Morgan L.G. (1977) - Cancers of the lung and nasal sinuses in nickel workers: a reassessment of the period of risk. *Br J Ind Med*, **34**, 2, 102-105.

Dolovich J., Evans S.L. and Nieboer E. (1984) - Occupational asthma from nickel sensitivity: I. Human serum albumin in the antigenic determinant. *Br J Ind Med*, **41**, 1, 51-55.

Dostal L.A., Hopfer S.M., Lin S.M. and Sunderman F.W. (1989) - Effects of nickel chloride on lactating rats and their suckling pups, and the transfer of nickel through rat milk. *Toxicol Appl Pharmacol*, **101**, 2, 220-231.

Dotterud L.K. and Falk E.S. (1994) - Metal allergy in north Norwegian schoolchildren and its relationship with ear piercing and atopy. *Contact Derm*, **31**, 5, 308-313.

Dunnick J.K., Elwell M.R., Benson J.M., Hobbs C.H., Hahn F.F., Haly P.J., Cheng Y.S. and Eidson A.F. (1989) - Lung toxicity after 13-week inhalation exposure to nickel oxide, nickel subsulfide, or nickel sulfate hexahydrate in F344/N rats and B6C3F1 mice. *Fundam Appl Toxicol*, **12**, 3, 584-594.

Dunnick J.K., Elwell M.R., Radovsky A.E., Benson J.M., Hahn F.F., Nikula K.J., Barr E.B. and Hobbs C.H. (1995) - Comparative carcinogenic effects of nickel subsulfide, nickel oxide, or nickel sulfate hexahydrate chronic exposures in the lung. *Cancer Res*, **55**, 22, 5251-5256.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Eisler R. and Hennekey R. (1977) - Acute toxicities of Ca-SUP-2+ -, Cr-SUP-6+ -, Hg-SUP-2+ -, Ni-SUP-2+- 123456and Zn-SUP-2+ - to estuarine macrofauna. *Arch Environ Contam Toxicol.*, **6**, (2-3), 315-323.

Emmett E.A., Risby T.H., Jiang L., Ng S.K. and Feinman S. (1988) - Allergic contact dermatitis to nickel: bioavailability from consumer products and provocation threshold. *J Am Acad Dermatol*, **19**, 2 Pt 1, 314-322.

Enterline P.E. and Marsh G.M. (1982) - Mortality among workers in a nickel refinery and alloy manufacturing plant in West Virginia. *J Natl Cancer Inst*, **68**, 6, 925-933.

Eun H.C. and Marks R. (1990) - Dose-response relationships for topically applied antigens. *Br J Dermatol*, **122**, 4, 491-499.

Gentile S.M., Gentile J.H., Walker J. and Heltshe J.F. (1982) - Chronic effects of cadmium on two species of mysid shrimp: *Mysidopsis bahia* and *Mysidopsis bigelowi*. *Hydrobiologica*, **93**, 195-204.

Grande M. and Anderson S. (1983) - Lethal effects of hexavalent chromium, lead and nickel on young stages of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) in soft water. *Vatten (Lund)*, **39**, 405-416.

Haley and Kurnas (1996) - Edgewood Res. Dev & Eng Center. Aberdeen Proving Ground, MD. Rep. No. ERDEC-TR-340 -www.pesticideinfo.org/List_AquireAll.jsp?Rec_Id=PC35171.17 pRep. No. ERDEC-TR-340.17 p.

Haro R.T., Furst A. and Falk H.L. (1968) - Studies on the acute toxicity of nickelocene. *Proc West Pharmacol Soc*, **11**, 39-42.

Hendricks J. (1995) - Equilibrium concentrations in aquatic organisms. *Aquat Toxicol*, **31**, 1-25.

Hertel R.F., Maass T. and Muller V.R. (1991) - Nickel. World Health Organization. Geneva (Switzerland). Environmental Health Criteria, 108.

Hirano S., Shimada T., Osugi J., Kodama N. and Suzuki K.T. (1994) - Pulmonary clearance and inflammatory potency of intratracheally instilled or acutely inhaled nickel sulfate in rats. *Arch Toxicol*, **68**, 9, 548-554.

Ho W. and Furst A. (1973) - Nickel excretion by rats following a single treatment. *Proc West Pharmacol Soc*, **16**, 245-248.

Hopfer S.M., Plowman M.C., Sweeney K.R., Bantle J.A. and Sunderman J.F.W. (1991) - Teratogenicity of Ni²⁺ in *Xenopus laevis*, assayed by the FETAX procedure. *Biol Trace Element Res*, **29**, 3, 203- 216.

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

IARC (1990) - IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Chromium, Nickel and Welding. Lyon, World Health Organization, pp. 257-446.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

INRS (1992) - Fiche toxicologique n° 68 - Nickel et composés minéraux. Institut National de Recherche et de Sécurité. http://www.inrs.fr/index_fla.html.

Ishimatsu S., Kawamoto T., Matsuno K. and Kodama Y. (1995) - Distribution of various nickel compounds in rat organs after oral administration. *Biol Trace Elem Res*, **49**, 1, 43-52.

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

Janssen (1993) - The effect of nickel chlorure on the growth of the unicellular green alga (*Selesnastrum capricornutum*). Janssen Pharmaceutica. Turnoutseweg 30, B-2340 Beerse, Belgium. Final Report. AASc/0007.

JOCE (1993) - Commission Directive 93/72/EC, 19th 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 (2001) - Commission Directive 2001/59/EC, 28th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

Johansson A., Camner P., Jarstrand C. and Wiernik A. (1983) - Rabbit lungs after long-term exposure to low nickel dust concentration. II. Effects on morphology and function. *Environ Res*, **30**, 1, 142-151.

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

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

Kirk-Othmer (1981) - Matches to N-Nitrosamines. Encyclopedia of Chemical Technology. New-York, John Wiley and Sons. 3rd Ed, vol 15, p 788

Lazareva L.P. (1985) - Changes in biological characteristics of *Daphnia magna* from chronic action of copper and nickel at low concentrations. *Gidrobiol Zh*, **21**, 59-62.

Lide D.R. (2003) - Handbook of chemistry and physics. New York, CRC Press. 83rdEd, pp. 4, 71, 72.

Lind D., Alto K. and Chatterton S. (1978) - Regional copper-nickel study: aquatic toxicology study: Minnesota Environmental Quality Board. St Paul, MN, USA.

Linden J.V., Hopfer S.M., Gossling H.R. and Sunderman F.W. (1985) - Blood nickel concentrations in patients with stainless-steel hip prostheses. *Ann Clin Lab Sci*, **15**, 6, 459-464.

Low K.S. and Lee C.K. (1981) - Copper, zinc, nickel and chromium uptake by Kangkong Air (*Ipomea aquatica* Forsk). *Pertanika*, **4**, 1, 16-20.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Lundborg M. and Camner P. (1981) - Decreased level of lysozyme in rabbit lung lavage fluid after inhalation of low nickel concentrations. *Toxicology*, **22**, 4, 353-358.

Magnus K., Andersen A. and Hogetveit A.C. (1982) - Cancer of respiratory organs among workers at a nickel refinery in Norway. *Int J Cancer*, **30**, 6, 681-685.

Martin M., Osborn K.E., Billig P. and Glickstein N. (1981) - Toxicities of ten metals to *Crassostrea gigas* and *Mytilus edulis* embryos and cancer magister larvae. *Mar Pollut Bull*, **9**, 305-308.

Mastromatteo E. (1986) - Yant memorial lecture. Nickel. *Am Ind Hyg Assoc J*, **47**, 10, 589-601.

Mathur A.K., Datta K.K., Tandon S.K. and Dikshith T.S. (1977) - Effect of nickel sulphate on male rats. *Bull Environ Contam Toxicol*, **17**, 2, 241-248.

McGrath S.P. (1995) - Chromium and nickel. Heavy metals in soils. London (UK), Blackie Academic & Professional. 2nd Ed, pp. chapter 7, pp. 152-178.GGa

Menne T. (1994) - Quantitative aspects of nickel dermatitis. Sensitization and eliciting threshold concentrations. *Sci Total Environ*, **148**, 2-3, 275-281.

Menne T., Brandup F., Thestrup-Pedersen K., Veien N.K., Andersen J.R., Yding F. and Valeur G. (1987) - Patch test reactivity to nickel alloys. *Contact Dermatitis*, **16**, 5, 255-259.

Menne T. and Calvin G. (1993) - Concentration threshold of non-occluded nickel exposure in nickel-sensitive individuals and controls with and without surfactant. *Contact Derm*, **29**, 4, 180-184.

Mortimer D.C. (1985) - Freshwater aquatic macrophytes as heavy metal monitors the Ottawa river experience Canada. *Environ Monit Assess*, **5**, 3, 311-324.

Muir D.C.F., Julian J.A. and Roberts R.S. (1984) Mortality analysis in a Canadian sinter plant: a comparison of two cohorts based on year of first hiring. In: *Progress in nickel toxicology: proceedings of the third international conference on nickel metabolism and toxicology, 4-7 september 1984, Paris, France*, S. S. Brown and F. W. Sunderman Eds, pp 207-210.

Munzinger A. (1990) - Effects of nickel on *Daphnia magna* during chronic exposure and alterations in the toxicity to generations pre-exposed to nickel. *Wat Res*, **24**, 7, 845-852.

Nebeker; A.V., Savonen C. and Stevens D.G. (1985) - Sensitivity of rainbow trout early life stages to nickel toxicity. *Environ Toxicol Chem*, **4**, 233-239.

Novoy H.S., Habib M. and Wells I.D. (1983) - Asthma and IgE antibodies induced by chromium and nickel salts. *J Allergy Clin Immunol*, **72**, 4, 407-412.

NTP (1994) - NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of nickel sulfate hexahydrate in F344/N rats and B6C3F1 mice. U.S. Department of Health and Human

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Services, Public Health Service, National Institute of Health. Research Triangle Park, NC. NTP-TR No. 454, NIH publication No. 94-3370.

NTP (1996a) - NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of nickel oxide (CAS No. 1313-99-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institute of Health. Research Triangle Park, NC. NTP-TRS No. 451.

NTP (1996b) - NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of nickel subsulfide (CAS No. 12035-72-2) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institute of Health. Research Triangle Park, NC. NTP-TRS No. 453.

NTP (1996c) - NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of nickel sulfate (CAS No. 10101-97-0) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institute of Health. Research Triangle Park, NC. NTP-TRS No. 454.

OEHHA (1999) - Acute toxicity summary: Nickel and Nickel compounds. Office of Environmental Health Hazard Assessment.

http://www.oehha.ca.gov/air/acute_rels/allAcRELS.html.

OEHHA (2000) - Chronic toxicity summary: Nickel and Nickel compounds, Nickel oxide. Office of Environmental Health Hazard Assessment.

http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/AllChrels.html.

OEHHA (2002) - Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines. Part II : Technical Support Document for describing available cancer potency factors. Office of Environmental Health Hazard Assessment. 376-384

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

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

OMS IPCS (1991) - Environmental Health Criteria n° 108 : nickel. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety.

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108.htm>.

Ottolenghi A.D., Haseman J.K., Payne W.W., Falk H.L. and MacFarland H.N. (1974) - Inhalation studies of nickel sulfide in pulmonary carcinogenesis of rats. *J. Natl Cancer Inst*, 54, 5, 1165-1172.

Pedersen E., Hogetveit A.C. and Andersen A. (1973) - Cancer of respiratory organs among workers at a nickel refinery in Norway. *Int J Cancer*, 12, 1, 32-41.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Peto J., Cuckle H., Doll R., Hermon C. and Morgan L.G. (1984) - Respiratory cancer mortality of Welsh nickel refinery workers. Nickel in the human: Proceedings of a joint symposium held at IARC, 8-11 March 1983. Lyon, France, IARC Scientific Publication, pp. 37-46.

Petrich S.M. and Reish D.J. (1979) - Effects of aluminium and nickel on survival and reproduction in polychaetous annelids. *Bull Environ Contam Toxicol*, **23**, 698-702.

Powlesland C. and George I.C. (1986) - Acute and chronic toxicity of nickel to larvae of *Chironomus riparis* (Meigen). *Environ Pollut* **42**, **1**, 47-64.

Prager J.C. (1995) - Nickel. Environmental contaminant Reference Databook. Van Nostrand Reinhold, vol 1, pp. 865, 867, 868.

Rendall R.E., Phillips J.I. and Renton K.A. (1994) - Death following exposure to fine particulate nickel from a metal arc process. *Ann Occup Hyg*, **38**, **6**, 921-930.

Rezuke W.N., Knight J.A. and Sunderman F.W. (1987) - Reference values for nickel concentrations in human tissues and bile. *Am J Ind Med*, **11**, **4**, 419-426.

RIVM (1999) - Environmental Risk Limits in the Netherlands. RIVM, Rijnsinstituut voor volksgezondheid en milieu. RIVM 601640 001.

RIVM (2001) - Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. National Institute of Public Health and the Environment. 711701 025.78-81.

Roberts R.S., Julian J.A., Muir D.C.F. and Shannon H.S. (1983) Cancer mortality associated with the high-temperature oxidation of nickel subsulfide. vol, *In: Nickel in the human environment: proceedings of a joint symposium held at IARC, 8-11 March 1983*, F. W. Sunderman Eds, pp 22-35.

Santé Canada (1993) - Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation : Le nickel et ses composés. Gouvernement Canada - Environnement Canada - Santé Canada.

Santé Canada (1996) - Concentrations/doses journalières admissibles et concentrations/doses tumorigènes des substances d'intérêt prioritaire calculées en fonction de critères sanitaires. Santé Canada, Direction générale de la protection de la santé, Direction de l'hygiène du milieu. Ottawa. H46-2/96-194F.16

Santiago-Fandino V.R. (1983) - The effects of nickel and cadmium on the growth rate of *Hydria littoralis* and an assessment of the rate of uptake of ⁶³Ni and ¹⁴C by same organism. *Water Res*, **17**, 917.

Santucci B., Manna F., Cannistraci C., Cristaudo A., Capparella R., Bolasco A. and Picardo M. (1994) - Serum and urine concentrations in nickel-sensitive patients after prolonged oral administration. *Contact Dermatitis*, **30**, **2**, 97-101.

Sarkar B. (1984) - Nickel metabolism. Nickel in the Human Environment. Lyon, France, IARC Scientific Publication, vol 53, pp. 367-384.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Schroeder H.A., Balassa J.J. and Vintin W.H.J. (1964) - Chromium, lead, cadmium, nickel and titanium in mice : effect on mortality, tumors and tissue levels. *J Nutr*, **83**, 239-243.

Schroeder H.A., Mitchener M. and Nason A.P. (1974) - Life-term effects of nickel in rats: survival, tumors, interactions with trace elements and tissue levels. *J Nutr*, **104**, 2, 239-243.

Shannon H.S., Julian J.A. and Roberts R.S. (1984) - A mortality study of 11,500 nickel workers. *J Natl Cancer Inst*, **73**, 6, 1251-1258.

Shannon H.S., Walsh C., Jadon N., Julian J.A., Weglo J.K., Thornhill P.G. and Cecutti A.G. (1991) - Mortality of 11,500 nickel workers--extended follow up and relationship to environmental conditions. *Toxicol Ind Health*, **7**, 4, 277-294.

Shi Z.C. (1986) - Acute nickel carbonyl poisoning: a report of 179 cases. *Br J Ind Med*, **43**, 6, 422-424.

Shirakawa T., Kusaka Y., Fujimura N., Kato M., Heki S. and Morimoto K. (1990) - Hard metal asthma: cross immunological and respiratory reactivity between cobalt and nickel? *Thorax*, **45**, 4, 267-271.

Smith M.K., George E.L., Stober J.A., Feng H.L.A. and Kimmel G.L. (1993) - Perinatal Toxicity Associated with Nickel Chloride Exposure. *Environ Res*, **61**, 2, 200-211.

Solomons N.W., Viteri F., Shuler T.R. and Nielsen F.H. (1982) - Bioavailability of nickel in man: effects of foods and chemically-defined dietary constituents on the absorption of inorganic nickel. *J Nutr*, **112**, 1, 39-50.

Spiegelberg T., Kordel W. and Hochrainer D. (1984) - Effects of NiO inhalation on alveolar macrophages and the humoral immune systems of rats. *Ecotoxicol Environ Saf*, **8**, 6, 516-525.

Sunderman F.W., Dingle B., Hopfer S.M. and Swift T. (1988) - Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride. *Am J Ind Med*, **14**, 3, 257-266.

Sunderman F.W., Hopfer S.M., Sweeney K.R., Marcus A.H., Most B.M. and Creason J. (1989) - Nickel absorption and kinetics in human volunteers. *Proc Soc Exp Biol Med*, **191**, 1, 5-11.

Sunderman F.W.J. (1977) The metabolism and toxicology of nickel. vol, In: *Chemical toxicology and clinical chemistry of metals. Proceedings of the 2nd International Conference, Montreal, 19-22 July, 1983*, S. S. Brown and J. Savory Eds, pp 231-259.

Taylor D. (1976) - Distribution of heavy metals in the sediments of an unpolluted estuarine environment. *Sci Total Environ*, **6**, 259-264.

Taylor D., Maddok B.G. and Mance G. (1985) - The acute toxicity of nine gray list metals (arsenic, boron, chromium, copper, lead, nickel, tin, vanadium, and zinc) to two marine fish species:dab (*Limanda limanda*), and grey mullet (*Chelon labrosus*). *Aquat Toxicol*, **7**, 3, 135-144.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

- Ullmann (1991) - Nickel. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH. 5th Ed, p 159.
- US EPA (1987) - Acute toxicity handbook of chemicals to estuarine organisms. US Environmental Protection Agency. Gulf Breeze, Florida. EPA/600/8-87/017. 274pp.
- US EPA (IRIS) (1991a) - Nickel refinery dust - Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.
- US EPA (IRIS) (1991b) - Nickel subsulfide - Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.
- US EPA (IRIS) (1991c) - Nickel carbonyl - Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.
- US EPA (IRIS) (1996) - Nickel, soluble salts - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD). <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.
- US EPA (IRIS) (2000) -. U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.
- Van de Meent D., Aldenberg T., Canton J.H., Van Gestel C.A.M. and Slooff W. (1990) - Desire for levels. Background study for the policy document "Setting Environmental Quality Standards for Water and Soil". RIVM. Bilthoven. 670101002.
- Van Frankenhuyzen K. and Geen G.H. (1987) - Effects of low pH and nickel on growth and survival of the shredding caddisfly *clistoronia magnifica* (Limnephilidae). *Can J Zool*, **65**, 7, 1729-1732.
- van Hoogstraten M.W., von Blumberg M.E. and Boden D. (1994) - Effects of oral exposure to nickel or chromium on cutaneous sensitization. *Curr Probl Dermatol*, **20**, 237-241.
- Vranken G., Tire C. and Heip C. (1988) - The toxicity of paired metal mixtures to the nematode *Monhystera disjuncta*. *Mar Environ Res*, **26**, 3, 161-179.
- Vyskocil A., Senft V., Viau C., Cizkova M. and Kohout J. (1994) - Biochemical renal changes in workers exposed to soluble nickel compounds. *Hum Exp Toxicol*, **13**, 4, 257-261.
- Watling H.R. (1983) - Comparative study on the effects of metals on the settlement of *Crassostrea gigas*. *Bull Environ Contamin Toxicol*, **31**, 344.
- Watras C.J., MacFarlane J. and Morel F.M.M. (1985) - Nickel accumulation by *Scenedesmus* and *Daphnia*: Food-chain transport and geochemical implications. *Can J Fish Aquat Sci*, **42**, 4, 724-730.
- Weischer C.H., Kordel W. and Hochrainer D. (1980) - Effects of NiCl₂ and NiO in Wistar rats after oral uptake and inhalation exposure respectively. *Zentralbl Bakteriol Mikrobiol Hyg [B]*, **171**, 4-5, 336-351.
- Wilson W.B. and Freeberg L.R. (1980) - Toxicity of metals to marine phytoplankton cultures. EPA-600/3-870-025. National Technical Information Service. Springfield, VA.

NICKEL ET SES DÉRIVÉS

Zarogian G.E. and Johnson M. (1984) - Nickel uptake and loss in the bivalves *Crassostrea virginica* and *Mytilus edulis*. *Arch Environ contam Toxicol*, **13**, 411-418.