

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Dernière mise à jour 23/03/2012

RESPONSABLE DU PROGRAMME

M. BISSON: michele.bisson@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ À LA RÉDACTION

M. BISSON - V. BONNOMET - G. GAY - F. GHILLEBAERT - D. GUILLARD -
L. LETHIELLEUX - K. TACK

Historique des révisions et addendums

Version	Objet	Commentaires	Date
V1	Rédaction		2007
V2	Mise en forme		2009
V2.2.	Insertion Résumé et addendum 1		2011
V2.3.	Correction de l'unité de la TCA pour une exposition chronique du RIVM		2012

DOCUMENTATION

D. GUILLARD

Document révisé avec la collaboration des Docteur Baert et Flüry-Herard, de Monsieur le Professeur Haguenoer et de Monsieur Benoit Hervé- Bazin

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

SOMMAIRE

RÉSUMÉ	5
1. GÉNÉRALITÉS	10
1.2 Principes de production	17
1.3 Utilisations	22
1.4 Principales sources d'exposition	25
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	31
2.1 Paramètres physico-chimiques	31
2.2 Comportement	42
2.2.1 Dans l'eau	42
2.2.2 Dans les sols	43
2.2.3 Dans l'air	44
2.3 Persistance	44
2.3.1 Dégradation abiotique	44
2.3.2 Biodégradation	44
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	44
2.4.1 Organismes aquatiques	46
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	48
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	49
3.1 Devenir dans l'organisme	49
3.2 Toxicologie aiguë	51
3.3 Toxicologie chronique	55
3.3.1 Effets généraux (non cancérigène - non reprotoxique)	55
3.3.2 Effets cancérigènes	62
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	64

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

3.4 Valeurs toxicologiques de référence	67
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	68
Non proposé.	68
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	69
Non proposée.	70
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	71
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	71
4.1.1 Organismes aquatiques	71
4.1.2 Organismes terrestres	77
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	79
4.2.1 Organismes aquatiques	79
4.2.2 Organismes terrestres	84
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	96
5.1 Classification - Milieu de travail	96
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	97
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail	97
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	97
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	97
5.4.2 Qualité de l'air	98
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	99
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	99
Propositions de l'INERIS	99
5.5.1 Compartiment aquatique	99
5.5.2 Compartiment sédimentaire	100
5.5.3 Compartiment terrestre	101
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	102
6.1 Familles de substances	102
6.2 Principes généraux	102
6.2.1 Eau	102

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

6.2.2 Air	104
6.2.3 Sols	105
6.3 Principales méthodes	107
6.3.1 Présentation des méthodes	107
6.3.2 Autres méthodes	113
6.3.3 Tableau de synthèse	114
7. BIBLIOGRAPHIE	115
8. ADDENDUM	136
ADDENDUM 1 (2011 / VTR)	136
1. Introduction	136
2. Nouvelle version du paragraphe 3.4.	136
3.4. Valeurs toxicologiques de référence	136
3.4.1. Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'OEHHA, l'OMS, le RIVM, Santé Canada et l'US EPA	136
3.4.2. Valeurs toxicologiques de référence retenues par l'INERIS	141

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

RÉSUMÉ

► Généralités - Principales Utilisations - Concentrations ubiquitaires

Il existe de très nombreux composés du vanadium. Le vanadium provient de minerais et de dérivés du pétrole ou de déchets, ou de produits usinés. La plus grande partie de la production du vanadium est destinée à la réalisation des alliages de métaux. Les sources d'exposition au vanadium sont surtout naturelles. Le comportement du vanadium dans l'environnement dépend de son degré d'oxydation. Toutes les espèces ioniques du vanadium ont une forte tendance à se complexer et à s'adsorber sur les minéraux, les oxydes et les matières organiques. Cinquante neuf composés dérivés du vanadium sont décrits dans la fiche.

Classification :

-28^{ème} adaptation de la directive 67/548/CEE : le pentoxyde de vanadium est classé Muta. Cat. 3 - R68 ; Repr. Cat. 3 - R63 ; T - R48/23 ; Xn - R20/22 ; Xi - R37 ; N - R51-53.

-Règlement CLP (CE) n° 1272/2008 : le pentoxyde de vanadium est classé Muta. 2 - H341 ; Repr. 2 - H361 ; STOT RE 1 - H372 ; Acute Tox. 4 - H332 ; Acute Tox.4 - H302 ; STOT SE 3 - H335 ; Aquatic Chronic 2 ; H411.

► Données toxicologiques

▪ Toxicocinétique

Chez l'homme, l'absorption des dérivés du vanadium dépend de leur solubilité, de leur degré d'oxydation et de leur voie de pénétration. L'inhalation de poussières de vanadium est le principal mode d'exposition. La distribution sanguine est rapide, le vanadium se fixant à des protéines de transport. Le rein est le principal organe de stockage.

Le vanadium inhalé est éliminé via les urines ; dans le cas d'une ingestion, il est éliminé directement dans les fécès, l'absorption intestinale reste faible.

Des atteintes rénales surviennent immédiatement après l'exposition à des doses faibles de vanadium (aiguë ou chronique). Ces altérations sont irréversibles.

Chez l'animal, l'absorption intestinale est importante chez le rat, et l'absorption cutanée est considérée comme mineure. Le vanadium est retrouvé essentiellement dans les fécès et les urines.

Les effets toxiques du vanadium sont liés à son pouvoir réducteur, mais il peut également inhiber la phosphorylation oxydative. Le vanadate agit sur les groupements phosphates des enzymes.

▪ Toxicité aiguë

Chez l'homme, la période de latence des effets du vanadium dépend de la concentration, de la sensibilité individuelle, et des propriétés spécifiques des dérivés du vanadium. Les effets d'une exposition aiguë au pentoxyde de vanadium par inhalation sont dose-dépendants et de gravité croissante : légère (rhinite et irritation de la gorge), modérée (sympômes identiques avec dyspnée

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

et bronchospasme, effets sur le tractus gastro-intestinal et la peau) et sévère (symptômes identiques à la forme modérée auxquels s'ajoutent des effets pulmonaires, cardiaques et sur le système nerveux).

Les études chez l'animal confirment les signes observés chez l'homme. La résistance pulmonaire et le nombre de leucocytes augmentent lors d'une exposition pendant 6 heures à 5,0 mg de poussières de pentoxyde de vanadium au m³. La CL₅₀ chez le lapin est de 114 mg V.m⁻³.

Pour la voie orale, les seules informations disponibles sont issues d'une étude animale, qui démontre une atteinte du système nerveux après un gavage au métavanadate de sodium.

▪ Toxicité chronique

- Effets systémiques

Chez l'homme, le vanadium induit essentiellement des effets locaux de type irritation des voies respiratoires et de la muqueuse oculaire. Les études chez des volontaires sains exposés par voie orale n'ont pas montré d'effets toxiques des dérivés pentavalents et tétravalents du vanadium.

Chez l'animal, les études confirment le pouvoir irritant des dérivés pentavalents du vanadium, lors d'une exposition par inhalation. Par voie orale, des effets cardiovasculaires (tachycardie, hypertension) et une altération rénale légère sont observés.

Pour les dérivés trivalents du vanadium, les effets d'une exposition chronique par voie orale ou par inhalation conduisent à des modifications de la biochimie sérique (diminution de l'albumine, augmentation des globulines et de certains acides aminés).

- Effets cancérogènes

L'UE n'a pas classé le pentoxyde de vanadium. En revanche, le CIRC le classe en 2B et l'US EPA ne l'a pas étudié. La seule étude disponible chez l'homme montre qu'aucune altération de l'ADN n'a été détectée *via* le test des comètes, dans le cadre d'une exposition professionnelle.

Une augmentation de l'incidence des cancers bronchoalvéolaires chez les souris mâles et femelles et chez les rats mâles est observée lors d'une exposition par inhalation aux dérivés pentavalents du vanadium. Les dérivés tétravalents n'ont entraîné qu'une réduction de la prise de poids pour une exposition par voie orale chez le rat.

Le pentoxyde de vanadium est classé en catégorie 3 par l'UE pour son potentiel génotoxique.

- Effets sur la reproduction et le développement

Le vanadium n'est pas classé par l'UE et aucune donnée n'est disponible chez l'homme.

Chez l'animal, la fertilité ne semble pas être affectée par une exposition au vanadium. En revanche, une altération du développement est observée (diminution du poids, retard d'ossification, non fermeture de la fente palatine), plus significative aux fortes doses (75 - 150 mg.kg⁻¹) pour une exposition aux dérivés pentavalents.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

▪ Choix de VTR

Substances chimiques (n° CAS)	Type d'effet (A seuil/sans seuil)	Voie d'exposition (durée)	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Source et année de révision de VTR	Date de choix
V ₂ O ₅ (1314-62-1)		Orale (chronique)	100	RfD = 9.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	US EPA, 1996	2011
Vanadium et composés (7440-62-2)	A seuil	Orale (sub-chronique)	100	MRL = 3.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	ATSDR, 1992	2011
		Inhalation (aiguë)	100	MRL = 2.10 ⁻⁴ mg V.m ⁻³	ATSDR, 1992	2011
		Inhalation (chronique)	1 000	TCA = 1 µg V.m ⁻³	RIVM, 2009	2011

► Devenir environnemental et données écotoxicologiques

▪ Devenir environnemental

- Comportement

Le comportement du vanadium dans l'environnement est fonction de son degré d'oxydation, mais toutes les espèces ioniques ont une forte tendance à se complexer et à s'adsorber sur les minéraux, les oxydes et les matières organiques. Dans l'eau, le vanadium existe généralement sous forme d'ion vanadyl (4+), en conditions réductrices, et sous forme d'ion vanadate (5+) en conditions oxydantes. Dans les sols, la majorité du vanadium est retenue en association avec la matière organique. Enfin, dans l'air, le vanadium, métal non volatil, est sous forme particulaire.

- Persistance

Non applicable.

- Bioaccumulation

Le vanadium est un oligoélément essentiel. L'accumulation du vanadium est généralement régulée et son excrétion est rapide chez le poisson. Aucun élément ne permet d'indiquer que le vanadium s'accumule ou subisse une bioamplification dans la chaîne alimentaire des organismes vivants.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

▪ Ecotoxicité pour les organismes aquatiques

○ de la colonne d'eau

- Ecotoxicité aiguë

L'ensemble des résultats des essais de toxicité aiguë répertoriés indique peu de variabilité interspécifique. La toxicité du vanadium semble dépendre du milieu d'essai (diminution avec l'augmentation de la dureté, variation avec le pH). La toxicité du vanadium varie aussi avec le stade de développement. La CE_{50} est comprise entre 0,37 et 65 $mg.L^{-1}$ pour les crustacés et est comprise entre 0,16 et 55 $mg.L^{-1}$ pour les poissons.

- Ecotoxicité chronique

L'ensemble des résultats des essais de toxicité chronique répertoriés indique peu de variabilité interspécifique. La donnée valide la plus faible observée est de 0,041 $mg.L^{-1}$ obtenue lors d'un test sur la croissance du poisson *Jordanella floridae*.

○ benthiques

- Ecotoxicité aiguë

Une seule valeur de toxicité aiguë pour le compartiment sédimentaire est disponible. Dans ce cas, la CL_{50} (96 h) est de 0,24 $mg.L^{-1}$ pour un stade larvaire de *Chironomus plumosus*.

- Ecotoxicité chronique

Aucune donnée valide concernant la toxicité du vanadium vis-à-vis des organismes du sédiment n'a été recensée.

▪ Ecotoxicité pour les organismes terrestres, y compris faune terrestre

- Ecotoxicité aiguë

De faibles doses de vanadium (10 - 20 $mg.L^{-1}$) ont des effets néfastes sur les plantes. Des CE_{50} de 249 et 366 $mg.kg^{-1}$ de sol sec sont disponibles respectivement pour *Lactuca sativa* et *Eisenia fetida*.

- Ecotoxicité chronique

Parmi les résultats des études rapportées sur la toxicité chronique du vanadium sur les micro-organismes du sol, la valeur la plus faible est une CE_{10} de 1,6 $mg.kg^{-1}.j^{-1}$. En ce qui concerne les plantes terrestres, la donnée chronique la plus faible est une CE_{10} de 25 $mg.kg^{-1}$ de matière sèche pour Glycine max. En ce qui concerne les oiseaux et les mammifères de nombreuses études sur la toxicité chronique du vanadium ont été rapportées, les NOAEL varient de 0,244 à 98,7 $mg.kg^{-1}.j^{-1}$ pour les oiseaux et de 0,022 à 21695 $mg.kg^{-1}.j^{-1}$ pour les mammifères.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

▪ PNEC

Substances chimiques (n° CAS)	Compartiment	Facteur d'extrapolation	Valeur de PNEC	Unité	Source (Année)
V ₂ O ₅ (1314-62-1)	PNEC _{eau-douce}	10	4,1	µg.L ⁻¹	INERIS (2009)
	PNEC _{eau-marine}	100	0,41	µg.L ⁻¹	INERIS (2009)
	PNEC _{sed}	Coefficient de partage	23,6	mg.kg ⁻¹ MES secs	INERIS (2009)
	PNEC _{sol}	50	0,032	mg.kg ⁻¹	INERIS (2009)
Vanadium et composés (7440-62-2)	PNEC _{orale-oiseau}	30	65,1	µg.kg ⁻¹ de nourriture	INERIS (2009)
		Coeff de conversion = 8			
	PNEC _{orale-mammifère}	30Coeff de conversion = 20	14,6	µg.kg ⁻¹ de nourriture	INERIS (2009)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique *
Vanadium	7440-62-2	231-171-1		Solide gris clair brillant
Monoxyde de vanadium VO	12035-98-2	234-834-3	Vanadium(II) oxide	Solide cristallisé vert clair
Trioxyde de divanadium V ₂ O ₃	1314-34-7	215-230-9	Vanadium(III) oxide Vanadium sesquioxide Divanadium trioxide	Solide cristallisé bleu
tetraoxyde de vanadium V ₂ O ₄	12036-21-4	234-841-1	Suboxyde de vanadium Vanadium suboxide Vanadium(IV) oxide	Solide cristallisé bleu
Pentoxyde de divanadium V ₂ O ₅	1314-62-1	215-239-8	Vanadium(V) oxide Vanadium pentoxide Divanadium pentoxide Vanadic oxide Vanadic anhydride Anhydride vanadique	Solide cristallisé rhomboédrique orangé
Acide méta-vanadique HVO ₃	13470-24-1	(1)	Vanadic acid,meta	Lamelles jaunes
Métavanadate d'ammonium NH ₄ VO ₃	7803-55-6	232-261-3	Ammonium trioxo vanadate	Solide cristallisé incolore-jaunâtre
Polyvanadate d'ammonium (NH ₄) ₂ V ₆ O ₁₆	11115-67-6	234-351-8	Ammonium polyvanadate	Poudre orange

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique *
Métavanadate de potassium KVO ₃	13769-43-2	237-388-8	Trioxyde de potassium et de vanadium	Solide cristallisé incolore
Métavanadate de sodium NaVO ₃	13718-26-8	237-272-7	Sodium metavanadate	Solide cristallisé incolore
Orthovanadate de trisodium Na ₃ VO ₄	13721-39-6	237-287-9	Sodium orthovanadate Trisodium tetraoxovanadate Tétraoxovanadate de trisodium	Solide cristallisé incolore
Pyrovanadate de sodium Na ₄ V ₂ O ₇	13517-26-5	236-859-5	Tetrasodium heptaaxodivanadate Heptaaxodivanadate de tétrasodium	Solide cristallisé incolore
trisulfate de divanadium V ₂ (SO ₄) ₃	13701-70-7	237-226-6	Vanadium(III)sulfate- Divanadium tris(sulphate)	Solide violet
Sulfate de vanadium VSO ₄ , 7 H ₂ O	36907-42-3	(1)	Vanadium(II)sulfate heptahydrate	Solide cristallisé rouge violet
Sulfate de vanadium et d'ammonium (NH ₄)V(SO ₄) ₂ , 12H ₂ O	29932-01-2	(1)		Bleu
Sulfate de vanadyle VOSO ₄	27774-13-6	248-652-7	Vanadium oxide sulphate Oxysulfate de vanadium Oxo (sulfato) vanadium Oxovanadium(IV) sulfate	Bleu-violet
Sulfate de vanadyle dihydraté VOSO ₄ , 2H ₂ O	16840-96-3	(1)	Vanadium(IV)oxysulfate dihydrate Vanadyl sulfate	Poudre bleu vif
Sulfate de vanadyle pentahydraté VOSO ₄ , 5H ₂ O	12439-96-2	(1)	Vanadium(IV)oxysulfate pentahydrate Sulfuric acid, vanadium complex	Solide cristallisé bleu

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique *
Sulfate de vanadyle hydraté $\text{VOSO}_4, x\text{H}_2\text{O}$	123334-20-3	(1)	Vanadium, oxo[sulfato (2-)-kO]-, hydrate (9CI) Vanadium, oxo[sulfato (2-)-O]-, hydrate (9CI)	(2)
Oxalate de vanadyle $\text{V}_x\text{-C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	14974-48-2	(1)	Ethanedioic acid, vanadium salt (9CI) Oxalic acid, vanadium salt (8CI) Vanadium oxalate (6CI, 7CI)	(2)
Oxalate de vanadyle VOC_2O_4	15500-04-6	(1)	Vanadium, [ethanedioato (2-)-kO1,kO2]oxo- (9CI) Vanadium, (oxalato) oxo- (8CI) Vanadium, [ethanedioato(2-)-O,O']oxo- Vanadium oxalate (7CI) Oxalic acid vanadyl (2+) salt (1:1) Vanadyl oxalate	(2)
Oxalate de vanadyle dihydraté $\text{VOC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	39237-67-7	(1)	Vanadium, [ethanedioato (2-)-kO1,kO2]oxo-, dihydrate (9CI) Vanadium, [ethanedioato (2-)-O,O']oxo- dihydrate Vanadium oxalate dihydrate	(2)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique *
Oxalate de vanadyle monohydraté $\text{VO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	39237-68-8	(1)	Vanadium, [ethanedioato (2-)-O,O']oxo-, monohydrate (9CI) Vanadium oxalate monohydrate	(2)
Oxalate de vanadyle hexahydraté $\text{VO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39237-69-9	(1)	Vanadium, [ethanedioato (2-)-O,O']oxo-, hydrate (2 :3) (9CI) Vanadium oxalate sesquihydrate	(2)
Acétylacétonate de vanadium(III) $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	13476-99-8	236-759-1	Vanadium(III) acétylacétonate Vanadium(III) 2,4pentanedioate Tris(pentane-2,4dionato-O,O')vanadium Tris(pentane-2,4-dionato-O,O')vanadium	Solide cristallisé brun
Chlorure de bicyclopentadiényle de vanadium $\text{VCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	12083-48-6	235-150-8	Biscyclopentadienyl-vanadium chloride Dichlorobis (5-cyclopenta-2,4-diène-1-yl) vanadium	Solide cristallisé vert pâle
Bromure de vanadyle VOBr	13520-88-2	(1)	Vanadyl bromide	Solide cristallisé violet
Dibromure de vanadyle VOBr_2	13520-89-3	(1)	Vanadyl dibromide	Solide cristallisé jaune-brun
Tribromure de vanadyle VOBr_3	13520-90-6	(1)	Vanadyl tribromide	Liquide rouge foncé

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique *
Chlorure de vanadyle VOCl	13520-87-1	(1)	Vanadyl chloride	Solide cristallisé brun
Dichlorure de vanadyle VOCl ₂	10213-09-9	233-517-7	Vanadium dichloride oxide Oxydichlorure de vanadium	Solide cristallisé vert
Trichlorure de vanadyle VOCl ₃	7727-18-6	231-780-2	Vanadium trichloride oxide Oxytrichlorure de vanadium	Liquide jaune
Difluorure de vanadyle VOF ₂	13814-83-0	(1)	Vanadium trifluoride oxide	Solide cristallisé jaune
Trifluorure de vanadyle VOF ₃	13709-31-4	237-250-7	Trifluorooxovanadium	Poudre jaune pale hygroscopique
Séléniate de vanadyle monohydraté VOSeO ₃ H ₂ O	133578-89-9	(1)	Vanadyl selenite hydrate	Lamelle verte
Dibromure de vanadium V Br ₂	14890-41-6	(1)	Vanadium(II) bromide	Solide cristallisé brun-orangé
Tribromure de vanadium V Br ₃	13470-26-3	236-736-6	Vanadium(III) bromide Vanadium tribromide	Solide gris-brun hygroscopique
Tétribromure de vanadium V Br ₄	13595-30-7	(1)	Vanadium(V) bromide	Solide cristallisé rouge magenta instable
Dichlorure de vanadium VCl ₂	10580-52-6	234-176-7	Vanadium(II) chloride Vanadium dichloride	Solide vert
Trichlorure de vanadium VCl ₃	7718-98-1	231-744-6	Vanadium(III) chloride Vanadium trichloride	Solide rouge-violet hygroscopique
Tétrachlorure de vanadium VCl ₄	7632-51-1	231-561-1	Vanadium(IV) chloride Vanadium tetrachloride	Liquide rouge-brun

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique *
Difluorure de vanadium VF ₂	13842-80-3	(1)	Vanadium(II) fluoride	Solide cristallisé bleu- hygroscopique
Trifluorure de vanadium VF ₃	10049-12-4	233-169-6	Vanadium(III) fluoride Vanadium trifluoride	Solide jaune-vert
Trifluorure de vanadium VF ₃ 3 H ₂ O	10049-13-5	(1)	Vanadium trifluoride trihydrate	(2)
Tétrafluorure de vanadium VF ₄	10049-16-8	233-171-7	Vanadium(IV) fluoride Vanadium tétrafluoride	Poudre verte hygroscopique
Pentafluorure de vanadium VF ₅	7783-72-4	232-023-9	Vanadiyul(V) fluoride Vanadium pentafluoride	Liquide
Diiodure de vanadium VI ₂	15513-84-5	239-545-6	Vanadium(II) iodide Vanadium diiodide	Solide cristallisé rouge violet
Triiodure de vanadium VI ₃	15513-94-7	239-547-7	Vanadium(III) iodide Vanadium triiodide	Solide cristallisé brun clair hygroscopique
Trisulfure de divanadium V ₂ S ₃	1315-03-3	215-253-4	Sulfide vanadium(III) Divanadium trisulphide	Poudre vert pale
Monoborure de vanadium VB	12045-27-1	(1)	Vanadium boride	Solide
Diborure de vanadium VB ₂	12007-37-3	234-509-6	Vanadium diboride	Solide
Carbure de vanadium VC	12070-10-9	235-122-5	Vanadium carbide	Solide noir
Carbure de divanadium V ₂ C	12012-17-8	(1)	Divanadium carbide	Solide noir
Hexacarbonyle de Vanadium V(CO) ₆	14024-00-1	237-849-3	Hexacarbonyl vanadium	Solide cristallisé bleu-vert
Hexacarbonyle vanadate V(CO) ₆	20644-87-5	243-937-2	Vanadate(-1), hexacarbonyl-(OC-6-11)-	(2)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique *
Nitruure de vanadium VN	24646-85-3	246-382-4	Vanadium nitride	Poudre noire
siliciure de trivanadium V ₃ Si	12039-76-8	234-901-7	trivanadium silicide	Solide cristallisé
Disiliciure de vanadium VSi ₂	12039-87-1	234-908-5	Vanadium(IV) disilicide	aspect métallique
Hydruure de vanadium HV	13966-93-3	237-745-8	Vanadium hydride	(2)

(*) dans les conditions ambiantes habituelles,

(1) les champs non renseignés correspondent à des substances qui n'ont pas de n° EINECS,

(2) les champs non renseignés correspondent à des substances dont la forme physique n'a pas été indiquée dans les bases de données consultées.

Ce tableau a été élaboré à partir des données fournies par l'ATSDR (1992b), Kirk-Othmer (2004), Merck (2006), le Guide de la chimie (2006), Ullmann (1996), les sites WEB du NIST (National Institute of Standards and Technology) et de l'ECB (European Chemical Substances). Les informations données par ces différentes sources ont été, dans la mesure du possible, comparées les unes par rapport aux autres.

Le vanadium, dont l'état d'oxydation va de -1 à +5 (ATSDR, 1992b), possède de nombreux composés. La liste des substances chimiques du tableau n'est pas exhaustive.

Le pentoxyde de vanadium soluble en solution alcaline et acide, conduit à la formation de composés dans lesquels le pH de la solution est déterminant. Le vanadium est présent dans les ions suivants (VO₂)⁺, (VO₃)⁻, (HVO₃)²⁻, (V₃O₉)³⁻, (V₄O₁₂)⁴⁻, (V₁₀O₂₈)⁶⁻, (HV₂O₅)⁻.

Le dioxyde de vanadium en milieu acide conduit à la présence du cation (VO₂)⁺.

Le vanadium est capable, comme d'autres métaux (hafnium, niobium, titane, zirconium, molybdène, tungstène, tantale), de donner des composés interstitiels en prenant des atomes d'ions non métalliques dans ses interstices. Cette propriété amène, plus un changement dans la structure de la molécule, qu'une modification de la valence du vanadium. Les carbures, les hydruures, les nitruures ainsi formés sont appelés des composés interstitiels.

Les éléments non métalliques comme le silicium, le germanium, le phosphore, l'arsenic, le sélénium et le tellure, forment avec le vanadium, des composés qui sont intermédiaires entre les composés intermétalliques et les composés interstitiels.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Pureté du vanadium (HSDB 2006b) :

Le vanadium peut atteindre un degré de pureté de 99,999 % :

- lorsque le degré de pureté du vanadium est supérieur ou égal à 99,95 %, les seules impuretés présentes sont : le carbone, l'oxygène, l'azote ;
- si le degré de pureté du vanadium se situe entre 99,5 et 99,8 %, les impuretés sont les suivantes : le carbone, l'oxygène, l'azote et le silicium.

La teneur des différentes impuretés dépend du mode de fabrication du vanadium :

- le vanadium pur à 97 % correspond à 95 % de la production totale du vanadium Les impuretés sont les suivantes : 0,35 % de fer, 0,27 % de silicium, 0,4 % de carbone ;
- le vanadium dont la qualité est dite « technique » contient 35 à 80 % de métal pur, suivant l'utilisation pour laquelle il est destiné ; les composés obtenus s'apparentent à des alliages (HSDB, 2006b).

1.2 Principes de production

La production du vanadium à partir des minerais ou toute autre source : pétrole, résidus pétroliers, cendres et scories, catalyseurs recyclés, semble constante. Hilliard (1987), cité par l'ATSDR (1992b), chiffre la production annuelle du vanadium à 34 300 tonnes dans le monde ; les pays producteurs étant essentiellement le Chili, la Finlande, la Norvège, la Namibie, l'ex URSS et les Etats Unis d'Amérique. Depuis aucune donnée statistique n'a été suffisamment explicite pour suivre l'évolution de la production du vanadium dans le monde. Cependant, Hillard (1987) notifie que la production de vanadium à partir de produits recyclés est passé de 893 tonnes en 1983 à 2 695 tonnes en 1985. Cela laisse à penser que les sources de production du vanadium ont tendance à se diversifier.

1.2.1 Sources de production du vanadium

La production du vanadium et de ses composés s'appuie essentiellement sur trois sources :

- Sources naturelles du vanadium : les minerais
- Autres sources naturelles : pétrole, houille
- Sources d'origine anthropique : déchets ou produits usinés

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

1 - Sources naturelles du vanadium : les minerais

Le vanadium, classé parmi les 22 éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de concentrations peu élevés : 0,07 % en moyenne, pouvant aller jusqu'à 1 à 2 %.

Le vanadium se rencontre dans la nature sous forme de composés chimiques présents dans plus de 65 espèces de minerais, dont 40 sont des vanadates, alliés à d'autres métaux. De ce fait, la production des composés du vanadium et celle du vanadium élémentaire peuvent être liées à celles d'autres métaux.

Les minerais les plus souvent cités pour la métallurgie du vanadium sont les suivants :

- la patronite (numéro CAS : 12188-60-2), la bravoite (numéro CAS : 12172-92-8) (Pérou), la sulvanite (numéro CAS : 15117-74-5) (Australie et USA), la davidite (numéro CAS : 12173-20-5) (Australie), la cuprodescloizite (numéro CAS : 12325-36-9) et la descloizite (numéro CAS : 19004-61) de Namibie et de Zambie,
- la carnotite (numéro CAS : 1318-26-9), la roscoélite (numéro CAS : 12271-44-2), extraites des roches gréseuses des plateaux du Colorado (USA), sont des sources moins importantes de vanadium, mais qui permettent de produire conjointement de l'uranium,
- les roches schisteuses phosphato-vanado-ferreuses du Wyoming et de l'Idaho (USA) sont des sources importantes pour la métallurgie du vanadium et l'obtention du phosphore,
- la magnétite titano-ferreuse présente en Russie, en Chine, mais surtout dans la République Sud Africaine, devient aussi une source significative de vanadium pour l'Arkansas (USA) et le Canada, en raison de l'importance des réserves.

Tous les minerais sont, au préalable, concassés, broyés et tamisés avant d'être engagés dans un procédé d'extraction.

2 - Autres sources naturelles :

- La houille est une source potentielle de vanadium mais peu importante,
- le pétrole dont la concentration potentielle en composés du vanadium peut atteindre 600 - 700 mg/kg.
- Remarque : les nodules qui tapissent le fond des océans contiennent également du vanadium.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

3 - Sources d'origine anthropique : déchets ou produits usinés

Le vanadium est produit sous forme de composés chimiques secondaires dans certaines fabrications industrielles :

- la bauxite est utilisée dans la métallurgie de l'aluminium. Lors de cette opération, les sels de vanadium, qui sont des déchets, sont récupérés,
- la pétrochimie, qui depuis 1980, procède au retraitement des résidus des raffineries du pétrole qui renferment jusqu'à 40 % de composés du vanadium,
- les bitumes, l'asphalte, les goudrons,
- les suies et les cendres des centrales thermiques,
- les déchets contenant du vanadium comme les catalyseurs usagés.

1.2.2 Métallurgie du vanadium

La métallurgie du vanadium conduit à l'obtention :

- du vanadium élémentaire,
- des composés chimiques du vanadium : oxydes, halogénures, nitrates, sulfates, carbures, hydrures, vanadates... et composés organiques du vanadium,
- les alliages qui sont prépondérants dans la métallurgie du vanadium et qui comprennent aussi les composés interstitiels ou intermétalliques.

1 - Elaboration du vanadium élémentaire:

Le vanadium élémentaire est produit à partir :

- du chlorure de vanadium réduit par l'hydrogène ou le magnésium,
- du pentoxyde de vanadium V_2O_5 réduit par le calcium. Cette méthode permet de produire un vanadium pur à 99,5 % à l'échelle commerciale. Le trioxyde de vanadium peut être utilisé mais doit être préalablement oxydé en pentoxyde de vanadium.

Le choix de la méthode d'affinage du vanadium dépend de la qualité désirée :

- par aluminothermie, le vanadium atteint un degré de pureté minimale de 99,9 %,
- la méthode de traitement par l'iode (Procédé Arkel-de Boer), l'électrolyse dans des sels fondus permettent d'obtenir un métal de pureté supérieure à 99,95 % ,
- la technique d'affinage par électrotransport, développée par le bureau des mines aux USA (HSDB, 2006b), permet d'obtenir du vanadium pur à 99,995 %. De petites

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

quantités de vanadium ainsi obtenues contiennent moins de 10 ppm de carbone, d'oxygène et d'azote.

2 - Elaboration des produits chimiques dérivés du vanadium

Pentoxyde de vanadium (V_2O_5) : est essentiellement élaboré à partir des différents minerais. C'est le produit de base de la métallurgie du vanadium.

Deux procédés différents conduisent à l'obtention de l'oxyde de vanadium :

1 - Un procédé par grillage en milieu alcalin : le produit est chauffé à 850°C en présence de sels de sodium qui transforment les oxydes en métavanadate de sodium (VO_3Na) soluble dans l'eau. Le métavanadate est transformé en hexavanadate ($V_6O_{14}Na_4$) par lavage à l'eau en milieu acide (acide sulfurique). La fusion de l'hexavanadate à 700°C donne du pentoxyde de vanadium technique pur à 86 % minimum dans lequel la présence d'oxyde de sodium varie de 6 à 10 % (en poids).

- Purification du pentoxyde de vanadium : par précipitation. Après filtration, l'ajout de chlorure d'ammonium dans la solution aqueuse fait précipiter le métavanadate d'ammonium dont la calcination donne un pentoxyde de vanadium d'une pureté supérieure à 99,8 %.

2 - Un procédé par lavage en milieu acide : ce procédé utilisé pour la carnotite consiste à traiter directement le minerai uranium-vanadium par un lavage à l'acide sulfurique ; l'uranium est séparé par une extraction au solvant. Le vanadium est réduit par de la poudre de fer. Après une extraction liquide-liquide, le vanadium sous forme de sulfate de vanadyle est oxydé par du chlorate de sodium, à haute température puis précipité par un sel d'ammonium.

Remarque : il peut être nécessaire de passer par une étape préparatoire afin d'augmenter la concentration initiale du minerai en vanadium. Par exemple la magnétite après une étape d'enrichissement contient 25 % de pentoxyde de vanadium.

Ce procédé par lavage en milieu acide est utilisé pour le traitement des catalyseurs périmés, pour les résidus de la combustion du fuel.

Actuellement, la méthode alternative combinant la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie en milieu alcalin est en pratique le meilleur procédé pour obtenir de l'oxyde de vanadium.

Trioxyde de vanadium : est obtenu à partir de la décomposition thermique du vanadate d'ammonium ($600-900^\circ\text{C}$) en présence d'un agent réducteur.

Dioxyde de vanadium : est obtenu par réaction stœchiométrique d'un mélange d'oxydes de vanadium chauffés. Un deuxième procédé consiste à mettre en milieu réducteur contrôlé le vanadate d'ammonium ou le pentoxyde de vanadium.

Métavanadate d'ammonium : est obtenu par précipitation d'une solution de vanadate de métal alcalin par ajout de chlorure d'ammonium ou de sulfate d'ammonium. Parmi la production des métavanadates, celle du métavanadate d'ammonium est la plus importante.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Polyvanadate d'ammonium : est obtenu par addition d'acides minéraux et de sels d'ammonium à des solutions de vanadates alcalins jusqu'à pH 2-3.

Vanadate de sodium-ammonium : est obtenu par précipitation de solutions de vanadate de sodium par des sels d'ammonium à pH 5-6.

Sulfate de vanadyle : est obtenu par réaction du pentoxyde de vanadium avec du dioxyde de soufre en milieu aqueux.

Trichlorure d'oxyvanadium : est obtenu par réaction du pentoxyde de vanadium avec du chlore en présence de carbone.

Trichlorure de vanadium est préparé en chauffant du tétrachlorure de vanadium sous atmosphère de dioxyde de carbone ou par réaction de l'acide chlorhydrique sur le vanadium.

Tétrachlorure de vanadium : est obtenu par chloration du pentoxyde de vanadium ou du trichlorure d'oxyvanadium en présence de carbone à 800°C.

Carbure de vanadium : le carbure de vanadium pur est obtenu par carburation, sous vide, de l'hydrure de vanadium en poudre. Pour une qualité dite « industrielle », le carbure de vanadium est produit en chauffant du pentoxyde ou du trioxyde de vanadium avec du carbone à 1 100°C sous atmosphère d'hydrogène.

Nitrures de vanadium : le mono, di et trinitrure de vanadium sont les trois composés existants. Le mononitrure de vanadium peut être obtenu par réaction du tétrachlorure de vanadium avec un mélange d'azote et d'hydrogène par la technique du dépôt sur un fil de tungstène à la température de 1 400 - 1 600°C.

Une autre méthode consiste à opérer une réduction d'oxydes de vanadium avec du carbone sous atmosphère d'azote. Cette méthode est également délicate en raison de phénomènes d'isomorphisme ; on obtient un nitrure contenant 78,3 % de vanadium, 31,1 % d'azote et 0,5 % d'oxygène

Remarque : comme les carbures et les nitrures de vanadium sont mutuellement solubles, les carbonitrures de vanadium peuvent être élaborés avec une large gamme de concentrations carbone/azote à des températures de 1 100 à 1 400°C.

Siliciure de vanadium : dans l'industrie, il est obtenu par réaction des oxydes de vanadium avec de l'oxyde de silicium et du carbone (ou du carbure de silice) à 1 200-1 800°C sous vide.

Remarque : les bases de données consultées ne fournissent pas d'indication sur les procédés d'obtention de sels organiques comme l'oxalate de vanadyle ou le tartate de vanadium, les acétylacétonates, les naphthénates, les octoates et les alkoxides (iso et n-butyle, iso n-propyle).

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

3 - Elaboration des alliages du vanadium

Alliages ferrovanadium : ces alliages renferment de 40 à 80 % de vanadium, ils sont élaborés à partir du pentoxyde de vanadium par aluminothermie ou électro aluminothermie en fonction du taux de vanadium désiré. Les alliages pauvres en vanadium peuvent être obtenus par électro-silicothermie à partir de résidus de combustion à haute teneur en vanadium.

Alliages vanadium-aluminium : ces alliages renferment en général de 40 à 85 % de vanadium ; ils sont produits par aluminothermie à partir du pentoxyde de vanadium.

Alliages au titane et autres métaux

Le vanadium, tout comme le hafnium, le niobium, le titane, le zirconium, le molybdène, le tungstène, le tantale, entre dans la composition de nombreux alliages. Leur élaboration passe par les mêmes étapes que les autres alliages du vanadium avec des spécificités qui aboutissent à des alliages de compositions différentes

Kirk-Othmer (2004) cite les alliages les plus intéressants dont la composition (exprimée en %) est la suivante : vanadium-chrome-titane (80/15/5), vanadium-titane (80/20), vanadium-titane-chrome (77,5/15/7,5) et vanadium-chrome-fer-zirconium-carbone (86,65/9/3/1,3/0,05). Les impuretés non métalliques de ces alliages sont les suivantes : l'hydrogène et l'azote à une teneur maximale de 100 ppm, le carbone à une teneur maximale de 200 ppm et l'oxygène à une teneur maximale de 300 ppm.

Ullmann (1996) cite d'autres alliages commercialisés (composition exprimée en %) : vanadium-aluminium-fer (69/19/12), vanadium-aluminium-étain (43/43/14), vanadium-chrome-aluminium (50/40/10), vanadium-cobalt (50/50), vanadium-nickel (65/35), vanadium-molybdène-aluminium (50 à 54/≈26/≈22).

1.3 Utilisations

1.3.1 Vanadium élémentaire

La plus grande partie de la production du vanadium est destinée à la réalisation des alliages de métaux : alliages ferreux et aciers (qui utilisent 85 % de la production du vanadium), alliages non ferreux (principalement alliages au titane, 9 % de la production du vanadium) et alliages de compositions diverses (4 % de la production du vanadium).

Les autres utilisations spécifiques ne représentent que 2 % du vanadium produit : catalyseurs dans l'industrie de la chimie, oxydants pour les pots d'échappement catalytiques de véhicules à moteur, modificateurs de couleur dans les lampes à vapeur de mercure, composants de pièces utilisées dans l'industrie électrique et électronique, absorbeurs à neutrons pour l'industrie de l'aérospatiale et du nucléaire.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Le vanadium est utilisé comme matière première de produits semi-finis : feuilles, barres, tubes, câbles et fils seront, par la suite, forgés, extrudés, usinés.

1.3.2 Produits chimiques dérivés du vanadium

Pentoxyde de vanadium

C'est le produit de base de l'industrie de la métallurgie du vanadium, il est utilisé comme :

- catalyseur d'oxydation de l'industrie chimique pour la fabrication de l'acide sulfurique (oxydation du disulfure en trisulfure), de l'anhydride phtalique, de l'anhydride maléique, de l'acide adipique, de l'acide acrylique. Le pentoxyde de vanadium est également utilisé pour l'oxydation des produits organiques dans les opérations de «craquage» du pétrole et dans les pots catalytiques pour les automobiles,
- agent inhibiteur de corrosion dans certains procédés (solution de Benfiel) en relation avec la production d'hydrogène à partir des hydrocarbures, cathode dans les batteries au lithium,
- absorbant des UV pour les vitres,
- dans l'industrie des peintures, des laques, des vernis des encres et des teintures, notamment pour l'impression du coton,
- dans l'industrie du cinéma et de la photo, le pentoxyde de vanadium est utilisé pour la fabrication des sensibilisateurs et des agents colorants.

Trioxyde de vanadium : est un composé alternatif au pentoxyde de vanadium pour l'élaboration des alliages ferrovanadium et vanadium-aluminium ; pour l'obtention du vanadium élémentaire haute pureté, les carbures et les carbonitrides de vanadium.

Dioxyde de vanadium : est utilisé pour les batteries au lithium.

Métavanadate d'ammonium : est un substituant du pentoxyde d'ammonium dans les catalyseurs zirconium-oxyde de vanadium. Le métavanadate d'ammonium est utilisé pour la coloration des céramiques.

Polyvanadate d'ammonium : est un produit intermédiaire dans le procédé de fabrication du pentoxyde de vanadium.

Vanadate de sodium-ammonium : est utilisé comme agent inhibiteur de corrosion pour les solutions de lavage (en présence de CO₂) dans la production d'hydrogène à partir des hydrocarbures.

Vanadate d'yttrium : est un composant qui entre dans la fabrication des tubes des télévisions « couleur ».

Sulfate de vanadyle : il entre dans la composition des vitamines comme agent améliorant le métabolisme du glucose dans le sang.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Halogénures de vanadium : seul le trichlorure de vanadium présente un intérêt commercial par sa stabilité. Les chlorures de vanadium sont utilisés comme catalyseurs dans la production de caoutchouc de synthèse (éthylènepropène-diène) et du polyéthylène. Le trichlorure de vanadium est un produit de départ pour la synthèse des composés organiques du vanadium.

Carbures de vanadium : ils ne sont pas produits en quantité importante mais trouvent leur place dans l'élaboration de certains alliages spéciaux.

Hydruure de vanadium : peut être utilisé comme modérateur à neutrons dans les réacteurs atomiques.

Les sels d'arsenic-vanadium : entrent dans la composition de fongicides et d'insecticides.

Les composés organiques du vanadium :

- Oxalate de vanadyle : catalyseur pouvant être une alternative aux vanadates et aux oxydes de vanadium.
- Acétylacétonates, naphténates, octoates, alkoxydes (iso/n-butyle, iso/n-propyle) de vanadium : sont utilisés comme sécatifs, agents de protection contre la salissure des peintures, catalyseurs de synthèse organique et pour la technique CVD (dépot chimique en milieu vaporisé).

Remarque : les utilisations des dérivés chimiques sont multiples mais représentent peu de volume par rapport aux différentes utilisations des alliages.

1.3.3 Les alliages du vanadium

Alliages ferrovanadium :

Les alliages ferrovanadium spéciaux sont utilisés dans le bâtiment pour certains éléments de la construction d'immeubles, dans le domaine des transports notamment pour l'industrie de l'automobile, de l'aviation (moteur d'avion), pour la construction de chaudières et des outillages.

Alliages au titane :

Ils sont utilisés pour les moteurs d'avion à réaction et les châssis.

Autres type d'alliages non ferreux :

Les alliages vanadium et aluminium, cuivre... sont très largement utilisés dans le domaine de l'industrie de l'énergie atomique, pour la construction d'avions et la technologie de l'espace. Les alliages silicium-vanadium sont utilisés pour les matériaux réfractaires.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

1.4 Principales sources d'exposition

Le cycle biochimique du vanadium est caractérisé par un relargage naturel dans l'atmosphère, l'eau et la terre, et par des sources anthropogéniques.

Globalement, les sources d'exposition au vanadium dues à des phénomènes naturels apparaissent beaucoup plus importantes que les sources anthropiques.

Eaux

Eau de rivière et de surface

L'OMS IPCS (1988) mentionne que les eaux naturelles dans une grande partie du monde ont des taux de vanadium qui sont bas, voire, en dessous de la limite de détection (limite de détection non précisée). L'ATSDR (1992b) et l'HSDB (2006b) mentionnent une fourchette de 0,3 à 200 µg/L. La concentration du vanadium dans les eaux fraîches dépend essentiellement du lieu géographique où le prélèvement est effectué (Comité des effets biologiques des polluants atmosphériques).

La présence de vanadium dans les eaux de surface, estimée lors du CICAD 29 (Concise International Chemical Assessment Document 29, OMS, 2001), serait d'une manière générale inférieure à 3 µg/L.

De nombreuses études sur la qualité de l'eau sont citées. Elles se regroupent d'une manière générale en trois groupes :

- Les eaux dont la concentration en vanadium est inférieure au µg/L. En 1969 - 1970, une étude de la qualité des eaux du lac Michigan (USA) révèle des teneurs moyennes de 0,24 µg/L et 0,23 µg/L de vanadium. Ceci a permis d'établir une concentration moyenne en vanadium de 0,22 µg/L (HSDB 2006b). En 1994, des prélèvements d'eau effectués au printemps dans la rivière « Alamosa » (Colorado) près d'un gisement d'arsenic ont révélé une teneur de vanadium inférieure à 0,050 ng /L (HSDB, 2006b).
- Les eaux dont la concentration moyenne en vanadium est de l'ordre de 1 à 3 µg/L, comme celles des rivières du Japon, des eaux de 5 lacs japonais et celles de la plupart des rivières des USA (OMS IPCS, 1988). D'une manière générale, les teneurs en vanadium des eaux étudiées se situent entre 0,2 et moins de 100 µg/L.- les eaux dont les teneurs en vanadium dépendent de l'environnement. Une rivière du Colorado près d'une mine d'uranium contenait plus de 70 µg V/L d'eau. Dans le Wyoming les teneurs de vanadium dans l'eau se situent entre 30 et 200 µg/L (ATSDR, 1992b). Une étude faite dans l'ex URSS mentionne que les 30 fleuves les plus importants contiennent du vanadium se répartissant du niveau de traces à 430 µg/L. Les échantillons d'eau analysés provenaient parfois de fleuves traversant des villes à haute activité industrielle pouvant générer la présence de vanadium dans l'environnement (OMS IPCS, 1988).

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Eaux de boisson

Les études rapportées par l'OMS IPCS (1988), pour la qualité des eaux de boisson, permettent d'évaluer la teneur en vanadium moyenne inférieure à 5 µg/L, les concentrations accidentelles se situant entre 15 et 30 µg/L.

Une étude de Durfor et Becker (1963), citée par l'OMS IPCS (1988), mentionnant l'analyse des éléments traces dans les eaux de boisson d'un grand nombre de villes des USA, a permis de constater que 91 % des échantillons contenaient moins de 10 µg/L de vanadium, le maximum étant de 70 µg/L et la moyenne de 4,3 µg/L. Beaucoup d'échantillons étaient négatifs.

Une étude portant sur 3 676 échantillons d'eaux de robinets, répartie sur 34 régions des USA, révèle que 36 % des prélèvements contenaient du vanadium à une teneur allant de 1,3 à 33 µg/L donnant une valeur moyenne de 4,85 µg/L de vanadium (OMS IPCS, 1988).

Les eaux minérales en bouteilles peuvent contenir des concentrations élevées en vanadium. L'OMS IPCS (1988) cite l'étude de Schlettwein-Gzell et Mommsen-Straub (1973) qui rapportent que des eaux de sources suisses (Europe) contenaient des concentrations de vanadium allant de 4 à 290 µg/L d'eau. La qualité des eaux illustre la variété géographique. L'ATSDR (1992b) mentionne des source naturelles contenant jusqu'à 200 - 220 µg/L de vanadium dans le Colorado et le Wyoming (USA).

Mers

La teneur en vanadium dans l'eau de mer est beaucoup plus basse que celle des eaux douces. Ceci s'explique par le fait que le vanadium se trouve sous forme de composés non solubles qui se déposent sur les fonds marins.

- L'ATSDR (1992b) et l'OMS IPCS (1988) mentionnent différentes valeurs sur la présence de vanadium dans l'eau de mer, notamment celles de la « National Academy of Sciences » (NAS, 1974). Cette étude a déterminé que la concentration de vanadium dans l'eau de mer peut atteindre 29 µg/L ; la concentration moyenne du vanadium dans les échantillons d'eau prélevés se situant autour de 1 à 3 µg/L (lieux non précisés).
- Plus récemment, Miramand et Fowler (1998) confirment que ces teneurs moyennes de vanadium dans les eaux de mers sont représentatives.

Brouillard - pluie - neige

La concentration en vanadium dépend du lieu géographique et de l'activité humaine.

En zone peu fréquentée ou non industrielle les teneurs de vanadium dans la neige ou les eaux de pluies sont de l'ordre du µg/L mais peuvent descendre à quelques pg/L :

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

- Huit échantillons de neige prélevés en mars 1998 dans la vallée de Chamonix (France) renfermaient de 4 à 111 pg/L de vanadium, les prélèvements étant effectués à une altitude allant de 1 150 à 3 532 mètres (ATSDR, 1992b).
- Dans la vallée de la Maurienne (France) entre 2 050 et 3 150 mètres d'altitude, 6 échantillons de neige prélevés en février 1998 contenaient de 14 à 189 pg/L de vanadium (ATSDR, 1992b).
- En octobre 1984, en Suède, 4 échantillons de pluie contenaient de 0,50 à 1,5 µg/L de vanadium (lieu non précisé) (ATSDR, 1992b).

En zone urbaine les teneurs du vanadium dépendent de l'activité humaine :

- Des échantillons prélevés par temps de pluie, au nord de l'Italie dans une région industrielle, du mois d'avril 1992 jusqu'au mois de mai 1993, ont révélé une teneur en vanadium allant de 0,3 à 7 µg/L.
- L'OMS IPCS (1988) rapporte une étude de Boyarkina *et al* (1978) faite en hiver, au sein et à l'extérieur d'une ville industrielle (lieu non précisé). Au centre ville, la neige prélevée contenait 24 µg de vanadium par litre et à 40 - 50 km du centre ville, 3,2 µg/L.

Aucune donnée n'a été trouvée pour le brouillard.

Sols

Environnement naturel

L'ATSDR (1992b), l'HSDB (2006b), et l'OMS IPCS (1988) mentionnent la présence de vanadium à des teneurs moyennes allant de 3 à 500 mg/kg de minerai avec des variations importantes qui reflètent la variété des sols.

Pour l'Europe, l'OMS IPCS (1988) signale la présence de vanadium en France, en Espagne, au Royaume-Uni à des concentrations qui dépendent, comme aux USA, ou au Japon, de la concentration en fer dans le sol. L'OMS IPCS (1988), se référant aux travaux de Vinogradov (1957), indique des concentrations de vanadium allant de 1 à 680 mg/Kg de minerai, la teneur la plus basse se trouvant au Japon et la plus haute, en Espagne.

Outre les minerais, le vanadium est présent dans la lignite, la houille et le pétrole brut à des concentrations respectives de 9,5 - 32 et 39 mg/kg de matière brute, avec des exceptions pour les USA où des gisements atteignent une teneur en vanadium de 10 000 mg/kg.

Les résultats d'analyses de sols de lieux très divers (Ecosse, Arabie Saoudite, Koweït, Ouest et Est des USA) permettent de situer la présence de vanadium à des taux moyens de : < 5 à 500 mg/kg d'échantillon prélevé.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Déchets

La concentration en vanadium des déchets contaminant les sols dépend de l'activité humaine.

En 1993, dans 7 villes dotée d'une école vétérinaire, on a mesuré dans les cendres de l'incinérateur de chacune de ces écoles, de 7,14 à 33,5 mg de vanadium par kg de cendres (lieux non précisés) (HSDB, 2006b).

Sur un incinérateur municipal des USA, les cendres contenaient du vanadium à une teneur inférieure à la limite de détection et jusqu'à 182 mg/kg d'extrait sec (HSDB 2006b).

Dans 23 villes américaines, 30 prélèvements de boues des eaux usées contenaient de 1,5 à 388 mg de vanadium par kg de boues.

Sédiments

Sur la base des données consultées, d'une manière générale, les sédiments contiennent moins de 150 mg de vanadium par kg d'extrait sec. Les teneurs sont très variables d'un point à un autre. Miramand et Fowler (1998) estiment que la concentration du vanadium dans les sédiments marins se situe dans de 20 à 200 mg/kg d'extrait sec, les valeurs les plus élevées se situant près des côtes.

Dans la mer du Nord, à l'embouchure de l'Escaut, on a mesuré 30 à 80 mg de vanadium par kg de sédiments ; au bord du rivage près d'un dépôt important : 17 à 60 mg de vanadium ont été mesurés par kg de sédiments alors que 22 à 40 mg de V/kg de sédiments ont été quantifiés à l'écart du rivage.

Sur les côtes du golf d'Arabie Saoudite, les concentrations moyennes de vanadium de 0,9 - 24 - 4,6 - 8,1 et 2,2 mg/kg d'extrait sec ont été mesurées suivant l'activité du lieu où les prélèvements d'échantillon ont été effectués.

Des échantillons de sédiments prélevés dans huit localités au bord de la rivière San Joachim contenaient de 17 à 81 mg de vanadium par kg d'extrait sec (Californie) (HSDB, 2006b).

Les sédiments prélevés en différents endroits dans l'estuaire de la Tamise (Royaume Uni) ont révélé les teneurs en vanadium suivantes : 58 - 62 - 57 - 49 et 56 mg/kg d'extrait sec (HSDB 2006b).

Air

La présence de vanadium dans l'air dépend du lieu géographique. Le vanadium se trouve naturellement dans la poussière, les émissions, les aérosols marins et à une importance moindre dans les émissions volcaniques (ATSDR 1992b).

Les sources artificielles de vanadium dans l'air proviennent de l'activité humaine. L'industrie, avec l'extraction, le concassage et le broyage des minerais, est une source importante de

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

poussière contenant du vanadium ; mais le phénomène reste localisé près des sources émettrices. La combustion de fuel, par exemple, provoque l'émission, en continu, de particules de vanadium dans l'atmosphère.

Teneur du vanadium en milieu rural

L'ATSDR (1992b) rapporte les travaux de Byerrum *et al* (1974) qui évaluent la teneur du vanadium dans l'air entre 1 et 40 ng/m³. L'HSDB (2006b), se rapportant aux travaux du National Research Council (Canada) en 1980, indique une valeur de bruit de fond en milieu rural non pollué allant 0,02 à 2,0 ng V/m³. L'OMS IPCS (1988) estime à 0,72 ng/m³ la teneur moyenne du vanadium dans l'air pour les régions rurales du Canada, du Royaume-Uni et des USA. Cette valeur ne prend pas en compte les exceptions ou des lieux géographiques particuliers ; par exemple :

- une teneur de 64 ng de vanadium par m³ d'air relevé en milieu rural à proximité d'une chaudière à combustion de fuel pour un chauffage (OMS IPCS 1988),
- la concentration du vanadium au pôle Sud allant de 0,001 à 0,002 ng/ m³ (OMS IPCS 1988),
- la concentration du vanadium dans l'Océan Pacifique allant de 0,02 à 0,8 ng/ m³.

Teneur du vanadium en milieu urbain

Le taux de vanadium dépend de l'activité humaine. L'OMS IPCS (1988) estime que le taux de vanadium en ville s'échelonne entre 20 et 100 ng/m³ avec des pointes exceptionnelles allant de 200 à 300 ng/m³. Une teneur supérieure à 1 000 ng/m³ pendant 24 heures a même été mesurée ce qui n'est pas représentatif.

- Pour ce cas d'exception, après enquête, on a constaté que des conditions exceptionnelles de prélèvement avaient été réunies : latitude et taille des villes, saison à laquelle le prélèvement a été effectué, et, facteur déterminant de pollution lié à la combustion de fuel à haute concentration en vanadium.

Le taux de vanadium dépend du mode de vie des sites urbains. La pollution de l'air par les industries peut se révéler moins grande que celle occasionnée par les chauffages urbains. Aux USA, en 1967, la pollution de l'air due à une usine produisant de l'acier a été mesurée. Les tests ont révélé la présence de vanadium à un niveau moyen de 0,072 µg/m³ d'air ce qui correspondait à la pollution moyenne de 13 villes. Par contre, une étude de Kurmaev (1974) citée par l'OMS IPCS (1988) rapporte une pollution directement liée à la production de pentoxyde technique de vanadium. Les résultats exprimés en µg de vanadium par m³ sont les suivants : à 500 m de la source 4 à 12 µg, à 1 000 m de la source 1 à 6 µg, à 2 000 m de la source 1 à 4 µg. Soixante dix à soixante douze pour cent des particules avaient un diamètre inférieur à 2 µm.

L'ATSDR (1992b) a une approche différente sur la façon d'interpréter la répartition de la présence de vanadium dans l'air en définissant deux groupes de sites urbains aux USA:

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

- sites urbains répartis à travers toute la surface des USA dont la teneur en vanadium s'échelonne entre 3 et 22 ng/m³, ce qui donne une valeur moyennée de 11 ng/m³,
- sites urbains, utilisateurs, notamment, de centrales de chauffage alimentées avec des produits à haute teneur en vanadium. La teneur en vanadium dans l'air se situe entre 150 et 1 400 ng/m³, ce qui donne une valeur moyennée de 620 ng/m³. Ces sites urbains de grande ampleur consomment beaucoup de fuel en hiver.

L'OMS IPCS (1988) cite une étude de Barry *et al* (1975) rapportant l'influence du combustible utilisé sur la qualité de l'air. Les prélèvements ont été effectués en 1966 et 1972 sur des mois comparables. En 1966, la teneur du vanadium dans l'air était de 1,07 µg/m³; en 1972 la teneur était de 0,114 µg/m³. Cette différence a été expliquée par le fait que du fuel lourd utilisé en 1966 avait été remplacé par du fuel distillé en 1972.

Remarque sur le pentoxyde de vanadium.

A l'issue du Congrès international sur les Substances chimiques pour l'approbation du document 29 de l'OMS (2001), les niveaux de pollution de l'air par le pentoxyde de vanadium et les composés du vanadium suivants ont été publiés :

Lieu	concentration dans l'air µg/m ³	Référence
Air urbain Air rural Zones peu habitées (1)	0,4 - 1 460 2,7 - 97 0,001 - 14	Schoeder <i>et al.</i> (1987)
Air urbain Air rural Zones peu habitées (1)	0,5 - 1 230 0,4 - 500 0,01 - 2	Mamane et Pirrone (1998)
Dhahran, Arabie saoudite durant les incendies de la guerre du Koweït	2,4 - 1 170 (particules, fraction PM 10)	Sadiq et Mian, (1994)

(1) arctique et îles océaniques de l'Atlantique et du Pacifique compris

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Concentrations ubiquitaires valeurs récapitulatives

Milieu	Concentration
Air	0,02 < 2,0 ng/ m ³ (HSDB, 2006b) (1) > 1 et < 40 ng/m ³ (ATSDR, 1992b) (2) 150 à 1400 ng/m ³ (OMS IPCS, 1988) (3)
Eau -rivières ; eau de boisson - eau de mer -eau de pluie	LD à 220 µg/L, < 5µg/L (OMS IPCS, 1988) 1 à 3 µg/L < 10 µg/L (5)
Sols	< 5 à 500mg/kg (HSDB, 2006b) (4)
Sédiments	< 150 mg/kg (5)

- (1) valeur du bruit de fond du vanadium en milieu rural,
 (2) tout site urbain confondu,
 (3) grandes cités urbaines,
 (4) valeurs moyennées le plus souvent rencontrées,
 (5) valeur déduite à partir des bases de données consultées.

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/ caractérisation)	Non concerné		

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
Seuil olfactif (ppm)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/ caractérisation)	Non concerné		
Masse molaire (g/mol)	V	50,942		OMS IPCS (1988) ; ATSDR (1992b) ; Lide (2004 - 2005) Merck (2006) ; HSDB (2006b) Guide de la chimie (2006)
		50,9415 50,94		
	VO	66,94 66,951		Lide (2004 - 2005), Kirk - Othmer(2004)
	VO ₂	82,94		Lide (2004 - 2005) Kirk - Othmer (2004)
	V ₂ O ₃	149,88		Kirk - Othmer (2004) ; Merck (2006) HSDB (2006f) ; Lide (2004 - 2005) OMS IPCS (1988)
		149,881		
		149,9		
	V ₂ O ₅	181,88		HSDB (2006d) ; Lide (2004 - 2005) ; Kirk - Othmer (2004) ; Merck (2006) OMS IPCS (1988)
		181,9		
	HVO ₃	99,95		Kirk - Othmer (2004)
Masse molaire	NaVO ₃	121,93		Kirk - Othmer (2004)
	NH ₄ VO ₃	116,98		HSDB (2006a) ; Kirk - Othmer (2004) Guide de la chimie (2006)
116,97				
	KVO ₃	138,04		Kirk - Othmer (2004)
	Na ₃ VO ₄	183,94		Kirk - Othmer (2004)
	Na ₄ V ₂ O ₇	305,84		Kirk- Othmer (2004)
	VSO ₄ 7H ₂ O	273,112		Lide (2004 - 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
Masse molaire	$V_2(SO_4)_3$	390,074		Lide (2004 - 2005)
		390,07		Merck (2006)
	$VOSeO_3 \cdot H_2O$	211,92		Lide (2004-2005)
	$VOSO_4$	163,00		HSDB (2006g) ; Merck (2006)
	$VOSO_4 \cdot 2H_2O$	199,036		Lide (2004 - 2005)
	$VOBr$	146,845		Lide (2004 - 2005)
	$VOBr_2$	226,749		Lide (2004 - 2005)
	$VOBr_3$	306,653		Lide (2004 - 005)
	$VOCl$	102,394		Lide (2004 - 2005)
	$VOCl_2$	137,846		Lide (2004 - 2005)
		137,85		Merck (2006)
	$VOCl_3$	173,30		HSDB (2006c) ; Kirk - Othmer (2004) ; Merck (2006)
		173,299		Lide (2004 - 2005)
	VOF_2	104,938		Lide (2004 - 2005)
	VOF_3	123,936		Lide (2004 - 2005)
	VBr_2	210,750		Lide (2004 - 2005)
	VBr_3	290,654		Lide (2004 - 2005)
	VBr_4	370,668		Lide (2004 - 2005)
	VCl_2	121,847		Lide (2004 - 2005)
	VCl_3	157,301		Lide (2004 - 2005)
		157,300		
	VCl_4	192,753		Lide (2004 - 2005)
		192,75		Kirk - Othmer (2004)
	VF_2	88,939		Lide (2004 - 2005)
	VF_3	107,937		Lide (2004 - 2005)
		107,94		Merck (2006)
	VF_4	126,936		Lide (2004 - 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
Masse molaire	VF ₅	145,934		Lide (2004 - 2005)
		145,93		Merck (2006)
	VI ₂	304,751		Lide (2004 - 2005)
	VI ₃	431,655		Lide (2004 - 2005)
	V ₂ S ₃	198,081		Lide (2004 - 2005) ; Merck (2006)
	VB	61,753		Lide (2004 - 2005)
	VB ₂	72,564		Lide (2004 - 2005)
	VC	62,95		Kirk - Othmer (2004)
		62,953		Lide (2004 - 2005)
	V ₂ C	113,894		Lide (2004 - 2005)
	VN	64,95		Kirk - Othmer (2004)
		64,949		Lide (2004 - 2005)
	VSi ₂	107,11		Kirk - Othmer (2004)
		107,113		Lide (2004 - 2005)
	V ₃ Si	180,911		Lide (2004 - 2005)
	V(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	348,27		Kirk - Othmer (2004)
		348,266		Lide (2004 - 2005)
	VCl ₂ (C ₅ H ₅) ₃	252,04		Kirk - Othmer (2004)
	V(CO) ₆	219,002		Lide (2004 - 2005)
219,00			Merck (2006)	
Point de fusion (°C) (à pression normale)	V	1 890		IUCLID (2000c) ; Guide de la chimie (2006)
		1 890 ± 10		OMS IPCS (1988) ; Kirk - Othmer (2004) ; ATSDR (1992b)
		1 910		Lide (2004 - 2005) ; HSDB (2006b)
		1 917		Merck(2006) ; OMS CICAD 29 (2001) ; ATSDR (1992b)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
Point de fusion (°C) (à pression normale)	VO	1 789		Lide (2004 - 2005)
	VO ₂	1 967		Lide (2004 - 2005); Kirk - Othmer (2004)
	V ₂ O ₃	1 940 1 970 067		HSDB (2006f) ; Merck (2006) OMS IPCS (1988) ; Kirk - Othmer (2004) Lide (2004-2005)
	V ₂ O ₅	690 660 670		HSDB (2006d) ; OMS IPCS (1988); Kirk - Othmer (2004) ; OMS CICAD 29 (2001) ; Merck (2006) ; ATSDR (1992b) IUCLID (2000b) Lide (2004 - 2005)
	NH ₄ VO ₃	200		HSDB (2006a) ; OMS IPCS (1988) ; Kirk - Othmer (2004) ; OMS/CICAD 29 (2001)
	(NH ₄) ₂ V ₆ O ₁₆	≥ 180		IUCLID (2000a)
	NaVO ₃	630		OMS IPCS (1988) ; Kirk - Othmer (2004)
	Na ₃ VO ₄	850 - 856		Kirk - Othmer (2004) ; OMS/CICAD 29 (2001)
	Na ₄ V ₂ O ₇	632 - 654		Kirk - Othmer (2004)
	VOBr	480		Lide (2004 - 2005)
	VOBr ₂	180		Lide (2004 - 2005)
	VOCl ₂	380		Lide (2004 - 2005)
	VOCl ₃	-79 -77 -77 ± 2		Lide (2004 - 2005) HSDB (2006c) ; Merck (2006) Kirk - Othmer (2004)
	VOF ₃	300		Lide (2004 - 2005)
	V ₂ (SO ₄) ₃	≅ 1 400		Lide (2004 - 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
	VBr ₄	- 23		Lide (2004 - 2005)
	VCl ₂	≅ 1 350		Lide (2004 - 2005)
	VCl ₃	500		Lide (2004 - 2005)
	VCl ₄	-25,7 -28 -28 ± 2		HSDB (2006e) ; Lide (2004-2005) OMS IPCS (1988) Kirk - Othmer (2004)
	VF ₃	≅ 1 400 1406		Lide (2004 - 2005) Merck (2006)
	VF ₃ H ₂ O	≅ 100		Lide (2004 - 2005)
	VF ₄	325		Lide (2004 - 2005)
	VF ₅	19,5		Lide (2004-2005) ; Merck (2006)
	VB	2 250		Lide (2004 - 2005)
	VB ₂	2 450		Lide (2004 - 2005)
	VC	2 810		Kirk - Othmer (2004) ; Lide (2004-2005)
	V ₂ C	2 167		Lide (2004 - 2005)
	V ₃ Si	1 935		Lide (2004 - 2005)
	VN	2 320 2 050		Kirk - Othmer (2004) Lide (2004 - 2005)
	V(CO) ₆	60		Lide (2004 - 2005)
	V(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	178 - 190 ≅ 185		Kirk - Othmer (2004) Lide (2004 - 2005)
	VCl ₂ (C ₅ H ₅) ₃	< 250 (se décompose)		Kirk - Othmer (2004)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	V	3 380		IUCLID (2000c) ; OMS IPCS (1988) ; OMS/CICAD 29 (2001) ; Kirk - Othmer (2004) ; Guide de la chimie (2006) ; ATSDR (1992b)
		3 407		Lide (2004 - 2005) ; HSDB (2006b)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
	V ₂ O ₅	1 750 (se décompose) ≥ 1 750		HSDB (2006d) ; OMS IPCS (1988) ; Kirk - Othmer (2004) ; ATSDR (1992b) IUCLID (2000b)
	(NH ₄) ₂ V ₆ O ₁₆	≥ 1 750		IUCLID (2000a)
	VOBr ₃	180		Lide (2004 - 2005)
	VOCl	127		OMS IPCS (1988) ; Lide (2004 - 2005)
	VOCl ₃	126 - 127 126,7 127		HSDB (2006c) ; Merck (2006) Kirk - Othmer (2004) Lide (2004 - 2005)
	VOF ₃	480		Lide (2004 - 2005)
	VBr ₂	800 sublimation		Lide (2004 - 2005)
	VCl ₂	910 sublimation		Lide (2004 - 2005)
	VCl ₄	148 148,5		HSDB (2006e) ; Lide (2004 - 2005) OMS IPCS 1988) ; Kirk - Othmer (2004)
	VF ₅	48,3 47,9		Lide (2004 - 2005) Merck (2006)
	VC	3 900		Kirk - Othmer (2004)
Pression de vapeur (mm Hg)	V	2,34.10 ⁻² à 1916 °C		HSDB (2006b)
	V ₂ O ₅	4,43 à 700 °C		IUCLID (2000b)
	VOCl ₃	2 573 à 25 °C		HSDB (2006c)
	VCl ₄	1 004 à 25 °C		HSDB (2006e)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
Densité -solide	V	d = 6,11 d ²⁰ = 6,11		Guide de la chimie (2006) IUCLID (2000c) ; Kirk - Othmer (2004) Merck (2006) ; HSDB (2006b) ; OMS IPCS (1988) ; ATSDR (1992b) Lide (2004 - 2005)
		d ^{18,7} = 6,11		
		d ²⁰ = 6,0		
	VO	d = 5,758		Lide (2004-2005) ; Kirk - Othmer (2004)
	VO ₂	d = 4,339		Lide (2004 - 2005) ; Kirk - Othmer (2004)
	V ₂ O ₃	d = 4,87 à 18 °C		HSDB (2006f) ; Lide (2004 - 2005) ; Kirk - Othmer (2004) ; Merck (2006) ; OMS IPCS (1988)
	V ₂ O ₅	d = 3,35 d ¹⁸ = 3,357 d ²⁵ = 3,36 d = 3,4		Lide (2004 - 2005) ; Kirk - Othmer (2004) ; Merck (2006) HSDB (2006d) ; ATSDR (1992b) IUCLID (2000b) OMS IPCS (1988)
	V ₂ S ₃	d = 4,70		Lide (2004 - 2005) ; Merck (2006)
	VC	d = 5,77		Lide (2004 - 2005) ; Kirk - Othmer (2004)
	VN	d = 6,13		Lide (2004 - 2005) ; Kirk - Othmer (2004)
	NH ₄ VO ₃	d = 2,326		HSDB (2006a) ; Kirk - Othmer (2004) ; Guide de la chimie (2006)
	VSi ₂	d = 4,42		Lide (2004 - 2005) ; Kirk - Othmer (2004)
	V ₃ Si	d = 5,70		Lide (2004 - 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
	VBr ₂	d = 4,58		Lide (2004 - 2005)
	VBr ₃	d = 4,00		Lide (2004 - 2005)
	VCl ₂	d = 3,23		Lide (2004 - 2005)
	VCl ₃	d = 3,00		Lide (2004 - 2005) ; Kirk - Othmer (2004)
	VF ₃	d = 3,363		Lide (2004 - 2005)
	VF ₄	d = 3,15		Lide (2004 - 2005)
	VF ₅	d = 2,5		Lide (2004 - 2005)
	VI ₂	d = 5,44		Lide (2004 - 2005)
	VI ₃	d = 5,21		Lide (2004 - 2005)
	VOCl	d = 1,72		Lide (2004 - 2005)
	VOCl ₂	d = 2,88		Lide (2004 - 2005); Merck (2006)
	VOF ₃	d = 2,459		Lide (2004 - 2005)
	VOSeO ₃ H ₂ O	d = 3,506		Lide (2004 - 2005)
	V(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	d ≅ 1,0 d = 0,9 - 1,2		Lide (2004 - 2005) Kirk - Othmer (2004)
Densité Liquide	VOCl ₃	d ³² = 1,811 d = 1,829 d = 1,83		HSDB (2006c) Lide (2004 - 2005) ; Kirk-Othmer (2004) Merck (2006)
	VCl ₄	d ²⁰ = 1,81		HSDB (2006e) ; Lide (2004-2005) ; Kirk - Othmer (2004)
	VF ₅	d = 2,50		Lide (2004 - 2005)
Vapeur (par rapport à l'air)	VOCl ₃	5,98		HSDB (2006c)
Tension superficielle (N/m)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)			

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
Viscosité dynamique (Pa.s)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)			
Solubilité (mg/L) dans l'eau	V	Insoluble		HSDB (2006b)
	V ₂ O ₃	Insoluble (valeur non précisée) Peu soluble (valeur non précisée)		HSDB (2006f) OMS IPCS (1988)
	V ₂ O ₅	8.10 ³ 700 50 à 500		HSDB (2006d) ; OMS/CICAD 29 (2001) ; Merck (2006) ; ATSDR (1992b) OMS IPCS(1988) IUCLID (2000b)
	NH ₄ VO ₃	5 200 à 15 °C 69 500 à 96 °C		HSDB (2006a) ; OMS IPCS (1988) HSDB (2006a)
	NaVO ₃	211.10 ³ 211.10 ³ à 25 °C 388.10 ³ à 75 °C Soluble (valeur non précisée)		OMS IPCS (1998) ATSDR (1992b) ATSDR (1992b) Kirk - Othmer (2004)
	VO ₄	Soluble (valeur non précisée)		HSDB (2006g)
Log Kow	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)	Non concerné		
Coefficient de partage	NH ₄ VO ₃	(1)	0,03 - 1,21	Buchter <i>et al.</i> , 1989

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Nom des substances	Valeurs	Étendue	Référence
sol-eau : Kd (L/kg)				
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)	Non disponible		
Coefficient de partage Matière en Suspension-eau : Kd (L/kg)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)	Non disponible		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)	Non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)	Non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)	Non concerné		
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)	Non disponible		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	Vanadium et ses composés (cf 1.1 identification/caractérisation)	Non disponible		

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Choix des valeurs :

(1) Coefficient de partage sol-eau : pour le métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3), l'étude de Butcher et al. (1989), propose une étendue de valeurs de Kd déterminée sur 11 sols de 0,03 à 1,21. La fourchette proposée peut être affinée selon la nature des sols. Pour des sols sablo-limoneux (pH entre 5,3 et 6,9), le Kd varie entre 0,24 et 1,21. Pour des sols limoneux (pH entre 6,6 et 7,6), le Kd varie entre 0,64 et 0,67. Pour des sols limono-argileux (pH = 6), le Kd vaut 0,99. Pour des sols limono-sableux de pH égal à 8,5, le Kd vaut 0,03 et pour des sols limono-sableux acides de pH égal à 3,9, le Kd vaut 0,70. Pour un sable acide (pH = 4,3), le Kd vaut 0,67. Pour un sol argileux acide (pH = 4,8), le Kd vaut 0,77.

2.2 Comportement

Le comportement du vanadium dans l'environnement est fonction de son degré d'oxydation (HSDB, 2000). Le vanadium peut exister sous divers degrés d'oxydation : -1, 0, +2, +3, +4 et +5 (HSDB, 2000 ; OMS IPCS, 2001 ; van Vlaardingen *et al.*, 2005).

Toutes les espèces ioniques du vanadium ont une forte tendance à se complexer et à s'adsorber sur les minéraux, les oxydes et les matières organiques (HSDB, 2000 ; van Vlaardingen *et al.*, 2005).

2.2.1 Dans l'eau

Le relargage naturel du vanadium dans l'eau, ainsi que dans les sols, se produit principalement en raison de la désagrégation des roches et de l'érosion des sols (ATSDR, 1992b).

Le vanadium est présent dans l'eau sous différentes formes chimiques. La mobilité des ions dans l'eau est probablement faible du fait de leur grande facilité à s'adsorber sur l'argile et à précipiter avec la matière organique (National Research Council, 1980), avec l'oxyde de manganèse et l'hydroxyde ferrique ou à se complexer (ATSDR, 1992b). Le vanadium existe généralement sous forme d'ion vanadyl (4+), en conditions réductrices, et sous forme d'ion vanadate (5+) en conditions oxydantes (ATSDR, 1992b).

Cette dernière forme constitue la forme la plus commune du vanadium dans l'environnement. En solution, cette forme correspond aux vanadates, qui peuvent se polymériser (pour donner principalement des dimères et des trimères), en particulier en solutions concentrées. Ces espèces sont connues pour se lier fortement aux minéraux ou surfaces biogènes par adsorption ou complexion. En eau douce et en milieu réducteur, la forme la plus commune du vanadium est l'ion vanadyl V^{4+} dans VO^{2+} ou $\text{VO}(\text{OH})^+$; en milieu oxydé c'est l'ion vanadate V^{5+} dans H_2VO_4^- et HVO_4^{2-} qui prédomine (HSDB, 2000 ; OMS IPCS, 2001 , OMS CICADS 29 ; van Vlaardingen *et al.*, 2005 ; US EPA, 2005).

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Une adsorption relativement élevée du vanadium sur les sédiments et les particules en suspension dans l'eau est envisageable (HSDB, 2000). En effet, il est estimé que seul 0,001 % du vanadium présent dans les océans persiste sous sa forme soluble (ATSDR, 1992b). Le RIVM (2005) rapporte une valeur moyenne de coefficients de partage solide/eau du vanadium pour les matières particulaires en suspension : $\log K_{pMES} = 3,76 (\pm 1,128)$ L/kg (Bockting *et al.*, 1992). De plus, il peut être postulé que le biota marin peut contribuer à la sédimentation du vanadium de l'eau de mer par l'intermédiaire des coquilles, des granules fécaux et de la mue (Miramand et Fowler, 1998 ; OMS IPCS, 2001).

2.2.2 Dans les sols

Dans l'environnement, la majorité du vanadium est retenue dans les sols principalement en association avec la matière organique.

Les composés du vanadium sont largement présents dans la croûte terrestre ; le vanadium est présent à une concentration moyenne de 100 mg/kg (Byerrum, 1991 ; ATSDR, 1992b). Il n'existe pas de vanadium élémentaire dans la nature, mais on le trouve sous forme liée dans plus de 50 minerais différents comme la patronite, la vanadinite, et la carnotite. Le vanadium est aussi présent dans le pétrole, le charbon...(ATSDR, 1992b).

La mobilité du vanadium dans les sols est sous la dépendance du pH. Elle est semblable à celle des autres métaux dans les sols neutres ou alcalins et diminue dans les sols acides. En présence d'acides humiques, les anions vanadate peuvent être convertis en cations vanadyl immobiles, conduisant à une accumulation locale de vanadium. Ainsi, Martin et Kaplan (1998) montrent que sur une période de 30 mois, moins de 3 % du vanadium appliqué dans les 7,5 premiers centimètres d'un sol d'une plaine côtière migrent plus bas dans le profil du sol. Dans ce cas, les concentrations en vanadium extractible par les plantes diminuent durant les 18 premiers mois de l'étude puis se stabilisent, montrant l'adsorption du vanadium sur les éléments constituant le sol. En milieu oxydant, et en conditions insaturées, une certaine mobilité est observée, mais en milieu réducteur, et en milieu saturé, le vanadium est immobile. Le cation pentavalent est beaucoup plus soluble que le cation trivalent, il est rapidement dissous par l'eau du sous sol et peut être transporté sur de longues distances. Le vanadium soluble présent dans les sols est facilement absorbé par les racines des plantes couramment sous une forme tétravalente ou pentavalente, la forme tétravalente (vanadyle) semblant plus facilement absorbée (HSDB, 2000 ; Jacks, 1976 ; US EPA, 2005). Les sols argileux contiennent plus de vanadium que d'autres sols (Mermut, 1996). Dans les roches ferromagnésiennes présentes sous un climat humide, le vanadium reste à l'état trivalent ou est faiblement oxydé vers l'état quadrivalent relativement insoluble. Dans l'un ou l'autre cas, le vanadium se combine avec l'aluminium dans l'argile résiduelle (Hilliard, 1992). La lixiviation de ces argiles peut produire de la bauxite et des minerais de fer qui peuvent contenir 400 à 500 ppm de vanadium (Hilliard, 1992). Quand des roches ferromagnésiennes sont intensément oxydées dans un climat aride, une partie du vanadium se convertit vers l'état pentavalent (Hilliard, 1992).

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

2.2.3 Dans l'air

Le vanadium est un métal non volatil, le transport atmosphérique se fait sous la forme particulaire (OMS ICPS, 2001).

Les particules émises par les sources naturelles sont les plus grosses, elles restent à proximité de ces sources. Les particules plus petites sont celles émises par les installations de combustion de fuel, elles peuvent séjourner plus longtemps dans l'atmosphère et être transportées plus loin par rapport à la source d'émission (ATSDR, 1992b). La combustion des combustibles fossiles est la plus grande source de pollution atmosphérique par le vanadium (Friberg *et al.*, 1986).

2.3 Persistance

Paragraphe non pertinent.

2.3.1 Dégradation abiotique

Paragraphe non pertinent.

2.3.2 Biodégradation

Paragraphe non pertinent.

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

Le vanadium est un oligoélément essentiel (Fichet et Miramand, 1998). Ainsi, un besoin de vanadium a été montré pour la levure *Candida slooffii* à des températures élevées (Roitman *et al.*, 1969), et il est essentiel pour le champignon *Aspergillus niger* (Bertrand, 1942). L'amavadin, une molécule complexe centrée sur le vanadium, est trouvée chez les champignons du genre *Amanita*. Sa fonction n'est pas clairement connue, mais il agit comme un médiateur dans le transfert d'électrons. Chez les bactéries, le vanadium est probablement essentiel pour les systèmes enzymatiques qui fixent l'azote atmosphérique. Ainsi, les bactéries qui fixent l'azote et les cyanobactéries contiennent des nitrogénases, qui catalysent la réduction de l'azote atmosphérique en ammoniac. La nitrogénase la mieux caractérisée est « molybdène-dépendante ». Dans ces systèmes, le vanadium peut se substituer au molybdène chez certaines bactéries (*i.e.* *Azotobacter vinelandii* ; Horner *et al.*, 1942 ; Takahashi et Nason, 1957 ; Wever *et al.*, 1987). Chez les algues vertes *Scenedesmus obliquus*, le vanadium est nécessaire comme oligoélément pour la croissance et peut jouer un rôle dans la photosynthèse (Arnon et Wessel, 1953 ; Arnon, 1958). Chez *Scenedesmus*, 20 % du vanadium est trouvé dans les chloroplastes. Il est également nécessaire pour les échanges gazeux chez

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Chlorella, où le vanadium a 2 sites d'action. A de faibles concentrations, il augmente le taux de croissance, mais l'effet sur la synthèse de la chlorophylle n'est observé qu'à des concentrations plus élevées. Des concentrations supérieures en vanadium sont toxiques pour les cellules algales, conduisant à l'arrêt de la croissance puis à la mort (Ramasara et Crane, 1981). Des haloperoxydases vanadium dépendantes ont été trouvées dans des macro algues marines (Wever *et al.*, 1987), des lichens et des champignons (Bortolini et Conte, 2005). Chez les plantes, il n'a pas été démontré que le vanadium est essentiel (Hopkins *et al.*, 1977). Cependant, des traces de vanadate (0,02 mmole de vanadium sous la forme VO^{2+} ou VO^{3-}) favorisent le développement des chloroplastes et la production de l'oxygène des plantes supérieures. Le vanadium a également une fonction de catalyseur redox dans le transfert d'électrons du photosystème II au photosystème I (Meisch et Becker, 1981 ; OMS IPCS, 1988). Chez les ascidies (Tuniciés, urocordés), il a été suggéré que le vanadium interagit avec les tunichromes, oligopeptides intervenant dans la formation et la réparation de la tunique (Senozan, 1974). De même, chez les annélides (polychètes), il a été suggéré que le vanadium pouvait avoir une fonction dans l'absorption et le stockage de l'oxygène (Senozan, 1974). Cependant, on ne sait pas avec certitude quelle est sa fonction chez ces organismes (OMS IPCS, 1988 ; OMS IPCS, 2001).

Toutefois, chez les plantes, le vanadium peut induire des chloroses liées à l'insuffisance de fer (Cannon, 1963) ou affecter la nutrition en oligoélément (Warrington, 1955 ; Wallace *et al.*, 1977 ; OMS IPCS, 1988). Plus généralement, *in vitro*, il a été montré que le vanadium interfère avec les facteurs de croissance cellulaires (Fichet et Miramand, 1998). De plus, les anions vanadate ou les cations vanadyle sont des inhibiteurs potentiels de certaines phosphatases comme l'ATPase et notamment la (Na^+, K^+) -ATPase, la phosphotransférase, la nucléase et d'autres kinases. Ces interactions proviennent notamment du fait que la chimie du vanadium est similaire à celle du phosphore (Fichet et Miramand, 1998 ; Ramasarma et Crane, 1981 ; Ringelband, 2001). Ainsi, aussi bien le vanadate que le sulfate de vanadyle inhibent l'activité phosphatase acide à 0,2 mg/L à la surface des lichens *Cladina rangiferina*, *C turgida* et *C uncialis*. Chez les plantes, l'orthovanadate, additionné à des graines de radis en germination, inhibe l'augmentation de poids frais, l'absorption nette de K^+ et l'expulsion de proton sans effet apparent sur la respiration ou la concentration en ATP. Il inhibe l'activité (k^+) -ATPase des membranes du plasmalemme (Ramasarma et Crane, 1981). De même, la toxicité du vanadium vis-à-vis des hydriques d'eau saumâtre *Cordylophora caspia* est dépendante de la salinité de l'eau. L'augmentation de la salinité de l'eau protège contre la toxicité du vanadium. Cette modification de la toxicité du vanadium avec la salinité ne semble pas liée à la formation de complexes avec les ions Cl^- ou Ca^{2+} ou des chélateurs mais à la spéciation du vanadium ainsi qu'à la diminution de l'activité (Na^+, K^+) -ATPase. Cet enzyme est nécessaire pour évacuer les ions Na^+ des cellules au profit du K^+ , et donc pour maintenir la pression osmotique de la cellule. A une salinité élevée, l'activité (Na^+, K^+) -ATPase diminue et donc la toxicité du vanadium liée à son effet sur cette activité diminue. De plus, à faible salinité, le vanadium est à l'état d'ion mono ou divalent. Ces 2 formes sont des inhibiteurs des phosphatases par inhibition compétitive avec l'ion phosphate. Avec l'augmentation de la salinité les formes tétra ou pentavalentes augmentent. Ces espèces sont moins actives comme inhibiteur enzymatique,

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

car les polyvanadates ne miment pas l'ion phosphate (Ringelband, 2001). Chez les poissons, Chakraborty *et al.* (1998) montrent que lors d'une exposition de 30 jours, le vanadium agit sur le métabolisme du poisson d'eau douce *Clarias batrachus*. Dans ce cas, la croissance des poissons, l'hématocrite et le leucocrite sont affectés ainsi que la concentration en hémoglobine, en protéines, en acide lactique du foie et des muscles, et en acide pyruvique. Ces modifications sont similaires à celles observées avec d'autres métaux ou lors d'une exposition en milieu anoxique. Ces changements sont donc certainement liés à une inhibition progressive de la respiration cellulaire, passant d'un métabolisme en aérobiose à un métabolisme en anaérobiose. De plus, une revue effectuée par Aureliano et Gândara (2005) fait le point sur le mode d'action du décavanadate ($V_{10}O_{28}^{6-}$) sur différentes interactions avec des protéines, notamment sur la (Ca^{2+})-ATPase du réticulum sarcoplasmique. L'exposition aiguë au décavanadate augmente le stress oxydatif, en diminuant les enzymes anti-oxydantes (catalase, superoxyde dismutase et glutathion peroxidase) et en augmentant la peroxydation lipidique dans le tissu cardiaque de *Halobatrachus didactylus*, montrant que les mitochondries sont des cibles potentielles du vanadium. Par ailleurs, Perez-Benito (2006) argumente dans le même sens, indiquant que la toxicité du vanadate est liée (i) à la génération de radicaux hydroxyles lors de sa réduction de V^5 à V^4 et (ii) à la réduction des ions vanadates en ions vanadyle (VO^{2+}) dans les érythrocytes, et ensuite à la liaison de ces derniers avec l'hémoglobine, ce qui diminue les capacités à former des liaisons avec l'oxygène.

Le vanadium peut donc participer à des transaminations, à l'oxydation de catécholamines, du NADH, ou être en compétition avec le phosphate ou le sulfate. Il peut également affecter des réactions par l'intermédiaire de radicaux dérivés de l'oxygène. La majorité des enzymes sont inhibées par le vanadate comme les phospho-transférases et les phospho-hydrolases (Ramasarma et Crane, 1981). Au moins 3 enzymes de la membrane plasmique sont affectées par le vanadate : la (Na^+ , K^+)-ATPase est inhibée à des concentrations nanomolaires, l'adénylate cyclase et la NADH oxidase sont activées à des concentrations micro et millimolaires.

2.4.1 Organismes aquatiques

Naturellement, le vanadium ne serait accumulé que chez les tuniciers, quelques champignons, annélidés et certaines algues microscopiques (Ramasarma et Crane, 1981). Chez les tuniciers, le vanadium s'accumule contre le gradient de concentration dans les cellules sanguines. Ces organismes accumulent le vanadium à des concentrations qui peuvent excéder 3 000 mg/kg de poids sec, ce qui correspond à des concentrations 10^5 à 10^6 fois supérieures aux concentrations de l'eau de mer (Biggs et Swinehart, 1976 ; Carlson, 1977 ; OMS IPCS, 1988). Ainsi, en eau de mer la concentration en vanadium est d'environ 50 nanomoles/L (2,5 $\mu g/L$), alors que dans les cellules sanguines des tuniciers (*Ascidia nigra*) elle est d'environ 1 M (50,95 g/kg). Le métal accumulé sous la forme réduite, vanadium (III), est localisé dans des vacuoles nommées vanadocytes (Ramasarma et Crane, 1981 ; Senozan, 1974).

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Plus généralement, Miramand et Fowler (1998) étudient la concentration en vanadium dans les organismes marins et calculent des facteurs de concentration dans une chaîne trophique typique basée sur une concentration moyenne en vanadium dans l'eau de mer de 2 µg/L (OMS IPCS, 2001). Dans ce cas, le facteur de bioconcentration pour les producteurs primaires et les consommateurs primaires est compris respectivement entre 40 et 560 et entre 40 et 150. Le facteur de bioconcentration est compris entre 20 et 150 pour les consommateurs secondaires et entre 2 et 400 pour les consommateurs tertiaires (OMS IPCS, 2001). Toutefois, les essais de laboratoire semblent montrer des facteurs de bioconcentration (BCF) plus faibles. Ainsi, à la CE₅₀ (2,25 mg/L), la concentration en vanadium dans les algues (*Scenedesmus quadricauda*) ne correspond qu'à 3,33 % de la concentration dans l'eau (Fargasosa *et al.*, 1999). De plus, l'exposition de poisson chat (*Claria batrachu*), à des concentrations en vanadium de 5, 10 et 15 mg/L durant 4 et 30 jours, montre que la concentration en vanadium dans les différents organes (foie, reins, branchies et intestin) augmente avec la concentration en vanadium dans le milieu et la durée d'exposition. L'accumulation du vanadium est régulée et son excrétion est rapide (Ramasarma et Crane, 1981). De ce fait, aucun élément ne permet d'indiquer que le vanadium s'accumule ou subisse une bioamplification dans la chaîne alimentaire des organismes marins (OMS IPCS, 2001). Toutefois, il faut noter que le BCF augmente avec l'augmentation de la durée d'exposition mais diminue avec l'augmentation de la concentration. Les reins sont les organes qui accumulent le plus le vanadium et le BCF pour les reins est au maximum de 4,52 (Ray *et al.*, 1990). De même, bien que les concentrations en vanadium soient plus élevées dans les sédiments que dans la colonne d'eau, une étude de Miramand (1979) rapporte un BCF de seulement 0,02 pour *Nereis diversicolor*.

En utilisant de la nourriture marquée, des coefficients d'assimilation ont été calculés pour plusieurs organismes marins. Pour les invertébrés carnivores *Marthasterias glacialis*, *Sepia officianalis*, *Carcinus maenus*, et *Lysmata seticaudata*, les coefficients d'assimilation sont respectivement de 88 % (Miramand *et al.*, 1982), de 40 % (Miramand et Fowler, 1998), de 38 %, et de 25 % (Miramand *et al.*, 1981). Les demi-vies chez les mêmes organismes sont de 57, 7, 10, et 12 jours, respectivement. Dans ce cas, une proportion élevée du vanadium est présente dans la glande digestive (63-98,8 %). Pour une seule espèce de poisson (*Gobius minutus*) l'assimilation est de 2 à 3 %, avec une demi-vie de 3 jours (Miramand *et al.*, 1992). L'accumulation est également faible et de l'ordre de 7 %, chez un bivalve s'alimentant sur les matières en suspension (*Mytilus galloprovincialis*), avec une demi-vie de 7 jours (Miramand *et al.*, 1980). La comparaison de l'accumulation par voie trophique ou directement de l'eau montre que les invertébrés accumulent une grande partie du vanadium par la nourriture (Miramand et Fowler, 1998 ; Unsal, 1978 ; OMS IPCS, 2001).

Des études sur la bioaccumulation du vanadium chez les pinnipèdes et les cétacés de Suède (Frank *et al.*, 1992), du Pacifique Nord (Saeki *et al.*, 1999) et des eaux de l'Atlantique d'Alaska (Mackey *et al.*, 1996) montrent une corrélation des résidus avec l'âge, comparable à d'autres résidus de métaux. Le foie est l'organe où l'accumulation est la plus élevée en métal de tous les tissus analysés. Les mammifères marins d'Alaska ont les niveaux les plus élevés, s'étendant jusqu'à 1,2 µg/g de poids humide. Les auteurs suggèrent une source trophique unique, une

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

source géochimique unique ou une source anthropogénique dans l'environnement marin d'Alaska comme seule explication possible (Mackey *et al.*, 1996 ; OMS IPCS, 2001).

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

La culture de plantes en milieux hydroponiques montre que le vanadium est absorbé par les racines puis transféré aux parties aériennes et aux graines (Hopkins *et al.*, 1977). De ce fait, généralement, les concentrations en vanadium dans les plantes grandissant sur des sols naturels, sont plus importantes dans les racines que dans les parties aériennes. La concentration en vanadium dans le sol est généralement 10 fois supérieure à la concentration dans la plante (Cannon, 1963). L'absorption semble être passive (Welch, 1973). L'étude de Fang (Fang and Wu, 2004) porte sur des sites miniers revégétalisés. Des échantillons de plantes comestibles, de sols et de roche mère ont été prélevés afin d'établir une éventuelle corrélation entre les différentes concentrations mesurées.

Les teneurs mesurées ne peuvent pas conduire à des calculs de facteurs de bioconcentrations (BCF). En effet, les résultats sont fournis par site (par exemple la teneur en vanadium pour les 5 échantillons de sols prélevés sur le site Shuang'an est comprise entre 225 et 1 530 µg/g) mais la localisation des prélèvements des échantillons de plantes et des échantillons de sol n'est pas précisée et rend impossible tout rapprochement sol-plante pour le calcul de BCF. Cependant, une gamme de valeurs correspondant aux calculs réalisés avec les teneurs extrêmes mesurées dans les sols peut être proposée dans le tableau suivant.

Gamme de concentration en vanadium dans le sol (mg/kg)	Végétaux	Nombre d'échantillons concernés	Concentration en vanadium dans les végétaux (mg/kg)	BCF (poids sec) calculé à partir des données de l'étude
225 - 1 530	maïs	1	3,6	$1,6 \cdot 10^{-2}$ - $2,4 \cdot 10^{-3}$
	colza	1	13	$5,8 \cdot 10^{-2}$ - $8,5 \cdot 10^{-3}$
	haricot vert	1	1,5	$6,7 \cdot 10^{-3}$ - $9,8 \cdot 10^{-4}$
	pomme de terre	2	0,12 - 0,63	$7,8 \cdot 10^{-5}$ - $2,8 \cdot 10^{-3}$
	patate douce	1	0,19	$8,4 \cdot 10^{-4}$ - $1,2 \cdot 10^{-4}$

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (ATSDR, 1992b ; Lauwerys, 1999 ; OMS IPCS, 1988). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

L'absorption des dérivés du vanadium dépend de leur solubilité, de leur degré d'oxydation et de leur voie de pénétration.

L'inhalation de poussières et fumées de vanadium en milieu professionnel est le principal mode d'exposition des salariés et de ce fait la principale voie de pénétration. Il s'agit alors bien souvent d'une exposition au pentoxyde de vanadium. Les composés solubles, dont le pentoxyde de vanadium, sont bien adsorbés (Barceloux, 1999). L'absorption de ces derniers, par voie pulmonaire, est estimée aux environs de 25 % par l'ICRP (1960). Le vanadium étant malgré tout faiblement adsorbé au niveau pulmonaire, une partie du vanadium inhalé est éliminée des poumons par la clairance mucociliaire et peut être ensuite adsorbée au niveau gastro-intestinal (ou éliminé directement).

Par voie orale, les sels de vanadium (comme le tartrate de vanadyle-ammonium) sont peu absorbés (< 1 %) (Dimond *et al.*, 1963 ; Lauwerys, 1999 ; Roshchin *et al.*, 1980). Au niveau stomacal, la plupart des formes de vanadium sont transformées en vanadyle (VO^{+2}) (Barceloux, 1999).

La voie cutanée est une voie mineure d'absorption compte tenu de la faible solubilité du vanadium; Bien que certains sels solubles comme le métavanadate de sodium peuvent être absorbés (Barceloux, 1999).

La distribution sanguine du vanadium est rapide (demi vie de 1 h). Environ 90 % du vanadium sanguin se trouve dans le plasma fixé à la transferrine ou l'albumine (Chasteen *et al.*, 1986). Sa concentration est normalement inférieure à 1 µg/L (Ishida *et al.*, 1989).

Quelle que soit la voie d'absorption, des concentrations élevées de vanadium sont retrouvées dans les reins, le foie et les poumons (Barceloux, 1999). Le rein semble constituer le principal organe de stockage (Hansen *et al.*, 1982 ; Phillip *et al.*, 1983).

Compte tenu du faible taux d'adsorption intestinal lors de l'absorption par voie orale, le vanadium ingéré est majoritairement éliminé dans les fécès sans avoir été absorbé (Nielsen, 1988).

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

L'élimination du vanadium absorbé par voie orale est essentiellement rénale : l'élimination dans les fécès est inférieure à 10 %. Soixante pour cent de la dose adsorbée (oxytartrate vanadate de diammonium, sel très soluble) sont excrétés par voie urinaire dans les 24 heures suivant l'exposition (Curran *et al.*, 1959).

Études chez l'animal

Deux études réalisées chez le rat indiquent une absorption intestinale importante pour le vanadium. Wiegmann *et al.* (1982) retrouvent 87 % de la dose de vanadium administrée par gavage, sous forme de solution de metavanadate de sodium (Na_3VO_4) préalablement dissout dans du sérum physiologique (NaCl 0.9%) contenant 1 microCi de ^{48}V , dans les urines et fécès le jour suivant l'administration. Soixante neuf pourcent de la dose administrée sont retrouvés dans les fécès, pouvant atteindre 87 % lors d'une co-exposition avec une suspension d'hydroxyde d'aluminium. Dans une autre étude, 59 % du vanadium sont excrétés dans les fécès des rats ayant ingéré 5 ou 25 ppm V dans la nourriture (métavanadate de sodium) (Bogden *et al.*, 1982a). On estime alors l'absorption à 40 %.

L'absorption cutanée est considérée comme minoritaire. *In vitro*, Roshchin et al (1980) a montré, grâce à l'utilisation de vanadium radiomarké sous forme de solution de metavanadate de sodium (Na_3VO_4) préalablement dissout dans du sérum physiologique (NaCl 0.9%) contenant 1 microCi de ^{48}V , l'absence de pénétration cutanée.

Les tissus cibles du vanadium sont les reins, la rate, les os, les dents et le foie. Par exemple 10 à 20 % de la dose administrée se retrouve dans les os. Le vanadium passerait la barrière encéphalique (5 % de la concentration sanguine) (Al-Bayati *et al.*, 1992) et serait également présent dans les testicules (0,2 %). Des concentrations significatives sont également retrouvées dans le foie (5 %), les intestins (4 %) et les reins (Sabbioni *et al.*, 1978 ; Ramanadham *et al.*, 1991 ; Sanchez *et al.*, 1998 ; Kucera *et al.*, 1990). Il est également retrouvé chez le fœtus (absence dans le lot témoin) ce qui montrerait le passage de la barrière placentaire (Edel et Sabbioni, 1989, Paternain *et al.*, 1990).

L'excrétion de vanadium est relativement rapide lors d'une exposition par inhalation et les études réalisées chez l'animal montrent une élimination urinaire de 40 à 60 % de la dose entre 1 et 3 jours après l'absorption. La demi-vie biologique du vanadium dans les urines est de 20 à 40 heures (Barceloux, 1999).

L'élimination du vanadium suite à l'inhalation d'oxydes de vanadium est biphasique comprenant une phase initiale rapide (10 à 20 heures) puis une phase terminale longue (40 à 50 heures)(Rhoads et Sanders, 1985).

Les effets systémiques du vanadium sont probablement liés à son pouvoir réducteur (il s'oxyde facilement c'est-à-dire qu'il perd rapidement ses électrons). Le vanadium peut également inhiber la phosphorylation oxydative mais le mécanisme d'action n'est pas clair. Le vanadate agit sur les enzymes contenant des phosphates (ATP phosphohydrolases, adénylate kinase,

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

glycéraldéhyde-3-phosphate déshydrogénase, ribonucléase) à des concentrations relativement élevées (Barceloux, 1999).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Les effets d'une exposition aiguë au vanadium sont caractérisés par une période de latence dépendante de la concentration de vanadium, de la sensibilité individuelle du sujet et des propriétés spécifiques des dérivés du vanadium. Le sel de vanadium le plus soluble, le pentoxyde de vanadium, possède le mode d'action le plus rapide de tous les oxydes de vanadium. Le degré de pureté accélère également le mode d'action. Le chlorure de vanadium est le composé qui possède le mécanisme d'action le plus rapide de tous les dérivés du vanadium.

En 1968, Roshchin propose de classer les effets induits lors d'une exposition aiguë par inhalation de poussières de pentoxyde de vanadium en 3 formes : légère, modérée et sévère.

- La forme légère est caractérisée par une rhinite et une irritation de la gorge. La rhinite peut être suivie par une toux sèche, des expectorations et un état de faiblesse général. Une conjonctivite est très fréquemment rapportée. Une diarrhée peut également survenir. Ces symptômes sont réversibles 2 à 5 jours après la fin de l'exposition.
- La forme modérée comprend en plus des conjonctivites et de l'irritation du tractus respiratoire supérieur des bronchites accompagnées de dyspnée et de bronchospasme. On note de fréquents troubles du tractus gastro-intestinal comprenant des vomissements et des diarrhées. Certains individus présentent également des atteintes cutanées sous forme de rash ou d'eczéma.
- La forme sévère est caractérisée par des bronchites et des broncho-pneumonies. Les autres symptômes sont également aggravés : maux de tête, vomissements, diarrhées, palpitations, sudation et un état de faiblesse générale. Des désordres du système nerveux incluant des états neurotoxiques sévères, et des tremblements des mains et des doigts.

- ***Etudes chez les volontaires sains***

Deux études rapportent les effets chez l'homme lors d'expositions aiguës par inhalation.

Une étude a été réalisée chez 9 volontaires sains âgés de 27 à 44 ans (Zenz et Berg, 1967). Ils ont été exposés à des poussières de pentoxyde de vanadium (98 % < 5 µm) dans une chambre d'exposition. Chaque sujet a suivi un examen médical complet avant et après l'exposition. L'exposition de 2 volontaires à la concentration la plus faible (0,1 mg/m³) pendant 8 h n'induit pas de toux dans les premières heures mais une production de mucus 24 h après l'exposition ce qui témoigne d'une irritation. Une toux légère est rapportée à 48 h ; elle persiste à 72 h et

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

disparaît complètement après 4 j. Il n'y a pas de modification des tests de la fonction pulmonaire, ni de la numération sanguine. Dans cette même étude, 5 volontaires ont été exposés à des concentrations plus élevées de vanadium ($0,25 \text{ mg/m}^3$). Une toux productive, sans autre effet pulmonaire, apparaît 20 heures après la fin de l'exposition. Cette toux persiste pendant 7 à 10 jours. Il n'y a pas de modification des tests de la fonction pulmonaire, ni de la numération sanguine. Les concentrations de vanadium mesurées dans les urines sont élevées ($0,13 \text{ mg/L}$) au troisième jour mais ne sont plus détectables 7 jours après l'exposition. Dans les fèces, les niveaux de vanadium mesurés sont de 3 mg/kg mais ne sont plus détectés à 14 jours. Enfin, deux volontaires ont été exposés à la concentration de 1 mg/m^3 pendant 8 heures. Une toux sporadique est observée dès 5 h d'exposition ; elle devient fréquente après 7 heures d'exposition et persiste jusqu'à 8 jours après l'exposition. La réponse aux tests de la fonction pulmonaire n'est pas modifiée jusqu'à trois semaines après l'exposition. Aucun effet gastro-intestinal, hématologique, neurologique n'est observé.

Dans une autre étude, Pazhynich (1967) a étudié les effets irritants d'un aérosol de pentoxyde de vanadium chez 11 volontaires. Chez l'ensemble des volontaires sont décrits des chatouillements et des démangeaisons et une sensation de sécheresse de la langue, de la face postérieure du larynx et du pharynx, des picotements du nez et du pharynx à la concentration de $0,4 \text{ mg/m}^3$. Il s'agit de symptômes tout à fait tolérables. Une concentration de $0,16 \text{ mg/m}^3$ induit des signes d'irritation modérée chez 5 des volontaires et à la concentration de $0,08 \text{ mg/m}^3$ les effets ne sont ressentis par aucun des volontaires. Ce qui a permis de conclure que la concentration moyenne seuil de perception était de $0,27 \text{ mg/m}^3$ et qu'une concentration de $0,16 \text{ mg/m}^3$ n'était pas perceptible par l'homme.

- **Exposition des travailleurs**

Dans les études menées chez l'homme exposé professionnellement l'inhalation est la seule voie retenue car elle correspond à la principale voie d'absorption.

Zenz *et al.* (1962) ont suivi 18 travailleurs exposés à des poussières de pentoxyde de vanadium (diamètre des particules $< 5 \mu\text{m}$) à des concentrations supérieures à $0,5 \text{ mg/m}^3$ (mesures réalisées sur une période de 24 h) au cours d'opérations de bouletage. Trois des sujets les plus exposés développent des symptômes, incluant une inflammation de la gorge et une toux sèche. L'examen de chacun des sujets montre une inflammation de la gorge et une toux persistante mais pas de syndrome asthmatique ni de râles. Ces 3 sujets présentaient également une conjonctivite légère. Une ré-exposition des sujets, après 3 jours sans exposition, montre un retour des symptômes entre 0,5 à 4 h avec une intensité supérieure malgré l'utilisation de matériel de protection individuelle. Au bout de 2 semaines d'exposition les 18 travailleurs présentent des symptômes plus ou moins marqués comprenant naso-pharyngite, toux sèche persistante et asthme.

Une altération de la fonction pulmonaire (diminution du volume expiratoire maximal par seconde (FEV_1)) est mesurée au cours de la période de travail de 4 semaines dans le cadre d'une

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

étude prospective sur un groupe de 26 chaudronniers (Hauser *et al.*, 1995). Les expositions au vanadium sont comprises entre 0,0016 et 0,032 mg/m³. Aucune conclusion ne peut être tirée de cette étude compte tenu de la faiblesse des effets mesurés et de l'existence d'expositions croisées.

Chez certains travailleurs, on note une légère coloration noirâtre de la langue par déposition directe de vanadium. Il n'y a pas d'augmentation des dermatites chez les travailleurs exposés par rapport aux témoins (Vintinner *et al.*, 1955). En revanche, certains présentent des rougeurs cutanées (Orris *et al.*, 1983).

Des atteintes rénales, mises en évidence par une grave dystrophie de l'épithélium des tubes contournés et une modification de l'excrétion tubulaire, surviennent immédiatement après l'exposition à des doses faibles de vanadium (intoxication aiguë ou chronique). Ces altérations ne sont pas réversibles même en cas d'expositions discontinues (Korkhov, 1965).

Études chez l'animal

La seule étude réalisée en vue de la détermination de la CL₅₀ a été réalisée sur un lot de 4 lapins. Deux d'entre eux ont trouvé la mort lors de l'exposition par inhalation à une concentration de 114 mg V/m³ (pentoxyde de vanadium) (Sjoberg, 1950).

Chez le rat, une CL₆₇ de 1 440 mg/m³ pour 1 heure d'exposition au pentoxyde de vanadium a été déterminée (OMS, 2001).

Knecht *et al.* (1985) ont étudié la réponse pulmonaire lors de l'inhalation de poussières de pentoxyde de vanadium et d'aérosols de vanadate de sodium dans un groupe de 16 singes *cynomolgus*. Les animaux ont été exposés au vanadate de sodium pendant 1 minute avec des intervalles de 30 minutes (0, 19 et 39 mg V/m³). Deux semaines plus tard, les animaux ont été exposés (corps entier) à 0,5 puis 5,0 mg de poussières de pentoxyde de vanadium/m³ (0,28 - 2,8 mg V/m³; taille des particules 0,59 - 0,61 µm) pendant 6 h avec une semaine d'intervalle entre les deux expositions. La fonction pulmonaire a été étudiée avant chaque exposition et immédiatement après l'exposition au vanadate de sodium et 18-21 h après l'exposition au pentoxyde de vanadium. Une altération légère de la fonction pulmonaire, correspondant à une augmentation de la résistance pulmonaire 24 heures après l'exposition, est mesurée après 6 heures d'exposition à 5,0 mg de poussières de pentoxyde de vanadium/m³ mais non après 0,5 mg/m³. L'analyse du lavage bronchoalvéolaire révèle une augmentation statistiquement significative du nombre de leucocytes et une diminution des mastocytes pour une exposition à 5,0 mg/m³. Le nombre de macrophages et de lymphocytes demeure inchangé.

Plusieurs auteurs proposent des valeurs de DL₅₀ par voie orale chez différentes espèces; l'ensemble des valeurs est regroupé dans le tableau ci-dessous. Il ne semble pas exister de différence de sensibilité marquée entre les espèces, même si le rat apparaît moins sensible que la souris vis à vis du trichlorure de vanadium. Le seul composé tétravalent étudié (sulfate de vanadyle pentahydraté) apparaît moins toxique que les composés pentavalent et trivalent.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Valence du vanadium	Dérivés	DL ₅₀ (mg/kg pc)	Espèces (et sexe)	Auteurs
pentavalent	pentoxyde de vanadium	86 - 137	rat	Yao <i>et al.</i> , 1968b
	pentoxyde de vanadium	10	rat	MAK, 1992
	pentoxyde de vanadium	23	souris	MAK, 1992
	pentoxyde de vanadium	64 - 17	souris	Yao <i>et al.</i> , 1986b
	pentoxyde de vanadium	64	lapin	Yao <i>et al.</i> , 1986b
	métavanadate de sodium	98	rat (mâle)	Llobet et Domingo, 1984
	métavanadate de sodium	75	souris	Llobet et Domingo, 1984
	métavanadate d'ammonium	18 - 160	rat	MAK, 1992
tétravalent	sulfate de vanadyle pentahydraté	448	rat (mâle)	Llobet et Domingo, 1984
	sulfate de vanadyle pentahydraté	467	souris	Llobet et Domingo, 1984
	sulfate de vanadyle pentahydraté	450	souris	Paternain <i>et al.</i> , 1990
trivalent	trichlorure de vanadium	350	rat	MAK, 1992
	trichlorure de vanadium	23	souris	MAK, 1992
	trioxyde de vanadium	130	souris	MAK, 1992

Les effets rapportés lors de l'exposition de rats au métavanadate de sodium par gavage sont une diminution de l'activité locomotrice, une paralysie des pattes postérieures et une diminution de la sensibilité à la douleur. Aux doses les plus élevées (non précisées) une diarrhée intense, des difficultés respiratoires, une tachycardie et une ataxie sont rapportées. Ces effets disparaissent dans les 48 heures suivant la fin de l'exposition (Llobet et Domingo, 1984).

A notre connaissance, il n'existe pas de DL₅₀ par voie cutanée.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets généraux (non cancérigène - non reprotoxique)

Études chez l'homme

Le vanadium est essentiellement un irritant pulmonaire et oculaire.

• *Études chez les volontaires sains*

Les études développées chez le volontaire sain correspondent à des expositions par voie orale.

- Dérivés pentavalents du vanadium

Cinq étudiants en médecine de sexe masculin ont reçu une dose de 100 ou 125 mg d'oxytartratovanadate de diammonium /j (environ 1,7 mg/kg de pc/j, pc : 70 kg) pendant 6 semaines (Curran *et al.*, 1959). Aucun signe de toxicité n'a été révélé : pas de modification de la numération sanguine ni des plaquettes, ni des examens urinaires, ni de l'urémie, ni de la glycémie, ni du cholestérol, des phosphatases alcalines, des transaminases ou de la bilirubine sérique.

- Dérivés tétravalents du vanadium

Le sulfate de vanadyle serait utilisé par certains athlètes pour améliorer leur performance en diminuant les niveaux sanguins de cholestérol. Une étude en double aveugle a été pratiquée par Fawcett *et al.*, (1996; 1997) sur des individus (11 hommes et 4 femmes) exposés au sulfate de vanadyle (0,5 mg/kg pc /j) par voie orale pendant 12 semaines. Un groupe témoin de 12 hommes et 4 femmes a reçu des capsules de placebo. A la fin de l'étude, aucune différence significative entre les groupes témoin et exposé concernant le poids corporel, la pression sanguine, les indices hématologiques, la viscosité sanguine et les paramètres biochimiques sanguins n'a été constatée.

Dans une autre étude, réalisée par Sommerville et Davies (1962) , un groupe de 12 volontaires a reçu 75 mg de vanodotartrate de diammonium/j (25mg x 3) pendant 2 semaines suivi par une administration de 125 mg/j au cours des 5,5 mois suivants (OMS IPCS, 1988). Deux sujets ont été exclus de l'étude suite à des effets gastro-intestinaux. La cholestérolémie n'est pas modifiée. Cinq patients présentent des douleurs abdominales persistantes, une anorexie, des nausées et une perte de poids. Ces effets sont diminués lors de la réduction des doses administrées ou lors de l'arrêt du traitement. 5 hommes ont une langue colorée en noir et un autre une pharyngite avec une ulcération de la langue.

Enfin, des volontaires (70 kg) ont ingéré des capsules de tartrate de vanadyle ammonium (0,47 à 1,3 mg V/kg) pendant 45 à 68 jours (Dimond *et al.*, 1963). Dans cette étude, aucun groupe témoin (excipient ou principe actif) n'a été mis en œuvre ce qui rend difficile l'interprétation des résultats. Les effets observés sont des crampes intestinales, des diarrhées. Aucune

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

altération hématologique (numération formule sanguine), hépatique (niveau sérique de glutamique oxaloacétique transférase, cholestérol, triglycérides ou phospholipides) et rénale (présence d'albumine, d'hémoglobine ou d'éléments formés dans les urines, urée sanguine) n'est observée.

Exposition des travailleurs

Dutton (1911) a décrit pour la première fois les effets d'une exposition professionnelle au minerai de vanadium. Les employés exposés présentent une toux sèche, paroxystique avec hémoptysie et une irritation des yeux, du nez et de la gorge. Une élévation initiale des niveaux d'hémoglobine et du nombre d'érythrocytes est suivie d'une diminution des deux paramètres pouvant même entraîner une anémie. Malheureusement cette étude est biaisée par de nombreux cas de tuberculose au sein de la population exposée.

Les symptômes les plus fréquemment rapportés chez les travailleurs exposés chroniquement aux poussières de vanadium sont des irritations pulmonaires et oculaires modérées (Symanski, 1939 ; Levy *et al.*, 1984 ; Lewis, 1959 ; Matantseva, 1960 ; Sjoberg, 1950 ; Thomas et Stiebris, 1956 ; Vintinner *et al.*, 1955). Lors d'expositions longues (plusieurs années), une bronchite chronique peut être observée (Barceloux, 1999 ; Eisler *et al.*, 1968 ; Kiviluoto, 1980 ; 1964 ; Sjoeborg, 1956 ; Vintinner *et al.*, 1955).

Lewis (1959) a suivi 24 travailleurs, issus de deux sites différents, exposés au pentoxyde de vanadium pendant 6 mois. Ces travailleurs ont été comparés à un groupe de 45 sujets témoins issus des mêmes sites. Les niveaux d'exposition au pentoxyde de vanadium étaient compris entre 0,2 et 0,92 mg/m³ (0,11 et 0,52 mg V/m³, la durée d'exposition n'est pas précisée). Dans les groupes exposés, 62,5 % se plaignent d'irritation des yeux, du nez et de la gorge (6,6 % chez les témoins), 83,4 % présentent une toux (33,3 % chez les témoins), 41,5 % ont des expectorations (13,3 % chez les témoins) et 16,6 % présentent de l'asthme (0 % chez les témoins).

Dans une autre étude réalisée en république tchèque, un groupe de 69 travailleurs a été exposé pour des périodes comprises entre 0,5 et 33 ans (durée moyenne d'exposition de 9,2 ans) dans une manufacture de pentoxyde de vanadium à partir de scories riches en vanadium (Kucera *et al.*, 1994). La concentration en vanadium dans l'air ambiant aux postes de travail était de 0,016 à 4,8 mg/m³. Par comparaison, un groupe de 33 adultes non exposés au vanadium a été étudié. Les auteurs considèrent qu'il n'y a pas d'altération induite par l'exposition au vanadium ; cependant, les investigations sur lesquelles sont basées ses conclusions ne sont pas très claires.

Une autre étude, clinique et radiologique, a été réalisée par Huang *et al.* (1989) sur 76 salariés travaillant avec du ferrovanadium dans une industrie pendant 2 et 28 ans. Dans le groupe exposé, sur les 71 sujets examinés, 89 % présentent une toux (10 % chez les contrôles), 53 % des expectorations (15 % chez les contrôles), 38 % un souffle court (0 % chez les témoins), 44 % des difficultés respiratoires ou un râle sibilant (0 % chez les témoins). Chez 66 des individus

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

exposés 23 % présentent une diminution ou une perte olfactive (5 % chez les témoins), 80 % une congestion nasale (13 % chez les témoins), 9 % une érosion ou une ulcération du septum nasal (0 % chez les témoins) et 1 sujet une perforation du septum nasal (0 chez les témoins). Les radiographies pulmonaires de l'ensemble des 76 sujets exposés montrent une augmentation de 68 % « contorted bronchovascular shadowing » (23 % chez les témoins). Les résultats de cette étude restent difficiles à interpréter en raison de co-expositions probables. Ainsi l'exposition au chrome hexavalent serait très certainement à l'origine des perforations du septum nasal.

Kiviluoto *et al.* (1979a, b, 1980, 1981a, c) et Kiviluoto (1980) ont rapporté les résultats d'une étude transversale sur 63 salariés de sexe masculin exposés professionnellement à des poussières contenant du vanadium. Un groupe de même âge et mêmes habitudes tabagiques issus des mines de magnétite a servi de témoin. Les salariés ont été exposés au vanadium pendant environ 11 ans à des concentrations comprises entre 0,1 et 3,9 mg/m³ (fraction inhalable < 5 µm est de 20 %). Une augmentation des neutrophiles de la muqueuse nasale est la seule altération mise en évidence. Les symptômes sont réversibles dans les jours ou les semaines suivant la fin de l'exposition.

Quarante cinq salariés exposés à des poussières riches en vanadium ont été suivis par Roshchin (1963b)(OMS IPCS, 1988). Les concentrations de poussières mesurées pendant les différentes expositions sont comprises entre 5 et 150 mg/m³. Des rhinites, bronchites et pneumopathies sont rapportées chez 11 sujets, exposés chroniquement. Une bronchite chronique est diagnostiquée chez les salariés exposés plus de 5 ans. L'examen radiologique des poumons montre des anomalies chez 24/45 sujets avec une exposition d'une durée supérieure à 10 ans. Chez 11 sujets, une pneumoconiose de stade I-II est diagnostiquée. Les pneumoconioses sont accompagnées d'anomalies cardiovasculaires et du système nerveux, d'altérations biochimiques et d'une tendance à l'anémie et à la leucopénie, ainsi que de modifications hépatiques.

Dans une autre étude, Roshchin (1964) décrit des effets chroniques lors de l'exposition professionnelle de 193 individus à des aérosols de pentoxyde de vanadium. La population étudiée est constituée d'un groupe de 127 salariés de la métallurgie du vanadium et de 66 chaudronniers. La durée d'exposition est supérieure à 10 ans pour 66 % des salariés, comprise entre 5 et 10 ans pour 30 % d'entre eux et inférieure à 5 ans pour les autres. Les niveaux d'exposition ne sont pas mentionnés. Des irritations du nez et de la gorge sont rapportées chez tous les individus. La principale pathologie pulmonaire est une bronchite chronique diagnostiquée dans 40 % des cas. Mais on note également 13 % de fibroses pulmonaires.

Eisler *et al.* (1968) ont étudié une population de 48 employés de la métallurgie exposés professionnellement au vanadium pour une période de 17,6 ± 9 ans. Une bronchite chronique est diagnostiquée chez 90 % des sujets et 50 % présentent de sévères bronchites obstructives.

Certains auteurs ont observé des cas d'asthme lors d'expositions professionnelles. Ainsi, 4 cas sont rapportés chez des salariés exposés à des poussières de vanadium dans une raffinerie de pentoxyde de vanadium (Musk et Tees, 1982). L'un d'entre eux présente une réponse positive aux tests de sensibilité cutanée aux allergènes environnementaux. Dans une autre étude, un

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

lien entre les salariés exposés au vanadium et la survenue d'asthme et d'hyper-réactivité bronchique a été mis en évidence par Irsigler *et al.*, (1999). Cependant, la population présentant ces effets est très faible et de nombreuses données concernant les expositions ne sont pas rapportées, ce qui ne permet pas d'émettre de conclusion claire.

Chez les travailleurs exposés de manière chronique aux poussières de vanadium, aucun effet cardiovasculaire ou hématologique n'est rapporté (Kiviluoto *et al.*, 1981a ; Sjoberg, 1950 ; Vintinner *et al.*, 1955). Des travailleurs exposés de manière chronique aux poussières de vanadium (0,01 à 0,5 mg/m³) ne présentent pas d'altération des enzymes sériques phosphatase alcaline, alanine amino-transférase, aspartate aminotransférase et lactate déshydrogénase qui sont des indicateurs d'altération hépatique (Kiviluoto *et al.*, 1981a). Ils ne présentent pas non plus d'altérations des enzymes témoins de l'activité rénale (Kiviluoto *et al.*, 1981b). D'autres études ont également démontré l'absence d'atteinte rénale lors d'exposition chronique (Sjoeborg, 1950 ; Vintinner *et al.*, 1955).

Certains auteurs considèrent qu'une coloration noirâtre de la langue serait le signe caractéristique de l'exposition au vanadium (Lauwerys, 1999).

Des colorations noirâtres de la langue et des irritations des voies respiratoires supérieures sont rapportées chez un groupe de 10 opérateurs de maintenance des chaudières (Todaro *et al.*, 1991). Les niveaux de vanadium urinaire ont été mesurés mais pas les niveaux dans l'air ambiant. Les co-expositions éventuelles ne sont pas précisées.

Dans une autre étude, un salarié est exposé au pentoxyde de vanadium à des concentrations supérieures à 0,1 mg/m³ (30 min/j pendant environ 4 ans) présente une coloration noirâtre de la langue caractéristique de l'exposition au vanadium (Kawai *et al.*, 1989). Ces effets ne sont pas retrouvés chez deux autres salariés travaillant couramment avec du pentoxyde de vanadium à des niveaux d'exposition plus faibles.

Études chez l'animal

- Dérivés pentavalents du vanadium

Inhalation :

Les principaux effets observés lors d'une exposition par inhalation aux dérivés pentavalents du vanadium sont des effets locaux pulmonaires liés au pouvoir irritant du vanadium.

Des rats F344 (10 animaux /sexe/groupe) et des souris B6C3F1 (10 animaux /sexe/groupe) ont été exposés par inhalation à un aérosol de particules de pentoxyde de vanadium aux concentrations de 0 - 1 - 2 - 4 - 8 - 16 mg/m³ 6 h/j pendant 90 jours (NTP, 2002).

Chez les rats, on observe une augmentation de la mortalité à la concentration la plus élevée (7/10 mâles et 3/10 femelles). Les effets sont une diminution du poids corporel dès 4 mg/m³

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

chez les mâles (40 % par rapport au lot témoin) et 16 mg/m³ chez les femelles (70 % par rapport au lot témoin). Des altérations de la fonction respiratoire, une modification de la posture et une léthargie sont rapportées à la concentration la plus élevée. Une augmentation du poids corporel (absolu et relatif) est mesurée chez les mâles et les femelles dès 4 mg/m³ (245 % et 217 % par rapport au lot témoin respectivement). Une augmentation de l'incidence des modifications pathologiques du nez et des poumons correspondant à une hyperplasie et à une fibrose est rapportée dès 2 mg/m³ et est retrouvée chez l'ensemble des animaux à partir de 4 mg/m³.

Chez les souris, un mâle meurt au cours de l'exposition à la concentration de 16 mg/m³. Les signes cliniques correspondant à une diminution du poids corporel sont rapportés dès 8 et 4 mg/m³ respectivement chez les mâles et les femelles. Il y a une augmentation (relative et absolue) du poids des poumons chez les mâles et les femelles dès 4 mg/m³ correspondant à 182 et 202 % du lot témoin respectivement. Enfin, une inflammation et une hyperplasie épithéliale sont observées dès 8 mg/m³.

Dans une autre étude, le lapin exposé par inhalation, 1 heure par jour pendant 8 mois, au pentoxyde de vanadium présente une gêne respiratoire, des conjonctivites, une dégénérescence des lipides hépatiques et rénaux mais ne présente pas d'anomalie à l'analyse histopathologique cardiovasculaire, de la moelle osseuse, de la rate et du cerveau (Sjoeberg, 1950). Dans la même étude, les animaux exposés aux concentrations les plus élevées (200 mg/m³) présentent des anomalies légères observées lors de l'analyse histo-pathologique du système gastro-intestinal.

Voie orale

Par voie orale, les dérivés pentavalents du vanadium sont faiblement toxiques. Les principaux effets rapportés sont cardiovasculaires, rénaux, hématologiques, intestinaux et immunitaires de très faible intensité.

Plusieurs études rapportent des **effets cardiovasculaires** correspondant essentiellement à une tachycardie et une hypertension.

Un groupe de 10 rats a reçu pendant 7 mois des doses de 100 µg/mL de vanadium (métavanadate de sodium) dans l'eau distillée (Carmignani *et al.*, 1991). Un groupe témoin n'a reçu que de l'eau distillée. La fréquence cardiaque et les pressions systolique et diastolique sont significativement augmentées chez les animaux traités par rapport aux témoins.

Dans une autre étude, des groupes de 6 rats mâles ont été exposés à des doses de 0, 10 et 40 µg/mL de métavanadate de sodium (correspondant à 0 - 0,6 - 2,4 mg/kg pc/j dans 20 mL d'eau par jour et 350 g pc) dans l'eau de boisson pendant 210 jours (Boscolo *et al.*, 1994). Dans une deuxième série d'expériences, des groupes de 6 rats mâles ont reçu des doses de 0 ou 1 µg de métavanadate de sodium/mL (environ 0,06 mg/kg pc/j) dans l'eau de boisson pendant 180 jours. A la fin de la période d'exposition, tous les animaux exposés présentent une

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

augmentation des pressions systolique et diastolique. Aucun effet lié à la dose n'est retrouvé au niveau cardiovasculaire. Les analyses histo-pathologiques ne montrent pas de modification au niveau du cerveau, du foie, des reins, des poumons, du cœur et des vaisseaux sanguins. Une augmentation des activités de la kininase I et II (enzyme de conversion de l'angiotensine et inhibiteur de bradykinine) urinaire est mesurée chez les rats à la dose de 40 µg/mL. On n'observe pas d'altération de l'excrétion de la créatinine, de l'azote total, des protéines et du sodium. En revanche, l'élimination urinaire diminue lorsque la dose augmente et le calcium urinaire est diminué uniquement pour la dose de 10 µg/mL.

Des rats nourris pendant 2 mois avec du vanadate d'ammonium (15 mg V/kg) montrent une augmentation de la pression du ventricule droit et une hypertension pulmonaire, mais pas d'altération de la circulation systémique (Susic et Kentera, 1986). Une autre étude a montré que des animaux (espèce non précisée dans l'ATSDR) nourris avec de l'orthovanadate de sodium pendant 6 mois ne présentent pas de modification de la fréquence cardiaque ni de la pression artérielle mais une vasoconstriction (Susic et Kentera, 1988).

Des rats ayant reçu du métavanadate de sodium (0, 5, 10 ou 50 ppm) dans l'eau de boisson pendant 3 mois présentent des infiltrations de mononucléaires essentiellement au niveau périvasculaire dans les poumons, une hypertrophie et une hyperplasie splénique (Domingo *et al.*, 1985). Une **altération rénale légère**, correspondant à une augmentation de l'urémie et une altération histologique, est rapportée lors de l'exposition à des doses supérieures de 10 % à la DL₅₀. Selon les auteurs, une relation dose-effet semble probable mais l'absence de données quantitatives d'un point de vue histopathologique ne permet pas de l'affirmer. Aucune modification des niveaux enzymatiques, bilirubine ou cholestérol sanguin (témoins d'une altération hépatique) n'est observée. La présence de vanadium n'est pas détectée dans les organes des rats exposés à la dose de 5 ppm mais est mesurée dans les reins et la rate des rats exposés à 10 ppm et dans tous les organes des rats exposés à la dose de 50 ppm.

Différentes **altérations biochimiques** sont rapportées. Novakova *et al.* (1981) ont administré des doses de pentoxyde de vanadium et de cholestérol quotidiennement à des lapins pendant 4 mois. Chez les animaux uniquement exposés au vanadium (0,5 mg/kg pc) une hypercholestérolémie est observée. Dans une autre étude, des rats (nombre non précisé) ont été exposés au pentoxyde de vanadium dans leur nourriture à des doses de 10 ou 100 ppm de vanadium (17,9 ou 179 ppm de pentoxyde de vanadium) pendant 2 ans et demi (Stokinger, 1953). Les résultats de cette étude non publiée ont été résumés par Stokinger *et al.* (1981). Les critères utilisés pour identifier la toxicité du vanadium sont la croissance corporelle, la survie et la cystine des cheveux. La seule altération mesurée est la diminution de la cystine totale des poils. A partir de cette étude un NOAEL de 17,89 ppm est déterminé.

Des rats exposés au vanadium par introduction de métavanadate de sodium dans la nourriture pendant 100 jours présentent, pour une exposition à la dose la plus élevée (50 ppm), **des diarrhées** tout au long de l'exposition (Franke et Moxon, 1937). Lors d'une exposition de 100 jours, l'hémoglobinémie n'est pas modifiée.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Très peu d'étude ont évalué les effets du vanadium sur la **fonction immunitaire**. Dans ce cadre, des groupes de 10 rats mâles Wistar ont reçu du pentoxyde de vanadium dans l'eau de boisson pendant 6 mois aux concentrations de 0, 1 ou 100 mg V/L (Mravcova *et al.*, 1993). De même, des souris ICR 10 mâles et 10 femelles ont reçu des doses de pentoxyde de vanadium de 0 ou 6 mg de pentoxyde de vanadium/kg pc administrées par gavage à raison de 5 j/sem pendant 6 semaines. Une splénomégalie est observée chez le rat exposé à la dose de 100 mg/L et chez la souris. Chez cette dernière, celle-ci est associée à une diminution de la cellularité. Il n'y a pas de modification du poids du thymus. Le nombre de leucocytes est augmenté de manière statistiquement significative chez les rats et les souris. On observe dans les deux espèces une diminution de la phagocytose ; cette diminution est dose-dépendante chez le rat. Les souris exposées présentent une intense réponse aux mitogènes (substances stimulantes de la division et la prolifération des leucocytes) et une forte stimulation des cellules B lors des tests de plages (ou plaques) de lyse (« plaque-forming cells assay »). L'activation des cellules T et B et l'amplitude de la réponse à la concanavale A indiquent une hypersensibilité au vanadium. Enfin, des souris exposées au vanadium dans l'eau de boisson pendant 1 à 3 mois présentent une relation dose-effet avec une diminution non statistiquement significative des cellules de la rate formant des anticorps lors de l'introduction d'érythrocytes de mouton (Sharma *et al.*, 1981). Par ailleurs, l'étude de Domingo *et al.* (1985) décrite ci-dessus rapporte une hypertrophie et une hyperplasie splénique.

A notre connaissance, il n'existe pas de donnée disponible lors d'exposition par voie cutanée.

- Dérivés trivalents du vanadium

Les effets d'une exposition chronique, lors d'une exposition par inhalation au vanadium trivalent (V_2O_3) ou par voie orale de trichlorure de vanadium (VCl_3), consistent en des changements hématologiques survenant entre la fin du deuxième et du troisième mois d'exposition. Ces changements sont caractérisés par une diminution de l'albumine, une augmentation des globulines (essentiellement les gamma-globulines), une augmentation des concentrations sériques des acides aminés cystine, arginine et histidine.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Effets généraux

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Dérivés du vanadium	Inhalation	25 %	ND	Poumons Yeux	
	Ingestion	< 1 %	40-87 %	Cardiovasculaire	Reins Système immunitaire
	Cutané	ND*	ND*		

*ND : non déterminé.

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union européenne

Le pentoxyde de vanadium n'a pas été classé cancérigène par l'Union européenne (JOCE, 1998).

Nota : les documents dont nous disposons aujourd'hui laissent supposer qu'une révision de cette classification devrait avoir lieu du fait des résultats des récentes études de cancérogenèse (John H. Duffus, 2006).

CIRC - IARC

Le pentoxyde de vanadium est classé en Groupe 2B : l'agent pourrait être cancérigène pour l'homme (2003).

US EPA (IRIS)

En 1985, le NTP prévoit la réalisation d'essais qui permettront de classer ou non le pentoxyde de vanadium (US EPA IRIS, 1988).

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

- Études principales

Études chez l'homme

Chez 49 salariés exposés professionnellement au pentoxyde de vanadium, une analyse des altérations de l'ADN a été effectuée sur les leucocytes sanguins ou les lymphocytes (Ivancsits *et al.*, 2002). Les concentrations sériques de vanadium mesurées sont comprises entre 2,18 et 46,3 µg/L. Aucune altération de l'ADN n'a été détectée par le test des comètes. Cette étude ne révèle pas non plus de stress oxydatif mesuré à l'aide de l'8-hydroxy-2'déoxyguanosine utilisée comme marqueur.

Études chez l'animal

- Dérivés pentavalents du vanadium :

Une étude d'inhalation a montré une augmentation de l'incidence des cancers broncho-alvéolaires chez les souris mâles et femelles et chez les rats mâles (IARC, 2003).

Les études ont été réalisées chez les rats F344 et les souris B6C3F1 des deux sexes (NTP, 2002 ; Ress *et al.*, 2003).

Les rats (50 animaux par sexe et par lot) ont été exposés (corps entier) au pentoxyde de vanadium (diamètre aérodynamique des particules : 1,2 µm) aux concentrations de 0 - 0,5 - 1 et 2 mg/m³, 6 h/j 5 j/sem pendant 2 ans. Il n'y a pas de signe de toxicité important ni d'augmentation de la mortalité. L'altération majeure est une modification histo-pathologique du tractus respiratoire des deux sexes correspondant à une irritation et une inflammation. Une inflammation mineure à modérée et une fibrose interstitielle sont rapportées chez les mâles exposés à au moins 1 mg/m³ et chez les femelles à 2 mg/m³. Une hyperplasie alvéolaire et bronchiolaire est observée chez les mâles dès 0,5 mg/m³ et chez les femelles dès 1 mg/m³. Une métaplasie squameuse de l'épithélium alvéolaire est observée chez les mâles et les femelles.

Il y a une légère augmentation des adénomes pulmonaires (alvéolaire et bronchique) (8, 16, 10 et 12 %), des carcinomes (0, 6, 2 et 6 %) et de l'ensemble des adénomes et des carcinomes chez les mâles (8, 20, 12,5 et 18 %) aux concentrations de 0 - 0,5 - 1 - 2 mg/m³ respectivement. Il y a des tumeurs pulmonaires sporadiques chez les femelles, mais aucune relation dose-effet n'a pu être établie.

Les souris (50 animaux par sexe et par lot) ont été exposées (corps entier) aux concentrations de pentoxyde de vanadium (diamètre aérodynamique des particules : 1,2 µm) de 0, 1, 2 et 4 mg/m³, 6 h/j 5 j/sem pendant 2 ans. Une diminution statistiquement significative du poids corporel est mesurée dans les deux sexes ; cet effet est particulièrement marqué (70 % par rapport au lot témoin en fin de l'étude) chez les femelles exposées à la concentration la plus élevée. Les observations cliniques correspondant à des difficultés respiratoires sont observées aux deux concentrations les plus élevées. L'altération majeure est une modification

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

histopathologique du tractus respiratoire des deux sexes correspondant à une irritation et une inflammation. Une inflammation est observée chez tous les animaux exposés et une fibrose interstitielle est rapportée chez les animaux exposés aux deux concentrations les plus élevées. Une atrophie de l'épithélium olfactif chez toutes les souris exposées et une inflammation nasale pour une exposition aux deux concentrations les plus élevées sont rapportées. Une hyperplasie alvéolaire et bronchiolaire est observée à toutes les concentrations chez les animaux des deux sexes. Une augmentation statistiquement significative des adénomes pulmonaires (26, 32, 52 et 30 % chez les mâles et 2, 34, 46 et 38 % chez les femelles aux concentrations de 0, 1, 2 et 4 mg/m³ respectivement), des carcinomes (24, 58, 60 et 70 % chez les mâles et 0, 46, 36 et 44 % chez les femelles aux concentrations de 0, 1, 2 et 4 mg/m³ respectivement) et une combinaison des adénomes et des carcinomes (44, 84, 86 et 86 % chez les mâles et 2, 64, 70 et 64 % chez les femelles aux concentrations de 0, 1, 2 et 4 mg/m³ respectivement).

- Dérivés tétravalents du vanadium :

Dans une étude relative au diabète, des groupes de 8 à 23 rats Wistar ont reçu approximativement 0, 34, 54 ou 90 mg de sulfate de vanadyle/kg pc par jour dans l'eau de boisson pendant 52 semaines (Dai et Mc Neill, 1994 ; Dai *et al.*, 1994a,b). Les investigations ont inclus notamment une biochimie sanguine, une numération formule sanguine, une mesure de la pression sanguine et de la tension artérielle, un examen ophtalmologique, la mesure du poids des organes et une analyse histo-pathologique. Le seul effet rapporté est une réduction de la prise de poids.

Par ailleurs, chez des souris exposées au sulfate de vanadium dans l'eau de boisson (dose de 5 µg/L) pendant la vie entière, on n'observe pas d'augmentation de l'incidence des tumeurs par comparaison avec le lot témoin non exposé (Kanisawa et Schroeder, 1967 ; Schroeder *et al.*, 1970 ; Schroeder et Mitchener, 1975).

Caractère génotoxique :

Le pentoxyde de vanadium est classé en catégorie 3 : substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets mutagènes (JOCE, 1998).

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Classification par l'Union européenne : non classé (JOCE, 1998).

Études chez l'homme

A notre connaissance, nous ne disposons pas de donnée chez l'homme.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Études chez l'animal

Etudes de fertilité

- Dérivés pentavalents du vanadium :

Le gavage de rats mâles et femelles avec du vanadate de sodium avant l'accouplement, pendant la gestation et la lactation n'affecte pas la fertilité, la reproduction et la parturition (Domingo *et al.*, 1986).

Dans une autre étude, des groupes de 24 souris mâles ont reçu du métavanadate de sodium dans l'eau de boisson pendant 64 jours aux concentrations de 0, 20, 40, 60 ou 80 mg/kg pc/j (Llobet *et al.*, 1993). A la fin de la période d'exposition, chaque groupe a été divisé en deux sous-groupes de 8 animaux pour l'accouplement, et de 16 animaux pour l'analyse pathologique et l'examen spermatique. Dans l'étude de fertilité, chaque mâle a été accouplé à une femelle non exposée pendant 4 jours. Les femelles ont été sacrifiées 10 jours après la fin de la période d'accouplement et leur contenu utérin a été analysé.

Une diminution de 13 % du poids corporel est observée en fin de période d'exposition chez les mâles ayant reçu la plus forte dose. Une diminution du nombre relatif de femelles en gestation a été observée dans certains groupes, avec une relation dose-effet (NOAEL 40 mg/kg pc/j). Aucune information n'est donnée concernant le comportement lors de l'accouplement. Il n'y a pas non plus d'altération du nombre d'implantations, de résorption et de fœtus vivants ou morts. Chez les mâles, il n'y a pas d'altération du poids des testicules, en revanche, une diminution (88 % par rapport au lot témoin) du poids absolu de l'épididyme chez les animaux exposés à 80 mg/kg pc mais sans diminution du poids relatif (du fait de la diminution du poids corporel chez ce groupe) est rapportée. Une diminution significative de 30 % du nombre de spermatozoïdes est mesurée chez le groupe exposé à la dose la plus forte et une diminution du nombre de spermatozoïdes est rapportée aux doses de 60 et 80 mg/kg pc mais la relation dose-effet n'est pas claire (99 %, 104 %, 56 %, et 69 % de la valeur du groupe témoin pour les groupes exposés aux doses de 20, 40, 60 et 80 mg/kg pc respectivement). On n'observe pas de différence entre les groupes quant à la mobilité spermatique ou la présence d'anomalies structurales.

Etude du développement

- Dérivés pentavalents du vanadium :

Des groupes de 18 à 21 rats Wistar femelles en gestation ont reçu 0, 1, 3, 9 ou 18 mg de pentoxyde de vanadium /kg pc/j par gavage dans de l'huile végétale du 6^e au 15^e jour de la gestation (Yang *et al.*, 1986). Les animaux ont été sacrifiés au vingtième jour de la gestation et le contenu utérin a été examiné. Une diminution statistiquement significative du gain de poids

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

corporel des mères est mesurée chez les animaux exposés à 9 et 18 mg/kg pc (75 % et 40 % par rapport au groupe témoin, respectivement). Aucune augmentation du nombre de résorption ou de mort fœtale n'a été observée ; ces résultats ne sont pas rapportés à la portée et leur interprétation est difficile. Le poids corporel, la taille et la longueur de la queue sont diminués pour les fœtus issus des mères exposées à la dose la plus élevée (87 %, 92 % et 94 % par rapport au lot témoin, respectivement). Un retard d'ossification occipital (pour le groupe exposé à la dose la plus élevée) et une absence ou un retard d'ossification du sternum (pour l'ensemble des groupes) sont observés ; ces résultats ne sont pas rapportés à la portée et leur interprétation est difficile. Une augmentation statistiquement significative des anomalies du squelette est mesurée à la dose la plus élevée. Aucune anomalie viscérale n'est rapportée.

Des rats exposés au métavanadate de sodium par voie orale présentent une légère altération du développement.

Des groupes de 20 rates ayant été accouplées et présumées gestantes ont été exposées, par voie intra-gastrique, à 0, 5, 10 ou 20 mg de métavanadate de sodium /kg pc (0 - 2,1 - 4,2 - 8,4 mg V/kg pc) dans de l'eau distillée du 6^e au 14^e jour de la gestation (Paternain *et al.*, 1987). Les fœtus ont été prélevés au 20^e jour de gestation. Nous ne disposons pas de donnée relative à la toxicité maternelle. On observe l'absence d'embryolétalité, de tératogénicité et d'anomalie significative du squelette ou des viscères chez les nouveaux-nés. Cependant, une augmentation d'hématomes de la face, du dos, du thorax et des extrémités est rapportée ainsi qu'une hydrocéphalie chez 2 sur 98 fœtus à la dose de 20 mg/kg pc.

Une étude sur deux générations montre une altération du métabolisme du collagène pulmonaire chez les fœtus, lorsque les parents ont été exposés sur l'ensemble de leur vie au vanadium (Kowalska, 1988).

Dans une autre étude, à la naissance et au cours de la période de lactation les jeunes dont les mères ont été exposées à des doses élevées de métavanadate de sodium sont plus petits en poids et en taille (diminution statistiquement significative) (Domingo *et al.*, 1986).

Enfin, des groupes de 18 à 20 souris gestantes ont été exposés par gavage à des doses de 0 - 7,5 - 15 - 30 - 60 mg d'orthovanadate de sodium/kg pc (0 - 2,1 - 4,2 - 8,3 - 16,6 V/kg pc) dans de l'eau déionisée du 6^e au 15^e jour de la gestation (Sanchez *et al.*, 1991). Les animaux ont été sacrifiés au 18^e jour de la gestation. Il y a une mortalité maternelle importante aux doses de 30 et 60 mg/kg pc (4/18 et 17/19 respectivement). Les deux femelles survivantes à la dose la plus élevée ont été exclues du reste de l'étude. Une diminution du gain de poids (20 %) est mesurée chez les mères du groupe exposé à 15 mg/kg. La seule altération du développement rapportée est un retard d'ossification chez les fœtus du groupe exposé à 30 mg/kg pc.

- Dérivés tétravalents du vanadium :

Des groupes de 22 souris gestantes ont reçu par gavage des doses de 0 - 37,5 - 75 - 150 mg/kg pc/j du 6^e au 15^e jour de la gestation (Paternain *et al.*, 1990). Les animaux ont été sacrifiés au

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

18^e jour de la gestation. Une diminution du gain de poids liée à la dose pouvant atteindre 62 % des valeurs du témoin pour le groupe exposé à 150 mg/kg pc est observée ; cette diminution n'est pas associée à une diminution de la consommation de la nourriture. Il n'y a pas d'altération du nombre total d'implants par femelle, de fœtus vivants, de résorptions par femelle ou de morts fœtale. Le poids des fœtus est significativement diminué à toutes les doses (87 %, 87 % et 79 % par rapport à la valeur du lot témoin, respectivement) ainsi que la taille (97 %, 85 % et 82 % par rapport à la valeur du lot témoin, respectivement). Le principal effet est l'augmentation de l'incidence de la non fermeture de la fente palatine aux doses de 75 et 150 mg/kg pc et de micrognathie aux doses de 37,5 - 75 - 150 mg/kg pc. La seule anomalie de la tête est une hydrocéphalie observée aux doses de 75 et 150 mg/kg pc. Un retard d'ossification est retrouvé pour l'ensemble des groupes, même le lot témoin. Dans cette étude, l'ensemble des effets observés chez les fœtus semble secondaire à la toxicité maternelle.

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

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

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

Pour accéder à une information actualisée, nous conseillons au lecteur de se reporter :

- soit au document « Points sur les Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) - mars 2009 disponible sur le site Internet de l'INERIS

http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getDoc&id_doc_object=2813

- soit en se reportant directement sur les sites Internet des organismes qui les élaborent.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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
Pentoxyde de vanadium	US EPA	orale	100	RfD = $9 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j	1996
Vanadium	ATSDR	Inhalation aiguë	100	MRL = $2 \cdot 10^{-4}$ mg/m ³	1992a
Vanadium	ATSDR	Oral Intermédiaire	100	MRL = $3 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j	1992a

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non proposé.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'US EPA (IRIS) propose une RfD de $9 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j pour une exposition chronique par voie orale au pentoxyde de vanadium (1996).

Cette valeur est établie à partir d'une étude expérimentale non publiée Stokinger *et al.* (1953) mais résumée par Stokinger *et al.* (1981). Cette étude a été réalisée chez le rat exposé pendant 2 ans et demi à du pentoxyde de vanadium introduit dans la nourriture aux doses de 10 ou 100 ppm V (17,9 ou 179 ppm de pentoxyde de vanadium). L'effet retenu est une diminution de la cystine totale dans les poils. De cette étude, un NOAEL de 17,9 ppm (0,89 mg/kg/j) est défini.

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 100 est appliqué correspondant à un facteur de 10 pour l'extrapolation inter-espèces et un facteur de 10 pour tenir compte des populations humaines sensibles.

Calcul : $0,89 \text{ mg/kg/j} \times 1/100 = 0,0089 \text{ mg/kg/j}$ (arrondi à 0,009 mg/kg/j)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

L'ATSDR propose un MRL de 2.10^{-4} mg/m³ pour une exposition aiguë par inhalation de vanadium (1992a).

Cette valeur est établie à partir d'une étude réalisée chez l'homme (volontaire sain) exposé à des concentrations de pentoxyde de vanadium de 0,06 - 0,1 - 0,6 mg V/m³ pendant 8 heures (Zenz et Berg, 1967). Les sujets exposés à la concentration de 0,06 mg V/m³ présentent une augmentation de la formation de mucus et une toux légère, un jour après l'exposition. Un LOAEL de 0,06 mg V/m³ est retenu pour les signes d'irritation respiratoire. Cette valeur est ajustée d'une exposition discontinue à continue.

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 100 est appliqué correspondant à un facteur de 10 pour la variabilité intra-espèces et un facteur de 10 pour tenir compte de l'utilisation d'un LOAEL.

Calcul : $0,06 \text{ mg/m}^3 \times 1/100 \times 8 \text{ h}/24 \text{ h} = 0,0002 \text{ mg/m}^3$

L'ATSDR propose un MRL de 3.10^{-3} mg/kg/j pour une exposition intermédiaire par voie orale au vanadium (1992a).

Cette valeur est établie à partir d'une étude expérimentale réalisée chez le rat exposé à des doses de 0, 5, 10 ou 50 ppm de métavanadate de sodium dans l'eau de boisson pendant 3 mois (Domingo *et al.*, 1985). La présence de vanadium dans les reins et la rate n'est détectée qu'à partir de la dose de 10 ppm. A 50 ppm, elle est mesurée dans tous les organes. L'ATSDR propose un NOAEL de 5 ppm dérivé de cette étude. La dose administrée de 5 ppm est convertie en ppm dans l'eau de boisson en mg de V/kg de poids corporel (prenant en compte une ingestion estimée de 0,14 L/kg/j) $5 \text{ mg V/L} \times 0,14 \text{ L/kg/j} \times 41 \% \text{ de vanadate de sodium} = 0,287 \text{ mg V/Kg/j}$ arrondi à 0,3 mg V/kg/j.

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 100 est appliqué correspondant à un facteur de 10 pour la variabilité intra-espèces et un facteur de 10 pour tenir compte de la variation inter-espèce.

Calcul : $0,3 \text{ mg V/kg/j} \times 1/100 = 0,003 \text{ mg/kg/j}$

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
Pentoxyde de vanadium	OEHHA	Inhalation (aigu)	10	REL = 3.10^{-2} mg/m ³	1999

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non proposée.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'OEHHA propose un REL de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mg/m}^3$ ($30 \text{ }\mu\text{g/m}^3$) pour une exposition aiguë au pentoxyde de vanadium par inhalation (1999).

Cette valeur a été déterminée à partir de l'étude chez l'homme pratiquée sur volontaires sains exposés au pentoxyde de vanadium pendant 8 heures aux concentrations de 0,1 - 0,25 - 1,0 mg/m^3 V_2O_5 (Zenz et Berg, 1967). Le critère d'effet retenu est l'augmentation de la production de mucus lors de la toux. Un LOAEL de $0,25 \text{ mg/m}^3$ est déterminé pour une exposition de 8 heures qui est ramenée à une exposition de 1 heure ($0,3 \text{ mg/m}^3$).

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 10 est appliqué pour tenir compte de l'incertitude intra-espèce.

Calcul : $0,3 \text{ mg/m}^3 * 1/10 = 0,03 \text{ mg/m}^3$

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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.

L'ensemble des informations et des données de ce chapitre provient de diverses revues bibliographiques publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (OMS IPCS, 1988 ; OMS IPCS, 2001 ; van Vlaardingen *et al.*, 2005 ; US EPA, 2005). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait systématiquement l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

	Substance	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Protozoaires dulçaquicoles	VOSO ₄	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	CE ₅₀ 36 heures Croissance	9	Sauvant <i>et al.</i> , 1995
	VOSO ₄	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	CE ₅₀ 9 heures Croissance	18	Sauvant <i>et al.</i> , 1995
Protozoaires marins	v	<i>Gymnodinium splendens</i>	CE ₃₅ 48 heures Croissance	0,64	Wilson et Freeburg, 1980
Algues dulçaquicoles	V ₂ O ₅	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	CE ₅₀ 12 jours Croissance	2,23	Fargasova <i>et al.</i> , 1999
	V ₂ O ₅	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	CE ₅₀ 12 jours Chlorophylle totale	2,44	Fargasova <i>et al.</i> , 1999
	V ₂ O ₅	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	CE ₅₀ 12 jours Chlorophylle a	1,8	Fargasova <i>et al.</i> , 1999
	V ₂ O ₅	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	CE ₅₀ 12 jours Chlorophylle b	2,66	Fargasova <i>et al.</i> , 1999
Algues marines	NaVO ₃	<i>Asterionella japonica</i>	CL ₅₀ 15 jours	2	Miramand et Unsal, 1978 (OMS IPCS, 2001)
	NaVO ₃	<i>Dunaliella marina</i>	CL ₅₀ 15 jours	0,5	Miramand et Unsal, 1978 (OMS IPCS, 2001)
	v	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	CE ₃₅ 48 heures Croissance	12	Wilson et Freeburg, 1980

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

	Substance	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Cnidaires marins		<i>Cordylophora caspia</i>	CE ₅₀ 10 jours Reproduction	5,8	Ringelband et Karbe, 1996 (OMS IPCS, 2001)
	NH ₄ VO ₃	<i>Cordylophora caspia</i>	CE ₅₀ 10 jours	4,5	Ringelband, 2001
Annélides dulçaquicoles	Na ₃ VO ₄	<i>Pristina leidy</i>	CL ₅₀ 48 heures	30,8	Smith <i>et al.</i> , 1991
Annélides Marins	NaVO ₃	<i>Nereis diversicolor</i>	CL ₅₀ 9 jours	10	Miramand et Unsal, 1978
Echinodermes marins		<i>Arbacia lixula</i>	CL ₁₀₀ 72 heures (Pluteus)	0,5	Miramand et Fowler, 1998 (OMS IPCS, 2001)
	V ₂ O ₅	<i>Paracentrotus lividus</i>	CE ₅₀ 48 heures Développement	1,08	Fichet et Miramand, 1998 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
Crustacés dulçaquicoles	NaVO ₃	<i>Crangonyx pseudogracilis</i>	CE ₅₀ 96 heures Immobilisation	12,3	Martin et Holdich, 1986
	NaVO ₃	<i>Daphnia magna</i>	CE ₅₀ 48 heures Immobilisation	3,5 ⁽¹⁾	Beusen et Neven, 1987
	NaVO ₃	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 48 heures Immobilisation	4,0 ⁽¹⁾	Beusen et Neven, 1987
		<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 48 heures	3,1	Allen <i>et al.</i> , 1995 (OMS IPCS, 2001)
	VOSO ₄	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 24 heures	1,8	Knie <i>et al.</i> , 1983 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	NaVO ₃	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 23 jours	2	Beusen et Neven, 1987
Crustacés marins	NaVO ₃	<i>Americamysis bahia</i>	CL ₅₀ 7 jours	9,4	Woods <i>et al.</i> , 2004
	V ₂ O ₅	<i>Artemia salina</i>	CL ₅₀ 8 jours (larve)	0,37	Fichet et Miramand, 1998
	NaVO ₃	<i>Carcinus maenas</i>	CL ₅₀ 9 jours	35	Miramand et Unsal, 1978
Mollusques marins	V ₂ O ₅	<i>Crassostrea gigas</i>	CE ₅₀ 48 heures Développement larvaire	0,91	Fichet et Miramand, 1998 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	NaVO ₃	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	CL ₅₀ 9 jours	65	Miramand et Unsal, 1978
Poissons dulçaquicoles	NaVO ₃	<i>Brachydanio rerio</i>	CL ₅₀ 96 heures	4 ⁽²⁾	Beusen et Neven, 1987

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

	Substance	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	NaVO ₃	<i>Carassius auratus</i>	CL ₅₀ 144 heures	2,45	Knudtson, 1979
	V ₂ O ₅	<i>Carassius auratus</i>	CL ₅₀ 144 heures	8,08	Knudtson, 1979
	VOSO ₄	<i>Carassius auratus</i>	CL ₅₀ 144 heures	2,95	Knudtson, 1979
	NH ₄ VO ₃	<i>Carassius auratus</i>	CL ₅₀ 144 heures	3,82	Knudtson, 1979
	NaVO ₃	<i>Catostomus latipinnis</i>	CL ₅₀ 96 heures (Larve)	11,5	Hamilton et Buhl, 1997
	VOSO ₄	<i>Colisa fasciata</i>	CL ₅₀ 120 heures	5	Srivastava et Tyagi, 1985
	VOSO ₄	<i>Colisa fasciata</i>	CL ₅₀ 96 heures	6,4	Srivastava et Tyagi, 1985
	NH ₄ VO ₃	<i>Esomus barbatus (Nuria danrica)</i>	CL ₅₀ 96 heures	2,6	Abbasi <i>et al.</i> , 1993
	Na ₃ VO ₄	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	CL ₅₀ 96 heures	3,17 ⁽³⁾	Gravenmier <i>et al.</i> , 2005
	NaVO ₃	<i>Gila elegans</i>	CL ₅₀ 96 heures (alevin)	5,3	Hamilton, 1995
	NaVO ₃	<i>Gila elegans</i>	CL ₅₀ 96 heures (juvénile)	2,2 - 5,1	Hamilton, 1995
Poissons dulçaquicoles	V ₂ O ₅	<i>Jordanella floridae</i>	CL ₅₀ 96 heures	11,2 eau dure	Holdway et Sprague, 1979
		<i>Jordanella floridae</i>	CL ₅₀ 28 jours (larve)	1,13 eau dure	Holdway et Sprague, 1979
	VOSO ₄	<i>Lepomis macrochirus</i>	CL ₅₀ 96 heures	6 ⁽⁴⁾	Tarzwel et Henderson, 1960
	VOSO ₄	<i>Lepomis macrochirus</i>	CL ₅₀ 96 heures	55 ⁽⁵⁾	Tarzwel et Henderson, 1960
		<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 heures	6,4 - 22	Giles <i>et al.</i> , 1979 (OMS IPCS, 1988)
		<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 14 jours	1,95	Giles <i>et al.</i> , 1979 (OMS IPCS, 1988)
		<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 7 jours	2,4 - 5,6	Sprague <i>et al.</i> , 1978 (OMS IPCS, 1988)
		<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 11 jours	1,99	Sprague <i>et al.</i> , 1978 (OMS IPCS, 1988)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

	Substance	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
		<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 28 jours	0,16	Birge, 1978 (Gravenmier <i>et al.</i> , 2005)
	V ₂ O ₅	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 heures	5,2 - 13,2	Stendahl et Sprague, 1982
	V ₂ O ₅	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 7 jours	2	Stendahl et Sprague, 1982
	V ₂ O ₅	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 7 jours	4,7	Stendahl et Sprague, 1982 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
		<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 heures (juvénile)	11,4	Giles et Klaverkamp, 1982 (OMS IPCS, 2001)
	V ₂ O ₅	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 heures (œufs)	11,8	Giles et Klaverkamp, 1982
	NaVO ₃	<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	CL ₅₀ 96 heures (alevin)	16,5 eau 211 mg/L de dureté	Hamilton et Buhl, 1990
	VOSO ₄	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96 heures	4,8 ⁽⁴⁾	Tarzwel et Henderson, 1960
	VOSO ₄	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96 heures	30 ⁽⁵⁾	Tarzwel et Henderson, 1960
Poissons dulçaquicoles	V ₂ O ₅	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96 heures	13 ⁽⁴⁾	Tarzwel et Henderson, 1960
	V ₂ O ₅	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96 heures	55 ⁽⁵⁾	Tarzwel et Henderson, 1960
	NaVO ₃	<i>Poecilia reticulata</i>	CL ₅₀ 96 heures	7,9 ⁽⁶⁾	Beusen et Neven, 1987
	V ₂ O ₅	<i>Poecilia reticulata</i>	CL ₅₀ 144 heures	1,05	Knudtson, 1979
	VOSO ₄	<i>Poecilia reticulata</i>	CL ₅₀ 144 heures	2,95	Knudtson, 1979
	NH ₄ VO ₃	<i>Poecilia reticulata</i>	CL ₅₀ 144 heures	1,49	Knudtson, 1979
	NaVO ₃	<i>Poecilia reticulata</i>	CL ₅₀ 144 heures	0,49	Knudtson, 1979
	NaVO ₃	<i>Poecilia reticulata</i>	CL ₅₀ 7 jours	1,96	Perez-Benito, 2006

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

	Substance	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	NaVO ₃	<i>Ptychocheilus lucius</i>	CL ₅₀ 96 heures (alevin)	7,8	Hamilton, 1995
	NaVO ₃	<i>Ptychocheilus lucius</i>	CL ₅₀ 96 heures (juvénile)	3,8 - 4,3	Hamilton, 1995
	V ₂ O ₅	<i>Salvelinus fontinalis</i>	CL ₅₀ 96 heures (alevin)	7	Ernst et Garside, 1987
	V ₂ O ₅	<i>Salvelinus fontinalis</i>	CL ₅₀ 96 heures (juvénile)	24	Ernst et Garside, 1987
	NaVO ₃	<i>Xyrauchen texanus</i>	CL ₅₀ 96 heures (alevin)	8,8	Hamilton, 1995
	NaVO ₃	<i>Xyrauchen texanus</i>	CL ₅₀ 96 heures (juvénile)	3,0 - 4,0	Hamilton, 1995
Poissons marins	NH ₄ VO ₃	<i>Fundulus heteroclitus</i>	CL ₅₀ 96 heures	13,5 ⁽⁷⁾	Dorfman, 1977 (Gravenmier <i>et al.</i> , 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Fundulus heteroclitus</i>	CL ₅₀ 96 heures	17,5 ⁽⁸⁾	Dorfman, 1977 (Gravenmier <i>et al.</i> , 2005)
	VOSO ₄	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	CL ₅₀ 96 heures	15,8 ⁽⁹⁾	Dorn (1992) (Gravenmier <i>et al.</i> , 2005)
Poissons marins	NH ₄ VO ₃	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	CL ₅₀ 96 heures	9,3 ^(9 ; 10)	Dorn, 1992 (Gravenmier <i>et al.</i> , 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Limanda limanda</i>	CL ₅₀ 96 heures	27,8	Taylor <i>et al.</i> , 1985
	NaVO ₃	<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	CL ₅₀ 96 heures (alevin)	16,5 ⁽¹¹⁾	Hamilton et Buhl, 1990
		<i>Therapon jarbua</i>	CL ₅₀ 96 heures	0,62	Krishnakumari <i>et al.</i> , 1983 (Gravenmier <i>et al.</i> , 2005)
Compartiment sédimentaire dulçaquicole	V ₂ O ₅	<i>Chironomus plumosus</i>	CL ₅₀ 96 heures (larve)	0,24	Fargasova, 1997

(1) moyenne géométrique des résultats obtenus entre 5 réplicats.

(2) moyenne géométrique des résultats obtenus entre 3 réplicats.

(3) moyenne géométrique des résultats obtenus entre 5 essais.

(4) dureté 20 mg/L CaCO₃, alcalinité 18 mg/L CaCO₃, pH 7,4.

(5) dureté 400 mg/L CaCO₃, alcalinité 360 mg/L CaCO₃, pH 8,2.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

- (6) moyenne géométrique des résultats obtenus entre 2 réplicats.
 (7) salinité 6 ‰.
 (8) salinité 21,6 ‰.
 (9) salinité environ 10 ‰.
 (10) moyenne géométrique des résultats obtenus entre 3 essais.
 (11) salinité 1,2 ‰.

Des valeurs de toxicité aiguë sont disponibles pour les protozoaires, les algues, les annélides, les crustacés, les poissons. Soixante quinze CL ou CE₅₀ sur organismes aquatiques ont été répertoriées, dont 57 sur organismes dulçaquicoles et 18 sur organismes marins.

Pour les organismes dulçaquicoles, la CE₅₀ (9 - 36 h) est comprise entre 9 et 18 mg/L pour les protozoaires, la CE₅₀ (12 j) est comprise entre 1,8 et 2,66 mg/L pour les algues, les CE₅₀ ou CL₅₀ (48 h - 23 j) sont comprises entre 2 et 12,3 mg/L pour les crustacés et la CL₅₀ (96 h - 28 j) est comprise entre 0,16 et 55 mg/L pour les poissons. Une seule valeur de toxicité aiguë pour le compartiment sédimentaire dulçaquicole est disponible. Dans ce cas, la CL₅₀ (96 h) est de 0,24 mg/L vis-à-vis de *Chironomus plumosus* à un stade larvaire.

Pour les organismes marins, la CE₃₅ (48 h) est de 0,64 mg/L pour les protozoaires, la CL₅₀ (15 j) est comprise entre 0,5 et 2 mg/L pour les algues, la CE₅₀ (10 j) est comprise entre 4,5 et 5,8 mg/L pour les cnidaires, la CL₅₀ (9 j) est de 10 mg/L pour les annélides, la CE₅₀ (48 h) est de 1,08 mg/L pour les échinodermes, la CE₅₀ (7 - 9 jours) est comprise entre 0,37 et 65 mg/L pour les crustacés marins, la CE₅₀ ou la CL₅₀ (48 h - 9 j) sont comprises entre 0,91 et 35 mg/L pour les mollusques et la CL₅₀ (96 h) vis-à-vis des poissons est comprise entre 0,62 et 27,8 mg/L.

Ainsi, ces résultats montrent que la toxicité du vanadium pour les organismes d'eaux douces ou marines varie entre 0,16 et 65 mg/L. La toxicité du vanadium semble dépendre du milieu d'essai :

- Elle semble diminuer avec l'augmentation de la dureté. Par exemple, la CL₅₀ (96 h) vis-à-vis du poisson d'eau douce *Lepomis macrochirus* est de 6 et 55 mg/L respectivement dans une eau de dureté de 20 et 400 mg/L en équivalent CaCO₃ (Tarzell et Henderson, 1960 ; Gravenmier *et al.*, 2005),
- Elle semble diminuer avec l'augmentation de la salinité. Ainsi, Ringelband (2001) montre que la CE₅₀ (9 j) du vanadium vis-à-vis des hydraires d'eau saumâtre *Cordylophora caspia* est dépendante de la salinité de l'eau. Elle est de 7,96 - 4,5 - 4,68 et 1,74 respectivement pour des salinités de 20 ‰ - 10 ‰ - 5 ‰ et 2 ‰. Toutefois, l'effet n'a pas été observé chez le poisson *Oncorhynchus tshawytscha* par Hamilton et Buhl (1990), où la CL₅₀ (96 h) est de 16,5 mg/L aussi bien en eau douce qu'en eau saumâtre,
- Elle semble dépendre du pH. Ainsi, Giles *et al.* (1979) montrent que la LC₅₀ (96 h) du pentoxyde de vanadium pour des juvéniles de truite arc-en-ciel est comprise entre 6,43 et 21,75 mg/L en fonction du pH. Dans ce cas, le pentoxyde de vanadium semble plus toxique

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

à un pH de 7. Une observation similaire a été réalisée par Sprague *et al.* (1978) sur le poisson zèbre (*Brachydanio rerio*). Au pH 6,5, et à la concentration de 22 mg/L, la durée d'exposition nécessaire pour observer la mort des individus est de 23,5 à 45 heures alors qu'elle est de 32 heures au pH 8,2, et de 37 à 39 heures à des pH 8,8 et 9,0 (OMS IPCS, 1988).

Par ailleurs, il ne ressort pas de cette revue que la toxicité du vanadium soit différente pour les espèces d'eau douce et les espèces d'eau marine, cependant une variation de la sensibilité interspécifique semble exister. Ainsi, la CL₅₀ (15 j) pour *Dunaliella marina*, une algue verte d'estuaire et d'eau de mer, est de 0,5 mg/L alors qu'elle est de 2 mg/L pour *Asterionella japonica*, une diatomée d'eau de mer (Miramand et Unsal, 1978). De même, en eau de mer, les LC₅₀ (9 j) de l'annélide (*Nereis diversicolor*), du crabe (*Carcinas maenas*) et de la moule (*Mytilus galloprovincialis*) sont respectivement de 10, 65 et 35 mg/L (Miramand et Unsal, 1978 ; OMS IPCS, 1988).

La toxicité du vanadium peut varier avec le stade de développement. Ainsi, le stade oeufs de la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) est 10 à 15 fois plus résistant au vanadium pentavalent que les stades juvéniles. Cette différence provient certainement de la présence du chorion, ce dernier pouvant avoir une fonction protectrice (Giles *et al.*, 1979). De plus, les juvéniles de truite arc-en-ciel sont plus résistants que des stades ultérieurs (Stendahl et Sprague, 1982 ; OMS IPCS, 1988). Enfin, chez les mollusques, la CE₅₀ (48 h) est de 0,91 mg/L pour le développement larvaire de l'huître (*Crassostrea gigas*) alors que la CL₅₀ (9 j) est de 35 mg/L pour la moule (*Mytilus galloprovincialis*).

4.1.2 Organismes terrestres

Plantes

		Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/Kg _{sol sec})	Référence
Plantes	Na ₃ VO ₄	<i>Albizzia julibrissin</i>	Fermeture des feuilles LOEC 88 heures (in vitro)	50,9 ⁽¹⁾	Saxe et Satter, 1979
	V ₂ O ₅	<i>Lactuca sativa</i>	CE ₅₀ 5 jours Germination	249	HydroQual Laboratories Ltd., 1994 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	V ₂ O ₅	<i>Raphanus sativas</i>	CE ₅₀ 3 jours Germination	569	HydroQual Laboratories Ltd., 1994 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)

⁽¹⁾ résultat en mg/L

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Très peu d'études sur la toxicité aiguë du vanadium vis-à-vis des plantes terrestres ont été répertoriées. HydroQual Laboratories Ltd. (1994 ; van Vlaardingen *et al.*, 2005) obtient une CE₅₀ de 249 et 569 mg/Kg de sol sec sur la germination respectivement de *Lactuca sativa* après 5 jours d'exposition et sur *Raphanus sativus* après 3 jours d'exposition. Par ailleurs, Saxe et Satter (1979) montrent qu'*in vitro* à la concentration de 51 mg/L, le vanadium inhibe la fermeture des feuilles de l'*Albizzia* (*Albizzia julibrissin*). Enfin, il est à noter que de faibles doses de vanadium (10 - 20 mg/L) ont des effets néfastes sur la plupart des plantes (Cannon, 1963). La croissance du lin, des pois, du soja et du chou est réduite dans des solutions d'éléments nutritifs contenant 0,5 mg/L de vanadium (sous forme VOCl₂ ou VCl₃ ; Warington, 1955 ; Hara *et al.*, 1976). De même, 5 mg/L de vanadium (VO₃⁻) dans l'eau d'irrigation réduit la croissance des betteraves à sucre de 30 à 50 % et induit une chlorose liée à l'insuffisance de fer (Hewitt, 1953). Dans les sols, la toxicité du vanadium est comprise entre 10 et 1 258 mg/kg, selon les espèces de plantes et le type de sol (Hopkins *et al.*, 1977). Dix milligrammes par kilogramme additionnés dans un sol sableux sous la forme Ca(VO₃)₂ induisent une diminution de croissance de l'orange amère, tandis que 150 mg/kg sont létaux (Vanselow, 1950 ; OMS IPCS, 1988).

Invertébrés

		Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/Kg _{sol sec})	Référence
<i>Invertébré</i>	V ₂ O ₅	<i>Eisenia fetida</i>	CE ₅₀ (14 jours)	366	HydroQual Laboratories Ltd., 1994 ¹

(1) cité par van Vlaardingen *et al.*, 2005.

Une seule donnée de toxicité aiguë du vanadium vis-à-vis des invertébrés du sol est disponible. En utilisant le ver *Eisenia fetida* à un stade mature, HydroQual Laboratories Ltd. (1994 ; van Vlaardingen *et al.*, 2005) obtient pour le vanadium une CE₅₀ de 366 mg/Kg de sol sec.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

		Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Algues marines	NaVO ₃	<i>Asterionella japonica</i>	CE ₁₀ 15 jours	0,05 ⁽¹⁾	Miramand et Unsal, 1978 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	NaVO ₃	<i>Dunaliella marina</i>	CE ₁₀ 15 jours	0,34 ⁽¹⁾	Miramand et Unsal, 1978 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	NaVO ₃	<i>Prorocentrum micans</i>	CE ₁₀ 15 jours	0,054 ⁽¹⁾	Miramand et Unsal, 1978 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
Crustacés dulçaquicoles	V ₂ O ₅	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 28 jours Reproduction	0,94	Kimball, 1978□
	NaVO ₃	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 21 jours Croissance	0,2 ⁽²⁾	Van Leeuwen <i>et al.</i> , 1987□
	NaVO ₃	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 21 jours Survie	2,1 ⁽²⁾	Van Leeuwen <i>et al.</i> , 1987□
	NaVO ₃	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 21 jours Survie, Reproduction cumulée	2,1 ⁽²⁾	Van Leeuwen <i>et al.</i> , 1987□
	NaVO ₃	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 23 jours Reproduction	1,9	Beusen et Neven, 1987
	NaVO ₃	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 23 jours Mortalité	1,6	Beusen et Neven, 1987
	NaVO ₃	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 97 jours Mortalité	1,0	Van der Hoeven, 1990
Crustacés marins	V ₂ O ₅	<i>Artemia salina</i> larve	NOEC 8 jours Développement larvaire	0,100	Fichet et Miramand, 1998
Echinodermes marins	V ₂ O ₅	<i>Paracentrotus lividus</i>	NOEC 48 heures Développement larvaire	0,05	Fichet et Miramand, 1998

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Mollusques marins	V ₂ O ₅	<i>Crassostrea gigas</i>	NOEC 48 heures Développement larvaire	0,025 ⁽²⁾	Fichet et Miramand, 1998
Poissons dulçaquicoles	V ₂ O ₅	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC 28 jours Croissance	0,12	Kimball, 1978 [□]
	NH ₄ VO ₃	<i>Clarias batrachus</i>	NOEC 30 jours Croissance, Concentration acide lactique du foie, acide pyruvique ; Hématocrite leucocrite ; Concentration en hémoglobine	0,87	Chakraborty <i>et al.</i> , 1998
	NH ₄ VO ₃	<i>Clarias batrachus</i>	NOEC 30 jours Concentration en protéines ; acide lactique des muscles	0,44 ⁽²⁾	Chakraborty <i>et al.</i> , 1998
	V ₂ O ₅	<i>Jordanella floridae</i>	NOEC 28 jours Croissance	0,041 ⁽³⁾	Holdway et Sprague, 1979
	V ₂ O ₅	<i>Jordanella floridae</i>	NOEC 28 jours Mortalité	0,48	Holdway et Sprague, 1979
	NaVO ₃	<i>Poecilia reticulata</i>	NOEC (Durée de vie 475 jours)	0,22	Perez-Benito, 2006

(1) valeur recalculée par RIVM (2005) après digitalisation des graphiques originaux.

(2) NOEC calculée à partir de la LOEC, soit NOEC = LOEC/2.

(3) augmentation significative de la croissance des individus.

Dix huit essais de toxicité chronique ont été répertoriés sur des organismes aquatiques. Ces essais ont été réalisés sur algues, crustacés et poissons. Six résultats ont été obtenus sur des espèces marines.

Pour les organismes dulçaquicoles, les NOEC sont comprises entre 0,041 et 2,1 mg/L, la croissance des poissons étant un critère des plus sensibles. Vis-à-vis des organismes marins, les NOEC sont comprises entre 0,025 et 0,34 mg/L. L'apparente plus forte sensibilité des

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

organismes marins est certainement liée au fait que dans le cas des essais sur invertébrés marins, ces derniers ont été réalisés sur des stades larvaires.

Van Leeuwen *et al.* (1987) ont déterminé la toxicité chronique 21 jours du vanadate de sodium vis-à-vis de la daphnie *Daphnia magna*. L'essai est réalisé dans l'eau du lac Ljssel (filtrée, stérilisée) dans une pièce thermorégulée à $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La dureté de l'eau est de 225 mg/L exprimée en CaCO_3 et a un pH de $8,1 \pm 0,1$. Les essais sont réalisés avec 5 répliques. Les concentrations testées ne sont pas données et l'essai est peu décrit.

L'essai est peu renseigné, un suivi analytique a été réalisé mais les résultats ne sont pas donnés. L'essai est considéré comme non valide (niveau de validité : 3).

De même, Beusen et Neven, 1987 étudient la toxicité chronique du vanadium (NaVO_3) vis-à-vis de la daphnie *Daphnia magna*. L'essai est réalisé avec 9 concentrations de vanadate comprises entre 0,63 mg/L et 2,71 mg/L plus un témoin. Dix répliques d'une daphnie sont réalisées par concentration. La température de l'essai n'est pas indiquée. L'essai est réalisé dans de l'eau synthétique d'une dureté de 223 mg/L en CaCO_3 , le pH est compris entre 8,2 et 8,4 mais peut augmenter jusque 8,9. L'essai est réalisé en semi-statique avec suivi analytique. Après 23 jours d'exposition les NOEC survie et reproduction sont respectivement de 1,6 et 1,9 mg/L.

L'essai est relativement bien renseigné et un suivi analytique a été réalisé. Seule manque la température de l'essai mais les essais aigus ayant été réalisés à $19 \pm 1^\circ\text{C}$, on peut penser que la même température a été utilisée. Sous ces restrictions, l'essai est considéré comme valide (niveau de validité : 2).

Seules les données générées par Fichet et Miramand (1998) ont été répertoriées pour les invertébrés marins. Ces auteurs ont étudié la toxicité du vanadium sous la forme V_2O_5 sur les larves de *Crassostrea gigas*, *Paracentrotus lividus* et *Artemia salina*. Les essais sont réalisés avec 5 concentrations en vanadium (0 - 0,050 - 0,100 - 0,250 - 0,500 - 0,750 mg/L), soit en statique sur 48 heures, soit en semi-statique avec renouvellement journalier des solutions lors d'expositions de 8 jours. La température de l'eau de mer pour les essais sur *Crassostrea gigas* et *Paracentrotus lividus* est de $24^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Les œufs, à la concentration de 100 œufs par mL, sont exposés durant 48 heures. Cinquante œufs par mL d'*Artemia salina* sont exposés durant 8 jours et la température de l'eau est de $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Pour chaque concentration testée, l'effet du vanadium est mesuré après 48 heures sur 3 fois 100 individus pour *Crassostrea gigas* et sur 100 individus pour *Paracentrotus lividus*. L'effet du vanadium est mesuré sur *Artemia salina* après 2 et 8 jours d'exposition sur 3 échantillons de 5 mL. Pour les 3 espèces, la taille de 10 individus est mesurée à la fin de l'essai. Sur *Crassostrea gigas*, après 48 heures d'exposition, la LOEC, basée sur le développement larvaire, est de 0,05 mg/L, ce qui permet de déterminer une NOEC de 0,025 mg/L selon la formule « $\text{NOEC} = \text{LOEC}/2$ ». Pour les larves pluteus de *Paracentrotus lividus* la NOEC 48 heures, basée sur le développement, est de 0,05 mg/L de

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

vanadium. Enfin, *Artemia salina* est l'espèce la moins sensible avec une NOEC développement sur 8 jours de 0,1 mg/L de vanadium.

L'essai est relativement peu renseigné. L'eau utilisée n'est pas caractérisée, aucun suivi analytique n'a été réalisé. De ce fait l'essai est considéré comme non valide (niveau de validité : 3).

Le plus faible résultat d'écotoxicité chronique pour les poissons a été obtenu par Holdway et Sprague (1979). Ils ont étudié la toxicité chronique du pentoxyde de vanadium vis-à-vis de *Jordanella floridae* sur deux générations et 96 jours d'exposition pour la première génération. A partir du 71^{ème} jour d'exposition, le nombre d'œufs émis a été enregistré quotidiennement et les effets sur la survie et la croissance de la deuxième génération ont été mesurés sur une période de 30 jours suivant l'éclosion. Un système de renouvellement continu du milieu a été utilisé durant la totalité de l'essai. Quatre concentrations ont été testées (valeurs nominales : 0,041 - 0,17 - 0,48 et 1,5 mg/L) et un groupe témoin a été réalisé. L'essai réalisé sur la deuxième génération utilise des groupes de 30 - 60 larves pour chaque concentration d'essai. Un suivi analytique des concentrations d'essai et des principales caractéristiques de l'eau de dilution (pH, température, oxygène dissous, dureté) a été effectué durant l'exposition. Le pH était de 8,15 (± 0,07 - 0,09), la température de 24,5°C (± 0,2 - 0,3°C), la concentration en oxygène dissous de 7,4 mg/L (± 0,3 - 0,5 mg/L), la dureté de l'eau de 347 (± 4 - 8) mg/L en CaCO₃ et l'alcalinité totale de 230 mg/L en CaCO₃. Une NOEC a été déterminée pour la deuxième génération, à partir du critère d'effet mesuré le plus significatif qui était la croissance (mesure du poids sec) : NOEC (30 j) = 0,041 mg/L.

L'essai est relativement bien renseigné et un suivi analytique a été réalisé. Cependant, les résultats obtenus pour le groupe témoins ne sont pas précisés de même que l'alimentation administrée aux poissons. Sous ces restrictions, l'essai est considéré comme valide (niveau de validité : 2).

Dans son étude, Perez-Benito, 2006, étudie l'influence du vanadium sur la durée de vie du poisson *Poecilia reticulata*. L'essai est réalisé à 24 concentrations de vanadate de sodium (NaVO₃) entre 0,217 mg/L et 33 mg/L. Toutes les concentrations ne sont pas décrites. La température des aquariums est comprise entre 23 et 26 °C. L'essai est réalisé dans de l'eau minérale (94 mg/L de calcium), le pH est compris entre 8,2 et 8,7. Une fois par semaine, l'évaporation des aquariums est compensée par de l'eau osmosée et 10 % des solutions sont renouvelées. A la fin des essais, la concentration est mesurée dans chaque aquarium. Elle ne varie pas plus de 10 % par rapport à la concentration nominale. Une concentration de 0,217 mg/L diminue la durée de vie des individus femelles, alors que cette même concentration augmente la durée de vie de 22 % des individus mâles. L'auteur observe un effet

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

bénéfique à de très faibles concentrations alors que des concentrations plus élevées sont délétères, montrant un phénomène d'hormesis¹.

L'essai est relativement peu renseigné mais un suivi analytique a été réalisé. Le nombre de répliques et l'alimentation administrée aux poissons ne sont pas décrits. De ce fait, l'essai est considéré comme non valide mais les informations sont utiles (niveau de validité : 3).

Chakraborty *et al.* (1998) étudient l'influence d'une exposition au vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) sur la santé, l'hématologie et la réponse énergétique du poisson d'eau douce *Clarias batrachus* après 30 jours d'exposition. L'essai est réalisé à 5 concentrations de vanadate d'ammonium comprises entre 0,87 mg/L et 4,35 mg/L plus un témoin. Six poissons sont utilisés par concentration testée et trois essais sont pratiqués. La température de l'essai est de 22 - 24 °C. L'essai est réalisé dans de l'eau naturelle d'un pH compris entre 7,4 et 7,6 et d'une concentration en oxygène dissous de 8 - 10 mg/L, en flux continu avec renouvellement de l'eau des aquariums toutes les 24 heures. A la fin de l'exposition, le poids des animaux est mesuré ainsi que leur masse protéique, la concentration en acide lactique et acide pyruvique dans le foie et les muscles, la concentration en glycogène hépatique, leur hématoците et leucocyte. La NOEC (30 j) pour la croissance, la concentration acide lactique et acide pyruvique du foie, l'hématoците, le leucocyte et la concentration en hémoglobine est de 0,87 mg/L de vanadium. Cette NOEC correspond à la LOEC (30 j) selon les critères de la concentration totale en protéines et de la concentration en acide lactique des muscles. Ainsi, selon ces paramètres et la formule « NOEC = LOEC/2 », une NOEC de 0,44 mg/L de vanadium (0,87/2) peut être déterminée.

L'essai n'est pas classique mais relativement bien renseigné. Toutefois, même si l'essai est réalisé en flux dynamique, il n'y a pas de suivi analytique, l'eau utilisée ainsi que l'alimentation des poissons ne sont pas caractérisées. Sous ces restrictions, l'essai est considéré comme valide (niveau de validité : 2).

Enfin, l'OMS IPCS (1988) indique qu'à l'état d'oligoélément (1 - 10 µg/L), le vanadium stimule la croissance de quelques algues, y compris *Scenedesmus* ou *Chlorella* (Arnon et Wessel, 1953 ; Hopkins *et al.*, 1977 ; Patrick, 1978). Toutefois une concentration de 0,02 mg/L, en vanadate d'ammonium, a interféré avec la division cellulaire de l'algue d'eau douce *Chlorella pyrenoidosa*, tandis que 0,25 mg/L était létal (Meish et Benzschawel, 1978).

¹ Un tel effet a déjà été observé avec le vanadium sur le poisson *Jordanella floridae*. A la concentration de 0,041 mg/L, le vanadium stimule la croissance et la reproduction des femelles (Calabrese et Baldwin, 1999 ; Holdway et Sprague, 1979).

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

4.2.2 Organismes terrestres

Micro-organismes

Des études de toxicité chronique du vanadium vis-à-vis des micro-organismes du sol ont été répertoriées par le RIVM (2005). L'influence du vanadium sur les micro-organismes a été étudiée aussi bien en terme d'activité microbiologique que d'activité enzymatique.

		Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/kg de matière sèche)	Référence
Activités microbiologiques	VOSO ₄	Respiration du sol	CE ₁₀ 9 jours Stimulation (Sol contenant 4,7 % de MO)	21 ⁽¹⁾	Lighthart <i>et al.</i> , 1983 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	VOSO ₄	Respiration du sol	CE ₁₀ 9 jours Inhibition (Sol contenant 1,7 % de MO)	1,6 ⁽¹⁾	Lighthart <i>et al.</i> , 1983 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	VOSO ₄	Respiration du sol	CE ₁₀ 9 jours Inhibition (Sol contenant 3,1 % de MO)	16 ⁽¹⁾	Lighthart <i>et al.</i> , 1983 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	VOSO ₄	Respiration du sol	CE ₁₀ 9 jours Inhibition (Sol contenant 5,5 % de MO)	1 151 ⁽¹⁾	Lighthart <i>et al.</i> , 1983 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
		N-minéralisation	NOEC 20 jours Inhibition (Sol contenant 4,4 % de MO)	255 ⁽²⁾	Liang et Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
		N-minéralisation	NOEC 20 jours Inhibition (Sol contenant 5,0 % de MO)	127 ⁽³⁾	Liang et Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
		N-minéralisation	NOEC 20 jours Inhibition (Sol contenant 6,4 % de MO)	127 ⁽³⁾	Liang et Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
		N-minéralisation	NOEC 20 jours Inhibition (Sol contenant 9,3 % de MO)	127 ⁽³⁾	Liang et Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	V ²⁺	N-minéralisation	NOEC 8-9 ans Inhibition (Sol contenant 2,0 % de MO)	400 ⁽⁴⁾	Wilke, 1989 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
		Nitrification	NOEC 10 jours Inhibition (Sol contenant 6,4 % de MO)	127 ⁽³⁾	Liang et Tabatabai, 1978 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/kg de matière sèche)	Référence
	V ⁺	Nitrification	NOEC 8-9 ans Stimulation (Sol contenant 2,0 % de MO)	100 ⁽⁴⁾	Wilke, 1989 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	V ²⁺	Nitrification	NOEC 8-9 ans Stimulation (Sol contenant 2,0 % de MO)	200 ⁽⁴⁾	Wilke, 1989 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
Activités enzymatiques	VOSO ₄	Uréase	NOEC 0,5 heure Inhibition (Sol contenant 5,6 % de MO)	127 ⁽³⁾	Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	VOSO ₄	Uréase	NOEC 0,5 heure Inhibition (Sol contenant 4,4 % de MO)	127 ⁽³⁾	Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	VOSO ₄	Uréase	NOEC 0,5 heure Inhibition (Sol contenant 6,4 % de MO)	127 ⁽³⁾	Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	VOSO ₄	Uréase	NOEC 0,5 heure Inhibition (Sol contenant 6,4 % de MO)	25 ⁽²⁾	Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	VOSO ₄	Uréase	NOEC 0,5 heure Inhibition (Sol contenant 7,4 % de MO)	127 ⁽³⁾	Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	VOSO ₄	Uréase	NOEC 0,5 heure Inhibition (Sol contenant 9,3 % de MO)	13 ⁽³⁾	Tabatabai, 1977 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)

(1) valeur recalculée par RIVM (2005) à partir des données des auteurs.

(2) valeur recalculée par RIVM (2005), NOEC = LOEC (= 10 % d'effet).

(3) valeur recalculée par RIVM (2005), NOEC = LOEC/2.

(4) Etude de terrain.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Végétaux

Peu d'études des effets du vanadium sur les plantes terrestres sont disponibles. La plupart des études effectuées concernent des cultures hydroponiques. Dans ce cas, des effets sont observés à partir de 5 mg/L. Toutefois, les résultats de ces études sont difficiles à transposer aux plantes cultivées en pleine terre (OMS IPCS, 2001).

		Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/kg de matière sèche)	Référence
Plantes	VOSO ₄	<i>Brassica oleracea</i>	NOEC 98 jours Croissance (Sol contenant 1,9 % de MO)	100	Kaplan <i>et al.</i> , 1990 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄	<i>Brassica oleracea</i>	CE ₁₀ 98 jours Croissance (Sol contenant 1,1 % de MO)	62 ⁽¹⁾	Kaplan <i>et al.</i> , 1990 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Glycine max</i>	CE ₁₀ 45 jours Croissance (Sol contenant 0,72 % de MO)	25 ⁽¹⁾	Wang et Liu, 1999 (van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005)

(1) valeur recalculée par RIVM (2005).

Ainsi, vis-à-vis des plantes terrestres seule une NOEC et deux CE₁₀ ont été générées dans des conditions permettant une évaluation des risques (van Vlaardingen *et al.*, 2005 ; US EPA, 2005). Dans ce cas, la NOEC et la CE₁₀ (98 j) croissance sur *Brassica oleracea* sont de 100 et 62 mg/kg de matières sèches dans des sols contenant respectivement 1,9 % et 1,1 % de matière organique. De plus, Wang et Liu (1999) ; van Vlaardingen *et al.*, 2005) obtiennent sur *Glycine max*, une CE₁₀ (45 j) croissance de 25 mg/kg de matière sèche dans des sols contenant 0,72 % de matière organique.

Invertébrés

L'étude bibliographique effectuée par l'US EPA (2005) a répertorié différents travaux effectués sur des invertébrés du sol. Sur les 11 essais étudiés, aucun ne remplit les critères nécessaires pour être utilisé dans le cadre d'une évaluation du risque du vanadium.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Vertébrés

L'étude bibliographique effectuée par l'US EPA (2005) a répertorié 916 références susceptibles de contenir des données de toxicité aviaire ou sur mammifères, et 834 ont été rejetées. Sur les études restantes, 36 références contiennent des données aviaires. Ces références répertorient 132 résultats parmi lesquels 66 NOAEL sont établis dont 3 sur des critères biochimiques, 5 comportementaux, 4 physiologiques, 3 pathologiques, 9 de reproduction, 23 de croissance et 19 de survie. Il est à noter que ces résultats ont tous été obtenus sur des espèces domestiquées et que seules 3 espèces sont représentées (*Anas platyrhynchos*, *Coturnix japonica*, *Gallus domesticus*). Enfin, sur ces 66 NOAEL, 60 ont été obtenus sur la poule (*Gallus domesticus*).

De même, dans cette étude, 48 références bibliographiques contiennent des données sur mammifères comprenant 101 résultats toxicologiques exploitables incluant 52 NOAEL dont 10 sur des critères biochimiques, 7 comportementaux, 5 physiologiques, 4 pathologiques, 1 de reproduction, 20 de croissance et 5 de survie. Une donnée a été obtenue sur le cobaye (*Cavia porcellus*), 7 sur le mouton (*Ovis aries*), 1 sur le porc (*Sus scrofa*), 33 sur le rat (*Rattus norvegicus*) et 10 sur la souris (*Mus musculus*).

		Espèce	Critère d'effet NOAEL	Valeur (mg/kg de poids / jour)	Référence
Oiseaux	VOSO ₄	<i>Anas platyrhynchos</i>	3 semaines Cholestérol	0,309	White et Dieter, 1978 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	18 jours Glutathion	2,84	Hill, 1990 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	19 jours Chlorure	23,4	Hill, 1990 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Comportement	0,295	Cervantes et Jensen, 1986 (US EPA, 2005)
	V dans du phosphate dicalcique	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Comportement	0,524	Sell <i>et al.</i> , 1986 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	56 jours Comportement	1,31	Bressman <i>et al.</i> , 2002 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Comportement	1,82	Sell <i>et al.</i> , 1982 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Comportement	1,84	Benabdeljelil et Jensen, 1990 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Efficacité de l'assimilation	0,295	Cervantes et Jensen, 1986 (US EPA, 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet NOAEL	Valeur (mg/kg de poids / jour)	Référence
	V dans du phosphate dicalcique	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Physiologie générale	0,524	Sell <i>et al.</i> , 1986 (US EPA, 2005)
	Ca(VO ₃) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	21 jours Efficacité de l'assimilation	1,32	Romoser <i>et al.</i> , 1961 (US EPA, 2005)
	Ca(VO ₃) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	21 jours Efficacité de l'assimilation	1,59	Romoser <i>et al.</i> , 1961 (US EPA, 2005)
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	15 jours Histologie	0,489	Phillips <i>et al.</i> , 1982 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	21 jours Pathologie relative au poids	3,55	Hill, 1994 (US EPA, 2005)
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	20 semaines Histologie	5,45	Kubena et Phillips, 1983 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	7 jours Reproduction	0,275	Sell <i>et al.</i> , 1982 (US EPA, 2005)
	V dans du phosphate dicalcique	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Reproduction	0,325	Sell <i>et al.</i> , 1986 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	6 semaines Reproduction	0,366	Benabdeljelil et Jensen, 1989 (US EPA, 2005)
	VOCl ₂	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Reproduction	0,988	Ousterhout et Berg, 1981 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Reproduction	0,988	Ousterhout et Berg, 1981 (US EPA, 2005)
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	84 jours Reproduction	1,25	Kubena et Phillips, 1983 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Reproduction	3,95	Ousterhout et Berg, 1981 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	1 mois Reproduction	4,94	Hafez et Kratzer, 1976 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Coturnix japonica</i>	1 mois Reproduction	39,0	Hafez et Kratzer, 1976 (US EPA, 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet NOAEL	Valeur (mg/kg de poids / jour)	Référence
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	25 semaines Croissance	0,244	Phillips <i>et al.</i> , 1982 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	0,279	Cervantes et Jensen, 1986 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	0,284	Nielson <i>et al.</i> , 1980 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	0,295	Cervantes et Jensen, 1986 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	5 semaines Croissance	0,344	Hill, 1979 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	8 semaines Croissance	0,366	Benabdeljelil et Jensen, 1989 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	6 semaines Croissance	0,475	Jensen et Maurice, 1980 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	19 jours Croissance	0,711	Hill, 1990 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	19 jours Croissance	0,711	Hill, 1990 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	14 jours Croissance	0,904	Hathcock <i>et al.</i> , 1964 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	0,988	Ousterhout et Berg, 1981 (US EPA, 2005)
	Ca(VO ₃) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	21 jours Croissance	1,050	Romoser <i>et al.</i> , 1961 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	14 jours Croissance	1,22	Qureshi <i>et al.</i> , 1999 (US EPA, 2005)
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	56 jours Croissance	1,26	Kubena et Phillips, 1983 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	1,84	Benabdeljelil et Jensen, 1990 (US EPA, 2005)
	VOCl ₂	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	1,98	Ousterhout et Berg, 1981 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	1,98	Ousterhout et Berg, 1981 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	2,20	Sell <i>et al.</i> , 1982 (US EPA, 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet NOAEL	Valeur (mg/kg de poids / jour)	Référence
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	2,34	Nelson <i>et al.</i> , 1962 (US EPA, 2005)
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	28 jours Croissance	2,36	Kubena <i>et al.</i> , 1986 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	2,68	Nelson <i>et al.</i> , 1962 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Croissance	2,87	Hafez et Kratzer, 1976 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Coturnix japonica</i>	4 semaines Croissance	46,1	Hafez et Kratzer, 1976 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	14 jours Survie	0,859	Hatchcock <i>et al.</i> , 1964 (US EPA, 2005)
	VOCl ₂	<i>Gallus domesticus</i>	3 semaines Survie	0,962	Blalock et Hill, 1987 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	2 semaines Survie	1,72	Hill, 1979 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	5 semaines Survie	2,15	Hill, 1974 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	2 semaines Survie	2,15	Hill, 1979 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	5 semaines Survie	2,15	Hill, 1974 (US EPA, 2005)
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	28 jours Survie	2,36	Kubena <i>et al.</i> 1986 (US EPA, 2005)
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	84 jours Survie	2,50	Kubena et Phillips 1983 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Survie	2,87	Hafez et Kratzer, 1976 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	5 semaines Survie	2,87	Hafez et Kratzer, 1976 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	21 jours Survie	3,55	Hill, 1994 (US EPA, 2005)
	Ca ₃ (VO ₄) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	28 jours Survie	4,76	Kubena <i>et al.</i> , 1985 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	4 semaines Survie	5,74	Hafez et Kratzer, 1976 (US EPA, 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet NOAEL	Valeur (mg/kg de poids / jour)	Référence
	Ca(VO ₃) ₂	<i>Gallus domesticus</i>	21 jours Survie	6,37	Romoser <i>et al.</i> , 1961 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	14 jours Survie	7,15	Qureshi <i>et al.</i> , 1999 (US EPA, 2005)
	VO ₂	<i>Anas platyrhynchus</i>	12 semaines Survie	12,0	White et Dieter, 1978 (US EPA, 2005)
	Vanadate (V ⁵⁺)	<i>Anas sp.</i>	15 jours Survie	13,4	Van Vleet <i>et al.</i> , 1981 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Gallus domesticus</i>	1 mois Survie	14,8	Hafez et Kratzer, 1976 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Coturnix japonica</i>	4 semaines Survie	98,7	Hafez et Kratzer, 1976 (US EPA, 2005)
Mammifères	V ₂ O ₅	<i>Rattus norvegicus</i>	3 mois Hémoglobine	0,0220	Mravcova <i>et al.</i> , 1989 (US EPA, 2005)
	Vanadate (V ⁵⁺)	<i>Rattus norvegicus</i>	6 semaines (Na ⁺ K ⁺)-ATPase	0,978	Jadhav et Jandhyala, 1983 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	3 mois Protéines totales	1,05	Domingo <i>et al.</i> , 1985 (US EPA, 2005)
Mammifères	NH ₄ VO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	4 semaines Acide ascorbique	1,18	Zaporowska, 1994 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	2 semaines (Na ⁺ K ⁺)-ATPase	2,23	Bogden <i>et al.</i> , 1982b (US EPA, 2005)
	Na ₃ VO ₄	<i>Cavia porcellus</i>	20 jours Sodium	2,55	MacDonald <i>et al.</i> , 1988 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Ovis aries</i>	84 jours Hémoglobine	5,69	Hansard, <i>et al.</i> , 1978 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Sus scrofa</i>	10 semaines Glutathion peroxydase	8,33	Van Vleet <i>et al.</i> , 1981 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	2 mois Hématocrite	10,8	Susic et Kentera, 1986 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	24 semaines Hématocrite	14,0	Susic et Kentera, 1988 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	4 semaines Comportement	1,18	Zaporowska <i>et al.</i> , 1993 (US EPA, 2005)
	Na ₃ VO ₄	<i>Mus musculus</i>	9 jours Comportement	2,08	Sanchez <i>et al.</i> , 1991 (US EPA, 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet NOAEL	Valeur (mg/kg de poids / jour)	Référence
	NH ₄ VO ₃	<i>Ovis aries</i>	2 semaines Comportement	4,00	Hansard <i>et al.</i> , 1978 (US EPA, 2005)
	Analytical NH ₄ VO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	4 semaines Comportement	4,93	Zaporowska, 1994 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Ovis aries</i>	90 jours Comportement	5,46	Hansard <i>et al.</i> , 1982 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ ou Na ₃ VO ₄	<i>Rattus norvegicus</i>	3 mois Comportement	8,54	Parker et Sharma, 1978 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ 5 H ₂ O	<i>Mus musculus</i>	9 jours Comportement	30,2	Paternain <i>et al.</i> , 1990 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	2 semaines Excrétion	2,23	Domingo <i>et al.</i> , 1985 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Ovis aries</i>	84 jours Efficacité de l'assimilation	5,69	Hansard <i>et al.</i> , 1978 (US EPA, 2005)
	Vanadate (V ⁵⁺)	<i>Rattus norvegicus</i>	6 semaines Pression sanguine	11,4	Jadhav et Jandhyala, 1983 (US EPA, 2005)
Mammifères	VOSO ₄ 5H ₂ O	<i>Rattus norvegicus</i>	6 mois Modifications Physiologiques générales	11,6	Cadene <i>et al.</i> , 1996 (US EPA, 2005)
	Na ₃ VO ₄	<i>Rattus norvegicus</i>	14 jours Modifications Physiologiques générales	81,5	Hamel et Duckworth, 1995 (US EPA, 2005)
	V ₂ O ₅	<i>Rattus norvegicus</i>	3 mois Poids des organes	0,0220	Mravcova <i>et al.</i> , 1989 (US EPA, 2005)
	V ₂ O ₅	<i>Rattus norvegicus</i>	6 mois Poids des organes	0,106	Mravcova <i>et al.</i> , 1993 (US EPA, 2005)
	Na ₃ VO ₄	<i>Mus musculus</i>	12 jours Pathologie liée au poids	4,16	Sanchez <i>et al.</i> , 1991 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ 5H ₂ O	<i>Mus musculus</i>	9 jours Poids des organes	7,55	Paternain <i>et al.</i> , 1990 (US EPA, 2005)
	Na ₃ VO ₄	<i>Mus musculus</i>	12 jours Reproduction	4,16	Sanchez <i>et al.</i> , 1991 (US EPA, 2005)
	V ₂ O ₅	<i>Rattus norvegicus</i>	8 semaines Croissance	0,0220	Mravcova <i>et al.</i> , 1989 (US EPA, 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet NOAEL	Valeur (mg/kg de poids / jour)	Référence
	VOSO ₄	<i>Rattus norvegicus</i>	519 jours Croissance	0,534	Schroeder <i>et al.</i> , 1970 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄	<i>Mus musculus</i>	520 jours Croissance	0,674	Schroeder et Mitchener, 1975 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	10 semaines Croissance	1,03	Daniel et Lillie, 1938 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	2 semaines Croissance	2,23	Bogden <i>et al.</i> , 1982b (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	3 semaines Croissance	3,43	Sanchez <i>et al.</i> , 1998 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	3 mois Croissance	3,84	Domingo <i>et al.</i> , 1985 (US EPA, 2005)
	Na ₃ VO ₄	<i>Mus musculus</i>	9 jours Croissance	4,16	Sanchez <i>et al.</i> , 1991 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	4 semaines Croissance	4,93	Zaporowska <i>et al.</i> , 1993 (US EPA, 2005)
Mammifères	NH ₄ VO ₃	<i>Ovis aries</i>	90 jours Croissance	5,46	Hansard <i>et al.</i> , 1982 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Ovis aries</i>	84 jours Croissance	5,69	Hansard <i>et al.</i> , 1978 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Ovis aries</i>	84 jours Croissance	5,69	Hansard <i>et al.</i> , 1978 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	1 semaines Croissance	7,06	Adachi <i>et al.</i> , 2000 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ xH ₂ O	<i>Rattus norvegicus</i>	12 semaines Croissance	7,64	Dai <i>et al.</i> , 1995 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	12 semaines Croissance	9,68	Dai <i>et al.</i> , 1995 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	2 mois Croissance	10,8	Susic et Kentera, 1986 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ 5H ₂ O	<i>Rattus norvegicus</i>	6 mois Croissance	11,6	Cadene <i>et al.</i> , 1996 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	3 semaines Croissance	24	Meyerovitch <i>et al.</i> , 1987 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	24 semaines Croissance	136	Susic et Kentera, 1988 (US EPA, 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet NOAEL	Valeur (mg/kg de poids / jour)	Référence
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	2 semaines Croissance	21 695	Higashino <i>et al.</i> , 1983 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄	<i>Mus musculus</i>	520 jours Survie	0,701	Schroeder et Mitchener, 1975 (US EPA, 2005)
	Na ₃ VO ₄	<i>Mus musculus</i>	12 jours Survie	4,16	Sanchez <i>et al.</i> , 1991 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	10 semaines Survie	9,6	Daniel et Lillie, 1938 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ 5H ₂ O	<i>Rattus norvegicus</i>	6 mois Survie	11,6	Cadene <i>et al.</i> , 1996 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ 5H ₂ O	<i>Mus musculus</i>	9 jours Survie	30,2	Paternain <i>et al.</i> , 1990 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	1 semaines Croissance	7,06	Adachi <i>et al.</i> , 2000 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ xH ₂ O	<i>Rattus norvegicus</i>	12 semaines Croissance	7,64	Dai <i>et al.</i> , 1995 (US EPA, 2005)
Mammifères	NH ₄ VO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	12 semaines Croissance	9,68	Dai <i>et al.</i> , 1995 (US EPA, 2005)
	NH ₄ VO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	2 mois Croissance	10,8	Susic et Kentera, 1986 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ 5H ₂ O	<i>Rattus norvegicus</i>	6 mois Croissance	11,6	Cadene <i>et al.</i> , 1996 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	3 semaines Croissance	24	Meyerovitch <i>et al.</i> , 1987 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	24 semaines Croissance	136	Susic et Kentera, 1988 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	2 semaines Croissance	21 695	Higashino <i>et al.</i> , 1983 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄	<i>Mus musculus</i>	520 jours Survie	0,701	Schroeder et Mitchener, 1975 (US EPA, 2005)
	Na ₃ VO ₄	<i>Mus musculus</i>	12 jours Survie	4,16	Sanchez <i>et al.</i> , 1991 (US EPA, 2005)
	NaVO ₃	<i>Rattus norvegicus</i>	10 semaines Survie	9,6	Daniel et Lillie, 1938 (US EPA, 2005)
	VOSO ₄ 5H ₂ O	<i>Rattus norvegicus</i>	6 mois Survie	11,6	Cadene <i>et al.</i> , 1996 (US EPA, 2005)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

		Espèce	Critère d'effet NOAEL	Valeur (mg/kg de poids / jour)	Référence
	VOSO4 5H2O	<i>Mus musculus</i>	9 jours Survie	30,2	Paternain <i>et al.</i> , 1990 (US EPA, 2005)

Vis-à-vis des oiseaux, la moyenne géométrique des NOAEL pour le vanadium, calculée sur l'ensemble des données, est de 1,74 mg/kg de poids/jour. Les NOAEL les plus faibles et les plus élevés sont respectivement de 0,244 et 98,7 mg/kg de poids/jour. La valeur la plus faible a été obtenue lors d'un essai de 25 semaines sur *Gallus domesticus* par Phillips *et al.* (1982) en utilisant comme critère d'effet la croissance. Bien que très faible, cette valeur n'est pas aberrante, le NOAEL croissance vis-à-vis des oiseaux étant, dans 7 essais sur 23, inférieur à 0,5 mg/kg de poids/jour, indépendamment de la durée d'exposition.

Vis-à-vis des mammifères, la moyenne géométrique des NOAEL, calculée sur l'ensemble des données, est de 4,14 mg/kg de poids/jour. Les NOAEL les plus faibles et les plus élevés sont respectivement de 0,022 et 21 695 mg/kg de poids/jour. Le NOAEL le plus faible a été obtenu lors d'un essai de 3 mois sur *Rattus norvegicus* par Mravcova *et al.* (1989) en utilisant comme critères d'effet l'apparition de modifications biochimiques et/ou d'une pathologie. La même valeur est obtenue par ces auteurs pour le taux de croissance lors d'un essai de 8 semaines. Toutefois, cette valeur est très protectionniste. En effet, la moyenne géométrique des NOAEL obtenue pour des durées d'exposition supérieures ou égales à 90 jours est de 1,72 et 0,97 mg/kg de poids/jour respectivement pour tous critères de toxicité confondus ou en ne retenant que les critères de biochimie, pathologie et croissance, ces derniers critères étant les plus sensibles.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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 16 janvier 2009 portant la 31^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Pentoxyde de vanadium (CAS n° 1314-62-1) :

Classification : Muta. Cat. 3; R68 - Repr. Cat. 3; R63 - T; R48/23 - Xn; R20/22 - Xi; R37 N; R51-53

Indications de danger : T, N

Phrases de risque : R 20/22 - 37 - 48/23 - 51/53 - 63 - 68

Conseils de prudence : S 1/2 - 36/37 - 38 - 45 - 61

Hydrogénophosphate de l'oxyde de vanadium (IV) hémihydraté dopé au lithium, zinc, molibdène, fer et chlore (pas de numéro CAS mais EC n° 407-350-7) :

Classification : Xn; R20-48/22 - Xi; R41 - N; R51-53

Indications de danger : Xn, N

Phrases de risque : R 20 - 41 - 48/22 - 51/53

Conseils de prudence : S 2 - 22 - 26 - 36/39 - 61

Europe : Règlement (CE) N° 1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Pentoxyde de vanadium (CAS n° 1314-62-1)

Classe de codes et catégories de danger : Muta. 2 - Repr. 2 - STOT RE 1 - Acute Tox. 4 (*) - Acute Tox. 4 (*) - STOT SE 3 - Aquatic Chronic 2 (Muta cell germ, cat 2 - Tox repro, cat 2d - Tox spéc orga cibles, exp répétée, cat 1 - Tox aigue inh, cat 4 - Tox aigue vo, cat 4 - Tox spéc orga cibles, exp unique, cat 3: irrit voies resp - Danger chron env aqua, cat 2)

Codes (s) des mentions de danger : H341 - H361d - H372 - H332 - H302 - H335 - H411

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Codes des pictogrammes : GHS08 - GHS07 - GHS09

Hydrogénophosphate de l'oxyde de vanadium (IV) hémihydraté dopé au lithium, zinc, molybdène, fer et chlore (pas de numéro CAS mais EC n° 407-350-7) :

Classe de codes et catégories de danger : Acute Tox. 4 - STOT RE 2 - Eye Dam. 1 - Aquatic Chronic 2 (Tox aigue par inhalation cat 4 - Tox spéc pour certains organes exposition spécifique cat 2 - Lésions oculaires graves / irritation oculaires cat 1 - danger pour les milieu aquatique - danger chronique cat 2.

Codes (s) des mentions de danger : H332 - H373 - H318 - H411

Codes des pictogrammes : GHS08 - GHS05 - GHS07 - GHS09

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 : 1130 - 1131 - 1155 - 1176

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail

Notes documentaires INRS ED 984 "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2245-202-06 "Indices biologiques d'exposition"

- **Air :** vanadium poussières et fumées (en V_2O_5) VME : 0,05 mg/m³
- **Indices biologiques d'exposition :** pentoxyde de vanadium dans les urines : 50 µg/g de créatinine (valeur des hygienistes americains de l'ACGIH) et 70 µg/g de créatinine (valeur des hygienistes allemand de DFG) (INRS 2006b).

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

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

Non concerné.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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

Non concerné.

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2008)

Non concerné.

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.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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

Non concerné.

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

Non concerné.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	< 0,1 µg/100 mL
Urine	< 1 µg/g de créatinine
Cheveux	non déterminé
Placenta	non déterminé

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

5.5.1 Compartiment aquatique

Eau douce

Les essais écotoxicologiques ont montré que la toxicité du vanadium vis-à-vis des organismes dulçaquicoles et des organismes marins est statistiquement non différente (van Vlaardingen *et al.*, 2005). De ce fait, la PNEC est dérivée à partir de l'ensemble des données. La plus faible des données chroniques est de 0,041 mg/L, elle a été obtenue par Holdway et Sprague (1979) sur le poisson *Jordanella floridae*; après une exposition de 28 jours en utilisant la croissance comme critère de toxicité.

Des données chroniques étant disponibles pour trois niveaux trophiques standard (algues, crustacés et poissons), en accord avec le TGD, un facteur 10 est utilisé sur la NOEC la plus faible.

D'où :

$$PNEC_{\text{EAU douce}} = 4,1 \mu\text{g/L}$$

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Eau marine

Conformément au TGD, la $PNEC_{\text{eau marine}}$ est dérivée en utilisant un facteur 100 pour prendre en compte la biodiversité marine.

D'où :

$$PNEC_{\text{EAU marine}} = 0,41 \mu\text{g/L}$$

5.5.2 Compartiment sédimentaire

Aucune donnée concernant la toxicité du vanadium vis-à-vis des organismes du sédiment n'a été recensée. Il est donc proposé de dériver une PNEC en utilisant la méthode des coefficients de partage (CE, 1996). La PNEC sédiment est calculée en utilisant les valeurs du TGD relatives aux matières en suspension (MES).

$$PNEC_{\text{mes}} = (K_{\text{mes-eau}}/RHO_{\text{mes}}) \times (PNEC_{\text{eau}}) \times 1\,000$$

$$RHO_{\text{mes}} = \text{Densité des matières en suspension (humide) (valeur par défaut : } 1\,150 \text{ kg/m}^3\text{)}$$

$K_{\text{mes-eau}}$: Coefficient de partage entre les MES et l'eau (5 754,4 m³/m³, van Vlaardingen *et al.*, 2005)

$$\text{D'où : } PNEC_{\text{mes}} = 5,13 \text{ mg/kg MES humides} = 23,6 \text{ mg/kg MES secs}$$

D'où :

$$PNEC_{\text{mes}} = 23,6 \text{ mg/kg MES secs}$$

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

5.5.3 Compartiment terrestre

Sol

Des données chroniques sur le vanadium, vis-à-vis des organismes du sol sont disponibles pour deux niveaux trophiques (micro-organismes du sol et plantes macrophytes). La plus faible NOEC est de 1,6 mg/L. Elle a été obtenue sur des micro-organismes du sol lors d'une exposition de 9 jours en utilisant comme critère de toxicité l'inhibition de la respiration. En accord avec le TGD, un facteur 50 doit être utilisé pour dériver la PNEC.

D'où :

$$PNEC_{\text{sol}} = 0,032 \text{ mg/kg}$$

Oiseaux

Vis-à-vis des oiseaux, l'US EPA (2005) indique une valeur de toxicité de référence pour le vanadium de 0,344 mg/kg de poids/jour. Cette valeur est supérieure au plus faible NOAEL mais inférieure au plus faible LOAEL.

Le NOAEL_{orale} le plus faible, parmi les études répertoriées de toxicité chronique sur les oiseaux dans cette revue, pour le vanadium, est de 0,244 mg/kg de poids/jour. Il a été obtenu lors d'un essai de 25 semaines sur *Gallus domesticus* par Phillips *et al.* (1982) en utilisant la croissance comme critère d'effet.

En accord avec le TGD, un facteur de sécurité de 30 peut être utilisé pour dériver une PNEC_{orale}, et en utilisant un coefficient de conversion de 8 pour la transformation des données de mg/kg de poids/jour à mg/kg de nourriture.

D'où :

$$PNEC_{\text{orale}} = 65,1 \text{ } \mu\text{g /kg de nourriture}$$

Mammifères

Vis-à-vis des mammifères, l'US EPA (2005) indique une valeur de toxicité de référence pour le vanadium de 4,16 mg/kg de poids/jour. Cette valeur est supérieure au plus faible NOAEL mais inférieure au plus faible LOAEL.

Parmi les études de toxicité chronique sur les mammifères répertoriées pour le vanadium dans cette revue, le NOAEL_{orale} retenu est de 0,022 mg/kg de poids/jour. Cette valeur a été obtenue par Mravcova *et al.* (1989) sur *Rattus norvegicus* lors d'un essai de 3 mois, en utilisant comme critère d'effet l'apparition de modifications biochimiques et/ou d'une pathologie, mais également, le taux de croissance lors d'un essai de 8 semaines.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

En accord avec le TGD, un facteur de sécurité de 30 peut être utilisé pour dériver une $PNEC_{orale}$, et en utilisant un coefficient de conversion de 20 pour la transformation des données de mg/kg de poids/jour à mg/kg de nourriture.

D'où :

$$PNEC_{orale} = 14,6 \mu\text{g/kg de nourriture}$$

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

6.1 Familles de substances

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

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

Les échantillons doivent être prélevés dans des flacons plastique tel que polyéthylène haute densité ou PTFE. Ces récipients doivent être préalablement nettoyés avec de l'acide nitrique à 10 % (v/v) 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. Ces précautions dépendent de la forme recherchée de vanadium : vanadium dissous, particulaire (filtration sur site lors du prélèvement et acidification du filtrat à $\text{pH} < 2$ pour ces 2 formes) ou total (acidification à $\text{pH} < 2$ sur site). Dans tous les cas, 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 vanadium sous trois formes :

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

- Le vanadium 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 vanadium particulaire, il se retrouve sur le filtre de porosité 0,45 µm, et il est dosé après attaque acide du filtre,
- Le vanadium total, il est obtenu en faisant la somme des dosages du vanadium dissous et du vanadium particulaire ; il est cependant possible d'effectuer l'analyse de l'élément total en procédant à une digestion appropriée de l'eau (sans l'avoir filtrée au préalable).

Dosage

A ce stade de l'analyse, l'échantillon se trouve soit sous forme liquide dans un milieu acide, soit sur un porte-échantillon.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du vanadium minéralisé et une technique (la fluorescence X) pour le dosage du vanadium élémentaire directement sur le filtre.

- 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 « vanadium »). La différence entre les 2 méthodes se situe au niveau de l'atomisation, la flamme ne permettant pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection faibles.

- 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 plomb 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.

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

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

- La Fluorescence X

Cette technique spectrométrique permet de s'affranchir de la préparation chimique puisque les filtres sont directement soumis au rayonnement X. Les rayons X de plus faible énergie émise

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

par fluorescence sont caractéristiques des éléments recherchés. Les intensités des raies étant proportionnelles à la quantité d'éléments, une analyse quantitative peut être réalisée moyennant l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

6.2.2 Air

Prélèvement

Les méthodes normalisées qui existent s'appliquent au domaine de l'hygiène, dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air des lieux de travail. Il s'agit d'effectuer un prélèvement de particules sur un filtre à des débits de l'ordre du $L \cdot \text{min}^{-1}$ pour des volumes compris entre 200 et 1 500 L.

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 vanadium. Dans ce cas, les prélèvements de vanadium dans des effluents canalisés sont effectués dans des conditions d'isocinétisme (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 approprié (H_2O_2 et HNO_3).

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

Extraction

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

Dosage

A ce stade de l'analyse, l'échantillon se trouve soit sous forme liquide dans un milieu acide, soit sur un porte-échantillon.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du vanadium minéralisé et une technique (la fluorescence X) pour le dosage du vanadium élémentaire directement sur le filtre.

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

- 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 « vanadium »). La différence entre les 2 méthodes se situe au niveau de l'atomisation, la flamme ne permettant pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection faibles.

- 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 vanadium 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.

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

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

- La Fluorescence X

Cette technique spectrométrique permet de s'affranchir de la préparation chimique puisque les filtres sont directement soumis au rayonnement X. Les rayons X de plus faible énergie émise par fluorescence sont caractéristiques des éléments recherchés. Les intensités des raies étant proportionnelles à la quantité d'éléments, une analyse quantitative peut être réalisée moyennant l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

6.2.3 Sols

Prélèvement

Pré-traitement de l'échantillon avant analyse

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

Extraction

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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 normes qui concernent plusieurs métaux, dont le vanadium :

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

Dosage

A ce stade de l'analyse, l'échantillon se trouve sous forme liquide dans un milieu acide.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du vanadium minéralisé.

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

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

- 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 vanadium 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.

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

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

Il existe également une technique pour le dosage du vanadium élémentaire directement dans l'échantillon de sols : la fluorescence X.

- La Fluorescence X

Cette technique spectrométrique permet de s'affranchir de la préparation chimique puisque les filtres sont directement soumis au rayonnement X. Les rayons X de plus faible énergie émise par fluorescence sont caractéristiques des éléments recherchés. Les intensités des raies étant proportionnelles à la quantité d'éléments, une analyse quantitative peut être réalisée moyennant l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

6.2.4 Autres compartiments

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

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

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

Domaine d'application

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

B / NF EN ISO 11885 : Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction - Mars 1998.

Domaine d'application

La norme prescrit une méthode de dosage pour les 3 formes de vanadium (dissous, particulaire ou total) dans les eaux brutes, potables ou résiduaires. La limite de détection pour le vanadium à 10 µg/L pour les quatre longueurs d'onde suivantes 290,882 nm, 292,402 nm, 310,230 nm et 311,071 nm.

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

Principe

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Interférents

Dans le cas du vanadium, les interférents majeurs connus sont Cr, Fe, Mn, Mo et Ti.

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

Domaine d'application

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

Le domaine de travail optimal pour le vanadium s'étend de 20 à 200 µg/L avec une limite de détection de 2 µg/L.

Principe

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

Interférents

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

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

Domaine d'application

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

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Principe

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

Interférents

Il existe 2 types d'interférence :

- les interférences spectrales. Dans le cas du vanadium, pour l'isotope 51, les interférences sont dues aux ions polyatomiques ClO, SOH, ClN et ArNH. Ces ions correspondent à des combinaisons entre le gaz vecteur (argon) et certaines espèces de la matrice (les ions chlorures, sodium et hydroxyde y sont particulièrement présents).
- Les interférences non spectrales. Elles dépendent des différentes propriétés physiques des solutions (matrice, viscosité) qui peuvent avoir un effet sur le signal. Ce type d'interférence peut être corrigé avec l'utilisation d'un étalon interne ou par dilution de l'échantillon. Ces interférences peuvent également provenir de la salinité de la solution, ou des résidus de l'échantillon, qui ont tendance à créer un effet mémoire. Ceci démontre l'intérêt de réaliser des contrôles avec des blancs de solution.

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

Domaine d'application

Cette norme décrit une méthode générale de dosage de 36 éléments chimiques dont le vanadium, présents dans les particules d'aérosols, et ce, quelle que soit la méthode d'échantillonnage. Le dosage est réalisé par spectrométrie atomique (émission ou absorption). Elle ne convient pas pour évaluer l'exposition totale à un élément quand celui-ci est présent simultanément sous forme de composés volatils et de particules.

Principe

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

choisies en fonction des éléments à doser, de la composition de l'échantillon et éventuellement de la nature du filtre.

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

Interférents

Il peut s'avérer nécessaire d'effectuer une correction interéléments, , de choisir une autre longueur d'onde.

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

Domaine d'application

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

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

Principe

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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

Domaine d'application

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

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

Principe

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

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

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

Domaine d'application

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

I / 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.

J / 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.

Les solutions sont utilisées juste au moment de la préparation des échantillons à cause des risques de contamination des échantillons par l'environnement (air, poussières).

Il faut également nettoyer la verrerie (de préférence à l'acide nitrique à 10 %).

Dans les cas de filtration, veillez à la 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).

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Interférents

Les interférents en spectrométrie de fluorescence X dus à des chevauchements de raies du spectre sont éliminés en utilisant les algorithmes fournis avec le logiciel de traitement des analyses ; les effets de matrice ainsi que les artéfacts spectraux. sont également pris en compte par le logiciel.

K / PR NF EN 15309 : Caractérisation des déchets et du sol - Détermination de la composition élémentaire par fluorescence X - (enquête probatoire novembre 2005 - date de publication prévue : octobre 2007)

Domaine d'application

Cette norme décrit un mode opératoire permettant de doser quantitativement des éléments majeurs et éléments traces dans les sols, les matériaux de type sol et les déchets solides homogènes. Il est possible de déterminer des niveaux de concentration compris entre 0,001 % et 100 % selon l'élément dosé et l'instrument utilisé (spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF) ou spectromètre de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WDXRF).

Principe

Après une préparation appropriée de l'échantillon si nécessaire, celui-ci est introduit dans le spectromètre. Les intensités des raies énergétiques du rayonnement fluorescent secondaire spécifiques de chaque élément sont mesurées et la composition chimique de l'échantillon est déterminée par référence aux courbes d'étalonnages établies préalablement.

Interférents

Les interférents en spectrométrie de fluorescence X dus à des chevauchements de raies du spectre sont éliminés en utilisant les algorithmes fournis avec le logiciel de traitement des analyses ; les effets de matrice ainsi que les artéfacts spectraux. sont également pris en compte par le logiciel.

6.3.2 Autres méthodes

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

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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

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

6.3.3 TABLEAU DE SYNTHÈSE

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

7. BIBLIOGRAPHIE

- Abbasi S.A., Nipanay P.C. and Soni R. (1993) - An examination of the water quality criteria of vanadium with reference to impact studies on freshwater teleost *Nuria denricus* (Hamilton). *Pollut Res*, **12**, 2, 85-90.
- Adachi A., Ogawa K., Tsushi Y., Nagao N. and Okano T. (2000) - Balance, excretion and tissue distribution of vanadium in rats after short-term ingestion. *J Health Sc*, **46**, 1, 59-62.
- Al-Bayati M.A., Culbertson M.R., Schreider J.P., Rosenblatt L.S. and Raabe O.G. (1992) - The lymphotoxic action of vanadate. *J Environ Pathol Toxicol Oncol*, **11**, 83-91.
- Allen Y., Calow P. and Baird D. (1995) - A mechanistic model of contaminant-induced feeding inhibition in *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem*, **14**, 9, 1625-1630.
- Arnon D.I. (1958) The role of micronutrients in plant nutrition with special reference to photosynthesis and nitrogen assimilation. vol, *In: Trace elements*, C. A. Lamb, G. Bentley and J. M. Beattie Eds, 1-32.
- Arnon D.I. and Wessel G. (1953) - Vanadium as an essential element for green plants. *Nature*, **172**, 1039-1040.
- ATSDR (1992a) - Minimal Risk Levels (MRLs) for vanadium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- ATSDR (1992b) - Toxicological profile for vanadium and compounds. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. US Department of Health and Human Services, Public Health Service. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- Aureliano M. and Gândara R.M.C. (2005) - Decavanadate effects in biological systems. *J Inorg Biochem*, **99**, 979-985.
- Barceloux D.G. (1999) - Vanadium. *Clin Toxicol*, **37**, 2, 265-278.
- Barry E.F, Rei. M.T., Reynolds H.H., and O'Brien J. (1975) - Determination of nickel and vanadium in the atmosphere of eastern Massachusetts. *Environ. Lett.*, 381 - 385.
- Benabdeljelil K. and Jensen L.S. (1989) - Effects of distillers dried grains with solubles and dietary magnesium, vanadium and chromium on hen performance and egg quality. *Nutr Rep Int*, **39**, 3, 451-459.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Benabdeljelil K. and Jensen L.S. (1990) - Effectiveness of ascorbic acid and chromium effects of dietary vanadium in interior egg quality. *Poult Sci*, **69**, 5, 781-786.

Bertrand D. (1942) - Le vanadium comme élément oligosynergique pour l'*Aspergillus niger*. *Ann Inst Pasteur*, **68**, 226-244.

Beusen J.M. and Neven B. (1987) - Toxicity of Vanadium to Different Freshwater Organisms. *Bull Environ Contam Toxicol*, **39**, 194-201.

Biggs W.R. and Swinehart J.H. (1976) Vanadium in selected biological systems. vol 6, In: *Metal ions in biological systems*, H. Sigel Eds, 141-196.

Birge W.J. (1978) - Aquatic toxicity of trace elements of coal and fly ash. Energy and Environmental Stress in Aquatic Systems. Augusta, Georgia, Gibbons, T.J.H.

Blalock T.L. and Hill C.H. (1987) - Studies on the role of iron in the reversal of vanadium toxicity in chicks. *Bio Trace Elem Res*, **14**, 3, 225-235.

Bockting G.J.M., Van de Plassche E.J., Struijs J. and Canton J.H. (1992) - Soil-water partition coefficients for some trace metals. RIVM Report. RIVM, Bilthoven, Netherland. [Http:// www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/679101013.html](http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/679101013.html).

Bogden J.D., Higashino H., Kemp F.W., Lavenhar M.A., Bauman J.W.J. and Aviv A. (1982) - Balance and tissue distribution of vanadium and relationship to sodium-potassium adenosine triphosphatase activity. *Trace Subst Environ Health*, **16**, 338-346.

Bogden J.D., Higashino H., Lavenhar M.A. and al. e. (1982) - Balance and tissue distribution of vanadium after short-term ingestion of vanadate. *J Nutr*, **112**, 2279-2285.

Bortolini O. and Conte V. (2005) - Vanadium (V) peroxocomplexes; Structure, chemistry and biological implications. *J Inorg Biochem*, **99**, 1549-1557.

Boscolo P., Carmignani M., Volpe A.R., Del Rosso G., Porcelli G. and Giuliano G. (1994) - Renal toxicity and arterial hypertension in rats chronically exposed to vanadate. *Occup Environ Med*, **51**, 500-503.

Boyarkina A.P. V.N.V., Krivyakora E.N., Nicolaen A.V., Tiukiupo E.B., (1978) On the accumulation of nickel and vanadium in the vicinity of industrial centres. vol 43(2), In: *Gig.i Sanit. (in Russian)*, Eds, 92-95.

Bressman R.B., Miles R.D., Comer C.W., Wilson H.R. and Butcher G.D. (2002) - Effect of dietary supplementation of vanadium in commercial egg type laying hens. *J Appl Poult Res*, **11**, 46-53.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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 Sci*, **148**, 5, 370-379.

Byerrum RU, Eckardt RE, Hopkins L.L. (1991) - Metals and their compounds in the environment. Weiheim, Federal Report of Germany. Meroan Eds. 1289-1297.

Byerrum RU, Eckardt RE, Hopkins L.L. (1974).- Vanadium. .National Academy of Sciences. Washington, DC., Eds, 1-117.

Cadene A., Mongold J.J., Soulie M.L., Magous R., Bali J.P., Teissedre P.L., Portet K., Serrano J.J. and Cros G. (1996) Effect of VOSO₄ on smooth muscle contractility and tissue levels after six-month treatment. *In: Int. Symp., 4th Met. Ions Biol. Med.*, P. Collery Eds, 448-450.

Clabre E. and Balwin L.A. (1999) - A new database suggests that the U-shaped, rather than sigmoidal, curve oredominates. *Bioscience*, **49**, 9, 725-732.

Cannon H.L. (1963) - The biogeochemistry of vanadium. *Soil Sci*, **96**, 3, 196-204.

Carlson R.M.K. (1977) - The structure of the native vanadium chromagen in tunicate blood cells. Palo Alto, California, USA. Stanford University. Ph.D. Thesis, 252.

Carmignani M. (1991) - Cardiovascular system and kidney as specific targets of chronic exposure to vanadate in the rat: functional and morphological findings. *Recent Develop in Tox*, **S14**, 124-127.

CE (1996) - Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances. European Commission. Luxemburg.

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.

Cervantes H.M. and Jensen L.S. (1986) - Interaction of monensin with dietary vanadium, potassium, and protein, and its effect on hepatic rubidium and potassium in chicks. *Poult Sci*, **65**, 8, 1591-1597.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Chakraborty A., Oinam S., Karmakar R. and Chatterjee M. (1998) - Vanadium toxicology - an assessment of the general health, haematological aspects and energy response in an Indian catfish *Clarias batrachus* (Linn). *BioMetals*, **11**, 95-100.

Chasteen N.D., Lord E.M., Thompson H.J. and Grady J.K. (1986) - Vanadium complexes of transferrin and ferritin in the rat. *Biochem Biophys Acta*, **884**, 84-92.

Comité sur les effets biologiques des Polluants atmosphériques (1974) - Vanadium. D. Washington, National Academy of Sciences.

Curran G., Azarnoff D. and Bolinger R. (1959) - Effect of cholesterol synthesis inhibition in normocholesteremic young men. *J Clin Invest*, **38**, 1251-1261.

Dai S. and McNeill J.H. (1994) - One year treatment of non-diabetic and streptozotocin-diabetic rats with vanadyl sulphate did not alter blood pressure or haematological indices. *Pharmacol Toxicol*, **74**, 110-115.

Dai S., Thompson K.H. and McNeill J.H. (1994a) - One year treatment of streptozotocin-induced diabetic rats with vanadyl sulphate. *Pharmacol Toxicol*, **74**, 101-109.

Dai S., Thompson K.H. and McNeill J.H. (1994b) - Toxicity studies on one year treatment of non-diabetic and streptozotocin-diabetic rats with vanadyl sulphate. *Pharmacol Toxicol*, **75**, 265-273.

Dai S., Vera E. and McNeill J.H. (1995) - Lack of hematological effect of oral vanadium treatment in rats. *Pharmacol Toxicol*, **76**, 4, 263-268.

Daniel E.P. and Lillie R.D. (1938) - Experimental vanadium poisoning in the white rat. *Public Health Reports*, **53**, 765.

Dimond E.G., Caravaca J. and Benchimol A. (1963) - Vanadium: excretion, toxicity, lipid effect in man. *Am J Clin Nutr*, **12**, 49-53.

Domingo J.L., Llobet J.M., Thomas J.M. and Corbella J. (1985) - Short-term toxicity studies of vanadium in rats. *J Appl Toxicol*, **5**, 418-421.

Domingo J.L., Paternain J.L., Llobet J.M. and al e. (1986) - Effects of vanadium reproduction, gestation, parturition, and lactation in rats upon oral administration. *Life Sci*, **39**, 819-824.

Dorfman D. (1977) - Tolerance of *Fundulus heteroclitus* to different metals in salt water. *Bul of N Jersey Acad Sci*, **22**, 21-23.

Dorn P.B. (1992) Case histories - the petroleum refining industry. vol 3, *In: Toxicity reduction evaluation and control, Water quality management library*, D. L. Ford Eds, 189-205.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Duffus John H. (2006) Carcinogenicity classification of vanadium pentoxide and inorganique vanadium compounds, the NTP study of carcinogenicity of inhaled vanadium pentoxide, and vanadium chemistry. *Reg. Toxicol and pharmacology*, **47** (2007) 110-114

Durfor C.N., Becker E. (1963) - Public water supplies of the 100 largest cities in the United States, 1962. US Geological Survey (Water - supply Paper n° 1812. Washington D.C.

Dutton W.F. (1911) - Vanadiumism. *J Am Med Assoc*, **56**, 22, 1648.

Edel J. and Sabbioni E. (1989) - Vanadium transport across placenta and milk of rats to the foetus and newborn. *Biol Trace Elem Res*, **22**, 265-275.

Eisler L., Simecek R. and Ustupsky J. (1968) - Effect of work in vanadium workshop on respiratory ways. *Prac Lek*, **20**, 2/3, 52-57.

Ernst W.R. and Garside E.T. (1987) - Lethal effects of vanadium to two life stages of brook trout *Salvelinus fontinalis* (Mitchill). *Can J Zool* **65**, 3, 628-634.

Fang W.X. and Wu P.W. (2004) - Elevated selenium and other mineral element concentrations in soil and plant tissue in bone coal sites in Haoping area, Ziyang County, China. *Plant Soil*, **261**, 1-2, 135-146.

Fargasova A. (1997) - Sensitivity of *Chironomus plumosus* larvae to V^{5+} , Mo^{6+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Cu^{+} metal ions and their combinations. *Bull Environ Contam Toxicol*, **59**, 956-962.

Fargasova A., Bumbalova A. and Havranek E. (1999) - Ecotoxicological effects and uptake of metals (Cu^{+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} , V^{5+}) in freshwater alga *Scenedesmus quadricauda*. *Chemosphere*, **38**, 5, 1165-1173.

Fawcett J., Farquhar S., Thou T., Lowe G. and Golding A. (1996) - The effect of oral vanadyl sulphate on body composition and performance in weight-training athletes. *Int J Sport Nutr*, **6**, 382-390.

Fawcett J., Farquhar S., Walker R., Thou T. and Shand B. (1997) - Oral vanadyl sulphate does not affect blood cells, viscosity or biochemistry in humans. *Pharmacol Toxicol*, **80**, 202-206.

Fichet D. and Miramand P. (1998) - Vanadium toxicity to three marine invertebrates larvae: *Crassostrea gigas*, *Paracentrotus lividus* and *Artemia salina*. *Chemosphere*, **37**, 7, 1363-1368.

Frank A., Galgan V., Roos A., Olsson M., Petersson L. and Bignert A. (1992) - Metal concentrations in seals from Swedish waters. *Ambio*, **21**, 529-538.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Franke K.W. and Moxon A.L. (1937) - The toxicity of orally ingested arsenic, selenium, tellurium, vanadium and molybdenum. *J Pharmacol Exp Ther*, **61**, 89-102.

Friberg L., Nordberg G.F., Kessler E. and Vouk V.B. (1986) - Handbook of the toxicology of metals. *Elsevier Science Publishers B.V.*, I et II, 2nd edition.

Giles M., Klaverkamp J. and Lawrence S. (1979) - The acute toxicity of saline groundwater and of vanadium to fish and invertebrates. Environment Alberta. Project N° AF 3.2.1 ; prepared for the Alberta Oil Sandq Environmental Research Prpgram (Edmonton).

Giles M.A. and Klaverkamp J.F. (1982) - The Acute Toxicity of Vanadium and Copper to Eyed Eggs of Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*). *Water Res*, **16**, 6, 885-889.

Gravenmier J.J., Johnston D.W. and Arnold W.R. (2005) - Acute toxicity of vanadium to the threespine stickleback, *Gasterosteus aculeatus*. *Environ Toxicol*, **20**, 1, 18-22.

Guide de la Chimie (2006) - Vanadium, pp. 752-753

Hafez Y.S. and Kratzer F.H. (1976) - The effect of diet on the toxicity of vanadium. *Poult Sci*, **55**, 3, 918-922.

Hamel F.G. and Duckworth W.C. (1995) - The relationship between insulin and vanadium metabolism in insulin target tissues. *Mol Cell Biochem*, **153**, 1-2, 95-102.

Hamilton S. (1995) - Hazard assessment of inorganics to three endangered fish in the Green River, Utah. *Ecotoxicol Environ Saf*, **30**, 134-142.

Hamilton S.J. and Buhl K.J. (1990) - Safety assessment of selected inorganic elements to fry of chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). *Ecotoxicol Environ Saf*, **20**, 307-324.

Hamilton S.J. and Buhl K.J. (1997) - Hazard Evaluation of Inorganics, Singly and in Mixtures, to Flannelmouth Sucker *Catostomus latipinnis* in the San Juan River, New Mexico. *Ecotoxicol Environl Saf*, **38**, 3, 296-308.

Hansard S.L.n., Ammerman C.B., Fick K.R. and Miller S.M. (1978) - Performance and vanadium content of tissues in sheep as influenced by dietary vanadium. *J Anim Sci*, **46**, 4, 1091-1095.

Hansard S.L., Ammerman C.B. and Henry P.R. (1982) - Vanadium metabolism in sheep. 2. Effect of dietary vanadium onperformance, vanadium excretion and bone deposition in sheep. *J Anim Sci*, **55**, 2, 350-356.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Hansen T.V., Aaseth J. and Alexander J. (1982) - The effect of chelating agents on vanadium distribution in the rat body and on uptake by human erythrocytes. *Arch Toxicol*, **50**, 195-202.

Hara T., Sonoda Y. and Iwai I. (1976) - Growth response of cabbage plants to transition elements under water culture conditions. I. Titanium, vanadium, chromium, manganese, and iron. *Soil Sci Plant Nutr*, **22**, 3, 307-315.

Hathcock J.N., Hill C.H. and Matrone G. (1964) - Vanadium toxicity and distribution in chicks and rats. *J Nutr*, **82**, 106-110.

Hauser R., Elreedy S., Hoppin J. and Christiani D. (1995) - Airway obstruction in boilermakers exposed to fuel oil ash. *Am J Respir Crit Care Med*, **152**, 1478-1484.

Hewitt E.J. (1953) - Metal interrelationships in plant nutrition. I. Effects of some metal toxicities on sugar beet, tomato, oat, potato, and marrowstem kale grown in sand culture. *J Exp Bot*, **4**, 10, 59-64.

Higashino H., Bogden J.D., Lavenhar M.A., Bauman J.W.J., Hirotsu T. and Aviv A. (1983) - Vanadium, sodium-potassium atpase, and potassium adaptation in the rat. *Am J Physiol*, **244**, 2, 105-111.

Hill C.H. (1974) - Influence of high levels of minerals on the susceptibility of chicks to *Salmonella gallinarum*. *J Nutr*, **104**, 10, 1221-1226.

Hill C.H. (1979) - The effect of dietary protein levels on mineral toxicity in chicks. *J Nutr*, **109**, 3, 501-507.

Hill C.H. (1990) - Interaction of vanadate and chloride in chicks. *Biol Trace Elem Res*, **23**, 1-10.

Hill C.H. (1994) - Interaction of vanadate and phosphorus in chicks. *Biol Trace Elem Res*, **46**, 3, 269-278.

Hilliard H. (1992) - Minerals yearbook, vol vol 1, Metals and Minerals

Hilliard H.E. (1987) Vanadium. The mineral year book - Mineral and metals. vol, In: Eds, 917-927.

Holdway D.A. and Sprague J.B. (1979) - Chronic toxicity of vanadium to flagfish. *Water Res*, **13**, 905-910.

Hopkins L.L., Cannon H.L., Musch A.T., Welch R.M. and Nielsen F.H. (1977) - Vanadium. *Geochem Environ*, **2**, 93-107.

Horner C.K., Burck D., Allison F. and Sherman M.S. (1942) - Nitrogen fixation by azotobacter as influenced by molybdenum and vanadium. *J Agric Res* **65**, 4, 173-193.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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

HSDB (2006a) - Ammonium metavanadate. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2006b) - Vanadium, Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2006c) - Vanadium oxytrichloride. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2006d) - Vanadium pentoxide, Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2006e) - Vanadium tetrachloride. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2006f) - Vanadium trioxide. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2006g) - Vanadyl sulfate. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

Huang R., Liu P., Yuan Z., Lin J. and Liu Y. (1989) - Radiological observations on workers exposed to vanadium. *Zhonghua Yufang Yixue Zazhi*, **23**, 5, 283-285.

HydroQual Laboratories Ltd (1994) - Toxicity test results. Vanadium. *Eisenia fetida*. HydroQual Laboratories Ltd. Calgary, Alberta, Canada.

HydroQual Laboratories Ltd (1994) - Toxicity test results. Vanadium. *Lactuca sativa*. HydroQual Laboratories Ltd. Calgary, Alberta, Canada.

HydroQual Laboratories Ltd (1994) - Toxicity test results. Vanadium. *Raphanus sativa*. HydroQual Laboratories Ltd. Calgary, Alberta, Canada.

IARC (2003) - IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans. IARC. <http://www.inchem.org/documents/iarc/iarc/iarc740.htm>.

ICRP (1960) - Report of committee II on permissible dose for internal radiation - Recommendations of the international commission on radiological protection. Pergamon Press. Oxford.

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

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

Irsigler G., Visser P. and Spangenberg P. (1999) - Asthma and chemical bronchitis in vanadium plant workers. *Am J Ind Med*, **35**, 366-374.

Ishida O., Kihira K., Tsukamoto Y. and Marumo F. (1989) - Improved determination of vanadium in biological fluids by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Clin Chem*, **35**, 127.

IUCLID (2000a) - Ammonium vanadium oxide. EUROPEAN COMMISSION -European Chemicals Bureau. Year 2000- CD-ROM edition.

IUCLID (2000b) - Divanadium pentoxide. EUROPEAN COMMISSION, European Chemicals Bureau. Year 2000- CD-ROM edition.

IUCLID (2000c) - Vanadium. EUROPEAN COMMISSION, European Chemicals Bureau. Year 2000- CD-ROM edition.

Ivancsits S., Pilger A., Diem E., Schaffer A. and Rudiger H.W. (2002) - Vanadate induces DNA strand breaks in cultured human fibroblasts at doses relevant to occupational exposure. *Mutat Res*, **519**, 1-2, 25-35.

Jacks G. (1976) - Vanadium in an area just outside Stockholm. *Environ Pollut*, **11**, 289-295.

Jadhav A.L. and Jandhyala B.S. (1983) - Effects of chronic administration of vanadate on blood pressure, heart rate and Na⁺/K⁺-atpase activity in adult male wistar rats. *Arch Int Pharmacodyn Ther*, **263**, 1, 74-84.

Jensen L.S. and Maurice D.V. (1980) - Dietary chromium and interior egg quality. *Poult Sci*, **59**, 2, 341-346.

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

JOCE (1996) - Commission Directive 96/54/EC, 22th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

JOCE (1998) - Commission Directive 98/73/EC, 24th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

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

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Kanisawa M. and Schroeder H.A. (1967) - Life-term studies on the effects of arsenic, germanium, tin, and vanadium on spontaneous tumours in mice. *Cancer Res*, **27**, 1192-1195.

Kaplan D.I., Sajwan K.S., Adriano D.C. and Gettier S. (1990) - Phytoavailability and toxicity of beryllium and vanadium. *Water air soil pollut*, **53**, 3/4, 203-212.

Kawai T., Seiji K., Watanabe T., Nakatsuka H. and Ikeda M. (1989) - Urinary vanadium as a biological indicator of exposure to vanadium. *Int Arch Occup Environ Health*, **61**, 283-287.

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

Kirk-Othmer (2004) - Encyclopedia of Chemical Technology. New-York, John Wiley and Sons. 5th, vol 25, pp. 513-545

Kiviluoto M. (1980) - Observations on the lungs of vanadium workers. *Br J Ind Med*, **37**, 363-366.

Kiviluoto M., Pyy L. and Pakarinen A. (1980) - Fingernail cystine of vanadium workers. *Int Arch Occup Environ Health*, **46**, 179-182.

Kiviluoto M., Pyy L. and Pakarinen A. (1979a) - Serum and urinary vanadium pentoxide. *Int Arch Occup Environ Health*, **48**, 251-256.

Kiviluoto M., Rasanen O., Rinne A. and M. R. (1979b) - Effects of vanadium on the upper respiratory tract of workers in a vanadium factory: A macroscopic and microscopic study. *Stand J Work Environ Health*, **5**, 50-58.

Kiviluoto M., Pyy L., Pakarinen A. (1981a) - Clinical laboratory results of vanadium-exposed workers. *Arch Environ Health*, **36**, 3, 109-113.

Kiviluoto M., Pyy L., Pakarinen A. (1981b) - Serum and urinary vanadium of workers processing vanadium pentoxide. *Int Arch Occup Environ Health*, **48**, 251-256.

Kiviluoto M., Rasanen O., Rinne A. and Rissanen M. (1981c) - Intracellular immunoglobulins in plasma cells of nasal biopsies taken from vanadium-exposed workers: a retrospective case control study by peroxydase-antiperoxydase (PAP) method. *Anat Anz*, **149**, 446-450.

Knecht E.A., Moorman W.J., Clark J.C., Lynch D.W. and Lewis T.R. (1985) - Pulmonary effects of acute vanadium pentoxide inhalation in monkeys. *Am Rev Respir Dis*, **132**, 1181-1185.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Knie J., Hälke A., Juhnke I. and Schiller W. (1983) - Ergebnisse der Untersuchungen von chemischen Stoffen mit vier Biotests. *Deutsche Gewaesserkundliche Mitteilungen*, **27**, 3, 77-79.

Knudtson B.K. (1979) - Acute toxicity of vanadium to two species of freshwater fish. *Bull Environ Contam toxicol*, **23**, 95-99.

Korkhov V.V. (1965) - [Vanadium in prophylaxis and treatment of experimental atherosclerosis]. *Farmakol i Toksikol*, **28**, 1, 83-87.

Kowalska M. (1988) - The effect of vanadium on lung collagen content and composition in two successive generations of rats. *Toxicol Lett*, **41**, 203-208.

Krishnakumari L., Varshney P.K., Gajbhiye S.N., Govindan K. and Nair V.R. (1983) - Toxicity of Some Metals on the Fish *Therapon jarbua* (Forsskal, 1775). *In J Mar Sci* **12**, 1, 64-66.

Kubena L.F., Harvey R.B., Fletcher O.J., Phillips T.D., Mollenhauer H.H., Witzel D.A. and Heidelbaugh N.D. (1985) - Toxicity of ochratoxin a and vanadium to growing chicks. *Poult Sci*, **64**, 4, 620-628.

Kubena L.F., Harvey R.B., Phillips T.D. and Fletcher O.J. (1986) - Influence of ochratoxin a and vanadium on various parameters in growing chicks. *Poult Sci*, **65**, 9, 1671-1678.

Kubena L.F. and Phillips T.D. (1983) - Toxicity of vanadium in female leghorn chickens. *Poult Sci*, **62**, 1, 47-50.

Kucera J., Lener J. and Mnukova J. (1994) - Vanadium levels in urine and cystine levels in fingernails and hair exposed of normal persons. *Biol Trace Elem Res*, **43-45**, 327-334.

Kucera J., Simkova M., Lener J., Mravcova A., Kinova L. and Penev I. (1990) - Vanadium determination in rat tissues and biological reference materials by neutron activation analysis. *J Radioanalyt Nuclear Chem*, **141**, 49-59.

Kurmaev R.H. (1974) - Solid, liquid and aerosol waste in the production of technical vanadium pentoxide (in Russian). Scientific Institute of Black Metal. Perm, 43 - 46.

Lauwerys R.R. (1999) - Vanadium. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Paris, MASSON. 4nd

Lee K.P. and Gillies P.J. (1986) - Pulmonary response and intrapulmonary lipids in rats exposed to bismuth orthovanadate dust by inhalation. *Environ Res*, **40**, 115-135.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Levy B.S., Hoffman L. and Gottsegen S. (1984) - Boilermakers bronchitis: respiratory tract irritation associated with vanadium pentoxyde exposure during oil-to-coal conversion of a power plant. *J Occup Med*, **26**, 567-570.

Lewis C.E. (1959) - The biological effects of vanadium. II. The signs and symptoms of occupational vanadium exposure. *AMA Arch Ind Health*, **19**, 497-503.

Lewis R. (1993) - Condensed Chemical Dictionary New York, p 798

Liang C.N. and Tabatabai M.A. (1977) - Effects of trace elements on nitrogen mineralization in soils. *Environ Pollut*, **12**, 2, 141-147.

Liang C.N. and Tabatabai M.A. (1978) - Effects of trace elements on nitrification in soils. *J Environ Qual*, **7**, 2, 291-293.

Lide D.R. (2004-2005) - Handbook of chemistry and physics. 85th Ed. CRC. Press. **4**, 93-94.

Lighthart B., Baham J. and Volk V.V. (1983) - Microbial respiration and and chemical speciation in metal-amended soils. *J Environ Qual* **12**, 4, 543-548.

Llobet J., Colomina M., Sirvent J., Domingo J. and Corbella J. (1993) - Reproductive toxicity evaluation of vanadium in male mice. *Toxicology*, **80**, 199-206.

Llobet J.M. and Domingo J.L. (1984) - Acute toxicity of vanadium compounds in rats and mice. *Toxicol Lett*, **23**, 227-231.

MacDonald E., Lihtamo H., Hellevuo K. and Komulainen H. (1988) - Subchronic treatment with vanadate does not potentiate the toxicity of cardiac glycosides. *Biol Trace Elem Res*, **16**, 3, 177-188.

Mackey E., Becker P., Demiralp R., Greenberg R., Koster B. and Wise S. (1996) - Bioaccumulation of vanadium and other trace metals in livers of Alaskan cetaceans and pinnipeds. *Arch Environ Contamin Toxicol*, **30**, 503-512.

MAK (1992) - Occupational toxicants: Critical evaluation for MAK values and classification of carcinogens. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH (ISBN 3-527-27025-6).

Mamane Y. and Pirrone N. (1998) - Vanadium in atmosphere, chemistry and biogchemistry. *Nriagu J.*, New York, NY, John Wiley & Sons, Part 1, 37-71.

Martin H. and Kaplan D. (1998) - Temporal changes in cadmium, thallium, and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. *Water Air Soil Pollut*, **101**, 399-410.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Martin T.R. and Holdich D.M. (1986) - The acute lethal toxicity of heavy metals to peracarid crustaceans (with particular reference to freshwater asellids and gammarids). *Water Res*, **20**, 9, 1137-1147.

Matantseva E.I. (1960) - The state of the respiratory organs in workers coming into contact with vanadium pentoxide. *Gig Tr prof Zabol*, **7**, 41-44.

Meisch H.U., Becker, L.J. (1981) - Vanadium in photosynthesis of *Chlorella fusca* and higher plants. *Biochim. Biophys. Acta*, **636**, 119-125.

Meisch H.U. and Benzschawel H. (1978) - Role of vanadium in green plants. III. Influence on cell division of *Chlorella*. *Arch Microbiol*, **116**, 1, 91-95.

Merck (2006) - The Merck Index An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Rahway, N.J., USA, Merck and Co., Inc. 14th

Mermut A.R., Jain J.C., Song L., Kerrich R., Kozak L., Jana S. (1996) - Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada *J Environ Qual* **25**,4, 845-853.

Meyerovitch J., Farfel Z., Sack J. and Shechter Y. (1987) - Oral administration of vanadate normalizes blood glucose levels in streptozotocin-treated rats. Characterization and mode of action. *J Biol Chem* **262**, 14, 6658-6662.

Miramand P. (1979) Contribution à l'étude de la toxicité et des transferts du vanadium chez quelques organismes marins. *Université des Sciences et Techniques du Languedoc*.

Miramand P. and Fowler D. (1998) - Bioaccumulation and transfert of vanadium in marine organisms. *J Nriagu, Vanadium in the environment. Part 1: Chemistry and Biochemistry*. New York, NY, John Wiley & 167-197.

Miramand P., Fowler S. and Guary J. (1982) - Comparative study of vanadium biokinetics in three species of echinoderms. *Mar Biol (Berlin)*, **67**, 127-134.

Miramand P., Fowler S. and Guary J. (1992) - Experimental study on vanadium transfer in the benthic fish *Gobius minutus*. *Mar Biol (Berlin)*, **114**, 349-353.

Miramand P., Guary J. and Fowler S. (1980) - Vanadium transfer in the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Mar Biol (Berlin)*, **56**, 281-293.

Miramand P., Guary J. and Fowler S. (1981) - Uptake, accumulation, and excretion of vanadium in the shrimp *Lysemata seticaudata* (Risso), and the crab *Carcinus maenus* (L.). *J Exp Mar Biol Ecol*, **49**, 267-287.

Miramand P. and Unsal M. (1978) - Acute Toxicity of Vanadium to some Marine Benthic and Phytoplanktonic Species. *Chemosphere*, **7**, 10, 827-832.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Mravcova A., Jirova D., Janci H. and Lener J. (1993) - Effects of orally administered vanadium on the immune system and bone metabolism in experimental animals. *Sci Total Environ, Suppl part 1*, 663-669.

Mravcova A., Lener J., Puzanova L., Jirova D. and Kucera J. (1989) - Some toxicological and immunological effects of vanadium. 99-105.

Musk, A.W. and Tees, J.G. (1982) - Asthma caused by occupational exposure to vanadium compounds. *Med. J. Aust*, 1, 183-184.

NAS (National Academy of Sciences) (1974) - Vanadium. Washington, D.C.

National Research Council (1980) - Drinking Water and Health, vol 3, p 351

Nelson T.S., Gillis M.B. and Peeler H.T. (1962) - Studies of the effect of vanadium on chick growth. *Poult Sci*, 41, 519-522.

Nielsen F.H. (1988) The ultratrace elements. vol, *In: Trace Minerals in foods*, K. T. Smith Eds.

Nielsen F.H., Hunt C.D. and Uthus E.O. (1980) - Interactions between essential trace and ultratrace elements. *Ann NY Acad Sci*, 355, 152-164.

Novakova S., Nikolchev G., Angelieva R., Dinoeva S. and Mautner G. (1981) - [Effect of vanadium on experimental atherosclerosis]. *Gig i Sanit*, 11, 58-59.

NTP (2002) - Toxicology and carcinogenesis studies of vanadium pentoxide (CAS N° 1314-62-1) in F344 rats and B6C3F1 mice (Inhalation studies). NIH Publication. N°02-4441.

OEHHA (1999) - Vanadium. Office of Environmental Health Hazard Assessment. http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/pdf/.

Oliver B.G. and Cosgrove E.G. (1975) - Metal concentrations in the sewage, effluents and sludges of some Southern Ontario wastewater treatment plants. *Environ Lett*, 9, 1, 75-90.

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

OMS (2008) - Guidelines for drinking-water quality. Third edition incorporating the first and second addenda. World Health Organization. Geneva. 3rd

OMS IPCS (1988) - Environmental health criteria 81: vanadium. World Health Organisation, International Program on Chemical Safety (IPCS). Geneva. 1-143, 170. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

OMS IPCS (2001) - Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds. International Programme on Chemical Safety.54

OMS (2001) CICAD 29 - Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds. World Health Organization, Concise International Chemical Assessment Document 29. Geneva.

Orris P., Cone J. and McQuilkin S. (1983) - Health hazard evaluation report HETA 80-096-1359, Eureka Company, Bloomington, Il. US Department of Health and Human Services, National Institute of Occupational Safety and Health. Washington. NTIS-PB85-163574.

Ousterhout L.E. and Berg L.R. (1981) - Effects of diet composition on vanadium toxicity in laying hens. *Poult Sci*, **60**, 6, 1152-1159.

Parker R.D.R. and Sharma R.P. (1978) - Accumulation and depletion of vanadium in selected tissues of rats treated with vanadyl sulfate and sodium orthovanadate. *J Environ Pathol Toxicol*, **2**, 2, 235-245.

Paternain J., Domingo J.L., Gomez M., Ortega A. and Corbella J. (1990) - Developmental toxicity of vanadium in mice after oral administration. *J Appl Toxicol*, **10**, 3, 181-186.

Paternain J.L., Domingo J.L., Llobet J.M. and Corbella J. (1987) - Embryotoxic effects of sodium-metavanadate administered to rats during organogenesis. *Rev Esp Fisiol*, **43**, 2, 223-228.

Patrick R. (1978) - Effects of trace metals in the aquatic ecosystem. *Am Sci*, **66**, 185-191.

Pazhynich V.M. (1967) - [Experimental basis for the determination of maximum allowable concentration of vanadium pentoxide in atmospheric air]. vol. *In: [The biological effect and hygienic importance of atmospheric pollutants]*, V. A. Rjazanov Eds, 201-217.

Perez-Benito J.F. (2006) - Effects of chromium (VI) and vanadium (V) on the lifespan of fish. *J Trace Elem Med Biol*, **20**, 161-170.

Phillips T.D., Nechay B.R. and Heidelbaugh N.D. (1983) - Vanadium: chemistry and the kidney. *Fed Proc*, **42**, 2969.

Phillips T.D., Nechay B.R., Neldon S.L., Kubena L.F., Heidelbaugh N.D., Shepherd E.C., Stein A.F. and Hayes A.W. (1982) - Vanadium-induced inhibition of renal sodium, potassium adenosinetriphosphatase in the chicken after chronic dietary exposure. *J Toxicol Environ Health*, **9**, 4, 651-661.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Pratt P.F. (1950) - Diagnostic criteria for plants and soils. University of California, p 480-482. Division of Agricultural Sciences.

Qureshi M.A., Hill C.H. and Heggen C.L. (1999) - Vanadium stimulates immunological responses of chicks. *Vet Immunol Immunopathol*, **68**, 1, 61-71.

Ramanadham S., Heyliger C., Gresser M., Tracey A. and McNeill J. (1991) - The distribution and half-life for retention of vanadium in the organs of normal and diabetic rats orally fed vanadium (IV) and vanadium (V). *Biol Trace Elem Res*, **30**, 119-124.

Ramasarma T. and Crane F.L. (1981) - Does vanadium play a role in cellular regulation? *Curr top cell regul*, **20**, 247-301.

Ray D., Banerjee S.K. and Chatterjee M. (1990) - Bioaccumulation of nickel and vanadium in tissues of the catfish *Clarias batrachus*. *J Inorg Biochem*, **38**, 169-173.

Ress N.B., Chou B.J. (2003) - Carcinogenicity of inhaled vanadium pentoxide in F344/N rats and B6C3F1 mice. *Tox Sci*, **74**, 287-296.

Rhoads K. and Sanders C.L. (1985) - Lung clearance, translocation and acute toxicity of arsenic, beryllium, cadmium, cobalt, lead, selenium, vanadium, and ytterbium oxides following deposition in rat lung. *Environ Res*, **36**, 359-378.

Ringelband U. (2001) - Salinity dependence of vanadium toxicity against the brackish water hydroid *Cordylophora caspia*. *Ecotoxicol Environ Saf*, **48**, 18-26.

Ringelband U. and Karbe L. (1996) - Effects of vanadium on population growth and Na-K-ATPase activity of the brackish water hydroid *Cordylophora caspia*. *Bull Environ Contamin Toxicol*, **57**, 118-124.

RIVM (2005) - Environmental Risk Limits for Nine Trace Element - report 601501029.

Roitman I., Travassas L.R., Azevedo H.P. and Curry A. (1969) - Choline, trace elements, and amino acids as factors for growth of an enteric yeast, *Candida slooffii*. *Sabouraudia*, **7**, 1, 15-19.

Romoser G.L., Dudley W.A., Machlin L.J. and Loveless L. (1961) - Toxicity of vanadium and chromium for the growing chick. *Poult Sci*, **40**, 1171-1173.

Roshchin A.V. (1963b) - Hygienic evaluation of dust from vanadium- containing slag. *Gig. I. Sanit*, **12**, 23-29.

Roshchin A.V., Il'nitskaya, A.V., Lutsenko, L.A., and Zhidkova, L.A. (1964) - Research into effects of vanadium trioxide dust organisms. *Gig. Tr. Prof. Zabol*, **8**, 25-30.

Roshchin A.V. (1968) - Vanadium and its compounds. Moscow, Medicina Publishing House.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Roshchin A.V., Ordzhonikidze E.K. and Shalganova I.V. (1980) - Vanadium - toxicity, metabolism, carrier state. *J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol*, **24**, 4, 377-383.

Sabbioni E., Marafante E., Amantini L., Ubertalli L. and Birattari C. (1978) - Similarity in metabolic patterns of different chemical species of vanadium in the rat. *Bioinorg Chem*, **8**, 503-515.

Sadiq M. and Mian A. (1994) - Nickel and vanadium in air particulates at Dahahran (Saudi Arabia) during and after Howait oil fires *Atmos Environ*, **28**, 2249-2253.

Saeki K., Nakajima M., Noda K., Loughlin T., Baba N., Kiyota M., Tatsukawa R. and Calkins D. (1999) - Vanadium accumulation in pinnipeds. *Arch Environ Contami Toxicol*, **36**, 81-86.

Sanchez D., Colomina M. and Domingo J.L. (1998) - Effects of vanadium on activity and learning in rats. *Physiol Behav*, **63**, 3, 345-350.

Sanchez D., Ortega A., Domingo J. and Corbella J. (1991) - Developmental toxicity evaluation of orthovanadate in the mouse. *Biol Trace Elem Res*, **30**, 219-226.

Sauvant M.P., Pepin D., Bohatier J. and Groliere C.A. (1995) - Microplate Technique for Screening and Assessing Cytotoxicity of Xenobiotics with *Tetrahymena pyriformis*. *Ecotoxicol Environ Saf*, **32**, 2, 159-165.

Saxe H. and Satter R.L. (1979) - Effect of vanadium on rhythmic leaflet movement in *Albizia julibrissin*. *Plant Physiol*, **64**, 905-907.

Schlettwein-Gsell D., Mommsen-Straub S (1973) Trace elements in foodstuffs. vol 43 (2), *In: XI - Vanadium. Int. Z. Vitam.- Ernährungsforsch*, Eds, 242-250.

Schroeder H.A. and Mitchener M. (1975) - Life-term effects of mercury, methylmercury, and nine other trace metals on mice. *J Nutr*, **105**, 4, 452-458.

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

Schroeder W.H., Dobson M., Kane D.M. and Johnson N.D. (1987) - Toxic trace elements associated with airborne particulate matter. *J Air Pollut Control Assoc*, **37**, 1267-1285.

Sell J.L., Arthur J.A. and Williams I.L. (1982) - Adverse effect of dietary vanadium, contributed by dicalcium phosphate, on albumen quality. *Poult Sci*, **61**, 10, 2112-2116.

Sell J.L., Davis C.Y. and Scheideler S.E. (1986) - Influence of cottonseed meal on vanadium toxicity and vanadium-48 distribution in body tissues of laying hens. *Poult Sci*, **65**, 1, 138-146.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Senozan N.M. (1974) - Vanadium in the living world. *J Chem Educ*, **51**, 8, 503-505.

Sharma R.P., Bourcier D.R., Brinkerhoff C.R. and Christensen S.A. (1981) - Effects of vanadium on immunological functions. *Am J Ind Med*, **2**, 2, 91-99.

Sjoeberg G.C. (1956) - Vanadium dust chronic bronchitis an possible risk of emphysema: a follow-up investigation of workers at a vanadium factory. *Acta Med Scand*, **154**, 381-386.

Sjoeberg S.G. (1950) - Vanadium pentoxide dust - A clinical and experimental investigation on its effects after inhalation. *Acta Med Scand*, **Suppl 238**, 1-188.

Smith D., Kennedy J.H. and Dickson K.L. (1991) - An evaluation of a naidd oligochaete as a toxicity test organism. *Ecotoxicol Environ Saf*, **10**, 1459-1465.

Sprague J., Holdway D. and Stendahl D. (1978) - Acute and chronic toxicity of vanadium to fish. Environment Alberta. Edmonton.

Srivastava D.K. and Tyagi R.K. (1985) - Toxicity of Selenium and Vanadium to the Striped Gourami, *Colisa fasciatus* (Bloch and Schneider). *Acta Hydrobiologica*, **25/26**, 3/4, 481-486.

Stendahl D.H. and Sprague J.B. (1982) - Effects of Water Hardness and pH on Vanadium Lethality to Rainbow Trout. *Water Res*, **16**, 10, 1479-1488.

Stokinger H.E., Wagner W.D., Mountain J.T., Stocksill F.R., Dobrogorski O.J. and Keenan R.G. (1953) - Cited in: Patty's Industrial hygiene and toxicology, 3rd ed, 1981.

Stokinger H.E. (1981) The metals: vanadium. Vol 2A, In: *Patty's Industr Hygiene and Toxicol*, G. D. a. C. Clayton, F.E. Eds, 2013-2033.
Susic D. and Kentera D. (1986) - Effect of chronic vanadate administration on pulmonary circulation in the rat. *Respiration*, **49**, 68-72.

Susic D. and Kentera D. (1988) - Dependence of the hypertensive effect of chronic vanadate administration on renal excretory function in the rat. *J Hypertens*, **6**, 3, 199-204.

Symanski J. (1939) - [Occupational vanadium poisoning, its occurence and symptomatology]. *Arch Gewerbepathol Gewerbehyg*, **9**, 295-313.

Tabatabai M.A. (1977) - Effects of trace elements on urease activity in soils. *Soil Biol Biochem* **9**, 1, 9-13.

Takahashi H. and Nason A. (1957) - Tungstate as a competitive inhibitor of molybdate in nitrate assimilation and N₂ fixation by azotobacter. *Biochimi biophys acta* **23**, 433-435.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Tarzwel C.M. and Henderson C. (1960) - Toxicity of less common metals for fishes. *Industrial Wastes*, 5, 12.

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..

Thomas D.L. and Stiebris K. (1956) - Vanadium poisoning in industry. *Med J Aust*, 1, 607-609.

Todaro A., Bronzato R., Buratti M. and Colombi A. (1991) - Acute exposure to vanadium-containing dusts: health effects and biological monitoring in a group of boiler maintenance workers. *Med Lav*, 82, 142-147.

Ullmann (1996) - Vanadium and vanadium compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH. 5th, vol A27, pp. 367-386

Unsal M. (1978) - Study of the transfer pathways and the accumulation phenomena of vanadium in mollusca *Mytilus edulis*. *Rev Int'Océan Méd*, 51/52, 71-81.

US EPA (1992) - Dermal exposure assessment: principles and applications. U.S.EPA. Interim report. EPA/600/8-91/011B. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (1996) - Soil Screening Guidance: technical background document. US Environmental Protection Agency. Washington.
<http://www.epa.gov/epahome/search.html>

US EPA (2005) - Ecological Soil Screening levels for vanadium. Interim Final. ECO-SSL. Oswer Directive 9285.7-75 US EPA. Washington, DC 20460.

US EPA (IRIS) (1988) - Vanadium pentoxide - Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure. U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US EPA (IRIS) (1996) - Vanadium pentoxide - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD). U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Van Der Hoeven N. (1990) - Effect of 3,4-dichloroaniline and metanavadate on Daphnia populations. *Ecotoxicol Environ Saf*, 20, 53-70.

Van Leeuwen C.J., Niebeek G. and Rijkeboer M. (1987) - Effects of chemical stress on the population dynamics of *Daphnia magna*: a comparison of two test procedures. *Ecotoxicol Environ Saf*, 14, 1-11.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

- Van Vlaardingen P.L.A., Posthumus R. and Posthuma-Doodeman C.J.A.M. (2005)** - Environmental Risk Limits For Nine Trace Elements. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM).
<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601501029.html>.
- Van Vleet J.F., Boon G.D. and Ferrans V.J. (1981a)** - Induction of lesions of selenium-vitamin E deficiency in weanling swine fed silver, cobalt, tellurium, zinc, cadmium, and vanadium. *Am J Vet Res*, **42**, 5, 789-799.
- Van Vleet J.F., Boon G.D. and Ferrans V.J. (1981b)** - Induction of lesions of selenium-vitamine deficiency in ducklings fed silver, copper, cobalt, tellurium, cadmium, or zinc: protection by selenium or vitamine supplements. *Am J Vet Res* **42**, 7, 1206-1217.
- Vanselow A.P.** - (1950) Unpublished data cited by Pratt. In : Diagnostic criteria for plants and soils. University of California, Division of Agricultural Sciences, 480-482.
- Vinogradov A.P. (1957)** - Geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. 2nd, Moscow, Russia. Academy of Sciences. pp. 122-129, 216-217
- Vintinner F.J., Vallenias R., Carlin C.E., Weiss R., Macher C. and Ochoa R. (1955)** - Study of the health of workers employed in mining and processing of vanadium ore. *Am Med Assoc Arch Ind Health*, **12**, 635-642.
- Wallace A., Alexander G.V. and Chadhury F.M. (1977)** - Phyto-toxicity of cobalt, vanadium, titanium, silver, and chromium. *Commun Soil Sci Plant Anal*, **8**, 9, 751-756.
- Wang J.F. and Liu Z. (1999)** - Effect of vanadium on the growth of soybean seedlings. *Plant Soil*, **216**, 1-2, 47-51.
- Warrington K. (1955)** - The influence of iron supply on toxic effects of manganese, molybdenum and vanadium in soybeans, peas, and flax. *Ann Appl Biol* **41**, 1-22.
- Welch R.M. (1973)** - Vanadium uptake by plants absorption kinetic and effects of pH metabolic inhibitors and other anions and cations. *Plant Physiol*, **51(5)**, 828-832.
- Wever R., de Boer E., Plat H. and Krenn B.E. (1987)** - Vanadium - an element involved in the biosynthesis of halogenated compounds and nitrogen fixation. *FEBS Letters*, **216**, 1, 1-3.
- White D.H. and Dieter M.P. (1978)** - Effects of dietary vanadium in mallard ducks. *J Toxicol Environ Health*, **41**, 1, 43-50.
- Wiegmann T.B. and al e. (1982)** - Intestinal absorption and excretion of radioactive vanadium ($^{48}\text{VO}_3^-$) in rats and the effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$. *J Toxicol Environ Health*, **10**, 233-245.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Wilke B.M. (1989) - Long-term effects of different inorganic pollutants on nitrogen transformations in a sandy cambisol. *Biol Fertil Soils*, **7**, 3, 254-258.

Wilson W.R. et Freeburg L.R. (1980) - Toxicity of Metals to Marine Phytoplankton Cultures. U.S. EPA. **600**, 3-80-025.

Woods R., Davi R. and Arnold W. (2004) - Toxicity of vanadium to the estuarine Mysid, *Americamysis bahia* (Molenock) (Formerly *Mysidopsis bahia*). *Bull Environ Contamin Toxicol*, **73**, 635-643.

Yang H., Yao D., Feng S., Qin J. and Chen Y. (1986) - [A study of the teratogenicity of vanadium pentoxide]. Dukou sanitary and Anti-Epidemic Station. internal report.35-43

Yao D., Li S. and al e. (1986a) - A long-term study on the toxicity and carcinogenicity of the inhalation of vanadium pentoxide dust on mice. *Dukou Sanitary and Anti-Epidemic Station [cited in Sun J 1987 and OMS CICAD 29, 2001]*.

Yao D., Zhang B. and al e. (1986b) - Study on the acute and subchronic toxicity of vanadium pentoxide. *Dukou Sanitary and Anti-Epidemic Station [cited in Sun 1987 and OMS CICAD 29, 2001]*.

Zaporowska H. (1994) - Effect of vanadium on l-ascorbic acid concentration in rat tissues. *Gen Pharmacol*, **25**, 3, 467-470.

Zaporowska H., Wasilewski W. and Slotwinska M. (1993) - Effect of chronic vanadium administration in drinking water to rats. *BioMetals*, **6**, 1, 3-10.

Zenz C., Bartlett J.P. and Thiede W.H. (1962) - Acute vanadium pentoxide intoxication. *Arch Environ Health*, **5**, 542-546.

Zenz C. and Berg B.A. (1967) - Human responses to controlled vanadium pentoxide exposure. *Arch Environ Health*, **14**, 709-712.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

8. ADDENDUM

ADDENDUM 1 (2011 / VTR)

1. Introduction

Le présent addendum modifie le paragraphe 3.4 de la fiche de données toxicologiques et environnementales.

2. Nouvelle version du paragraphe 3.4.

3.4. Valeurs toxicologiques de référence

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

3.4.1. Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'OEHHA, l'OMS, le RIVM, Santé Canada et l'US EPA

3.4.1.1 Effets à seuil

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Vanadium et composés (7440-62-2)	Orale (sub chronique)	100	MRL = 3.10^{-3} mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	ATSDR, 1992
Vanadium et composés (7440-62-2)	Orale (subchronique)	10	projet MRL = 1.10^{-2} mg V.kg ⁻¹ .j ⁻¹	ATSDR, 2009
V ₂ O ₅ (1314-62-1)	Orale (chronique)	100	RfD = 9.10^{-3} mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	US EPA, 1996

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Substances chimiques	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Vanadium et composés (7440-62-2)	Orale (chronique)	1 000	TDI = 2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	RIVM, 2009
Vanadium et composés (7440-62-2)	Inhalation (aiguë)	100	MRL = 2.10 ⁻⁴ mg V.m ⁻³	ATSDR, 1992
Vanadium et composés (7440-62-2)	Inhalation (aiguë)	90	projet MRL = 8.10 ⁻⁴ mg V.m ⁻³	ATSDR, 2009
V ₂ O ₅ (1314-62-1)	Inhalation (aiguë -1 h)	10	REL = 3.10 ⁻² mg.m ⁻³	OEHHA, 2008
Vanadium et composés (7440-62-2)	Inhalation (chronique)	30	MRL = 1.10 ⁻⁴ mg.m ⁻³	ATSDR, 2009
Vanadium et composés (7440-62-2)	Inhalation (chronique)	1 000	TCA = 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	RIVM, 2009

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Voie orale

Exposition sub-chronique

L'ATSDR propose un MRL de 3.10⁻³ mg.kg⁻¹.j⁻¹ pour une exposition sub-chronique par voie orale au métavanadate de sodium (1992a).

Cette valeur est établie à partir d'une étude expérimentale réalisée chez le rat exposé à des doses de 0, 5, 10 ou 50 ppm de métavanadate de sodium dans l'eau de boisson pendant 3 mois (Domingo *et al.*, 1985). La présence de vanadium dans les reins et la rate n'est détectée qu'à partir de la dose de 10 ppm. A 50 ppm, elle est mesurée dans tous les organes. L'ATSDR propose un NOAEL de 5 ppm, dérivé de cette étude. La dose administrée de 5 ppm est convertie en ppm dans l'eau de boisson en mg de V.kg⁻¹ de poids corporel (prenant en compte une ingestion estimée de 0,14 L.kg⁻¹.j⁻¹) 5 mg V.L⁻¹ 0,14 L.kg⁻¹.j⁻¹ x 41 % de vanadate de sodium = 0,287 mg V.kg⁻¹.j⁻¹ arrondi à 0,3 mg V.kg⁻¹.j⁻¹.

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 100 est appliqué correspondant à un facteur de 10 pour la variabilité intra-espèces et un facteur de 10 pour tenir compte de la variation inter-espèce.

Calcul : 0,3 mg V.kg⁻¹.j⁻¹ x 1/100 = 0,003 mg V.kg⁻¹.j⁻¹

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

L'ATSDR propose une valeur projet MRL de 1.10^{-2} mg V.kg⁻¹.j⁻¹ pour une exposition subchronique par voie orale de composés du vanadium (2009)

Cette valeur est établie à partir d'une étude épidémiologique (Fawcett *et al.*, 1997). Les volontaires ont été exposés à des doses de 0 ou 0,5 mg.kg⁻¹.j⁻¹ de sulfate de vanadyle trihydrate, correspondant à une dose de 0,12 mg V.kg⁻¹.j⁻¹ pendant 12 semaines. Un NOAEL de 0,12 mg V.kg⁻¹.j⁻¹ a été déterminé pour une altération hématologique et une altération de la pression sanguine.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 10 est retenu, correspondant à la variabilité intra-espèce.

Calcul : $0,12 \text{ mg V.kg}^{-1}.\text{j}^{-1} / 10 = 0,012$ (arrondi à 0,01 mg V.kg⁻¹.j⁻¹)

Exposition chronique

L'US EPA (IRIS) propose une RfD de 9.10^{-3} mg.kg⁻¹.j⁻¹ pour une exposition chronique par voie orale au pentoxyde de vanadium (1996).

Cette valeur est établie à partir d'une étude expérimentale non publiée de Stokinger *et al.* (1953) mais résumée par Stokinger *et al.* (1981). Cette étude a été réalisée chez le rat exposé pendant 2 ans et demi à du pentoxyde de vanadium introduit dans la nourriture aux doses de 10 ou 100 ppm de vanadium (17,9 ou 179 ppm de pentoxyde de vanadium). L'effet retenu est une diminution de la cystine totale dans les poils. De cette étude, un NOAEL de 17,9 ppm (0,89 mg.kg⁻¹.j⁻¹) est défini.

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 100 est appliqué correspondant à un facteur de 10 pour l'extrapolation inter-espèces et un facteur de 10 pour tenir compte des populations humaines sensibles.

Calcul : $0,89 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1} \times 1/100 = 0,0089 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ (arrondi à 0,009 mg.kg⁻¹.j⁻¹)

Indice de confiance : faible pour l'étude source, la base de données et la VTR élaborée.

Le RIVM propose une valeur provisoire de TDI de $2 \mu\text{g V. kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour une exposition chronique par voie orale de composés du vanadium (2009)

Cette valeur est basée sur une étude de reproduction chez le rat de Domingo *et al.* (1986). L'effet critique retenu correspond aux effets sur le développement et un LOAEL de 2,1 mg. V. kg⁻¹.j⁻¹ correspondant à une dose de 5 mg NaVO₃.kg⁻¹.j⁻¹)

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 1 000 est appliqué correspondant à un facteur de 10 pour l'utilisation d'un LOAEL, un facteur de 10 pour l'extrapolation inter-espèce et un facteur de 10 pour tenir compte de la variabilité au sein de la population humaine.

Calcul : $2,1 \text{ mg. V. kg}^{-1}.\text{j}^{-1} \times 1/1\ 000 = 2,1 \mu\text{g. V. kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ (arrondi à 2 μg. V. kg⁻¹.j⁻¹)

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Inhalation

Exposition aiguë

L'ATSDR propose un MRL de 2.10^{-4} mg V.m⁻³ pour une exposition aiguë par inhalation de composés du vanadium (1992a).

Cette valeur est établie à partir d'une étude réalisée chez l'homme (volontaire sain) exposé à des concentrations de pentoxyde de vanadium de 0,06 - 0,1 - 0,6 mg V.m⁻³ pendant 8 heures (Zenz et Berg, 1967). Les sujets exposés à la concentration de 0,06 mg V.m⁻³ présentent une augmentation de la formation de mucus et une toux légère, un jour après l'exposition.

Une LOAEC de 0,06 mg V.m⁻³ est retenue pour les signes d'irritation respiratoire. Cette valeur est ajustée d'une exposition discontinue à continue : $0,06 \text{ mg V.m}^{-3} \times 8 \text{ h}/24 \text{ h} = 0,02 \text{ mg V.m}^{-3}$

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 100 est appliqué, correspondant à un facteur de 10 pour la variabilité intra-espèces et un facteur de 10 pour tenir compte de l'utilisation d'un LOAEL.

Calcul : $0,02 \text{ mg V.m}^{-3} \times 1/100 = 0,0002 \text{ mg V.m}^{-3}$.

L'ATSDR propose une valeur projet MRL de 8.10^{-4} mg V.m⁻³ pour une exposition aiguë par inhalation de composés du vanadium (2009).

Cette valeur est établie à partir d'une étude réalisée par le NTP en 2002 chez des rats F344, exposés à des concentrations de pentoxyde de vanadium de 0 - 0,56 - 1,1 - 2,2 mg V.m⁻³, 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 16 jours. Les animaux exposés à partir de 1,1 mg V.m⁻³ présentent une augmentation de l'incidence des inflammations des poumons. Une LOAEC de 0,56 mg V.m⁻³ est retenue pour des irritations respiratoires. Cette valeur est ajustée d'une exposition discontinue à continue : $\text{LOAEC}_{\text{ADJ}} = 0,56 \text{ mg V.m}^{-3} \times 6 \text{ h}/24 \text{ h} \times 5 \text{ j}/7 \text{ j} = 0,1 \text{ mg V.m}^{-3}$. La $\text{LOAEC}_{\text{ADJ}}$ est convertie avec le facteur d'équivalence humaine : $\text{LOAEC}_{\text{HEC}} = \text{LOAEC}_{\text{ADJ}} \times \text{RDDR}_{\text{TH}} = 0,073 \text{ mg V.m}^{-3}$ (avec $\text{RDDR}_{\text{TH}} = \text{« regional deposited dose ratio thoracique »} = 0,732$).

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 90 est appliqué, correspondant à un facteur de 10 pour la variabilité intra-espèces, un facteur de 3 pour l'utilisation d'une LOAEC minimum et un facteur de 3 pour l'extrapolation des données animales chez l'homme.

Calcul : $0,073 \text{ mg V.m}^{-3} / 90 = 0,008 \text{ mg V.m}^{-3}$.

L'OEHHA propose un REL de 3.10^{-2} mg.m⁻³ (30 µg.m⁻³) pour une exposition aiguë de 1 heure au pentoxyde de vanadium par inhalation (2008).

Cette valeur a été déterminée à partir de l'étude chez l'homme pratiquée sur volontaires sains exposés au pentoxyde de vanadium pendant 8 heures aux concentrations de 0,1 - 0,25 - 1,0 mg.m⁻³ V₂O₅ (Zenz et Berg, 1967). Le critère d'effet retenu est l'augmentation de la production de mucus lors de la toux. Une LOAEC de 0,25 mg.m⁻³ est déterminée pour une exposition de 8 heures qui est ramenée à une exposition de 1 heure (0,3 mg.m⁻³).

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 10 est appliqué pour tenir compte de l'incertitude intra-espèce.

Calcul : $0,3 \text{ mg.m}^{-3} \times 1/10 = 0,03 \text{ mg.m}^{-3}$

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Exposition chronique

L'ATSDR propose une valeur projet MRL de 1.10^{-4} mg V.m⁻³ pour une exposition chronique par inhalation de composés du vanadium (2009)

Cette valeur est établie à partir d'une étude réalisée par le NTP en 2002 chez des rats F344, exposés à des concentrations de pentoxyde de vanadium de 0 - 0,28 - 0,56 - 1,1 mg v.m⁻³ 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 2 ans. De cette étude, une BMCL₁₀ de 0,003 mg V.m⁻³ a été calculée en utilisant le modèle mathématique (log-logistic) à partir de la plus faible valeur (0,04 mg V.m⁻³) pour une dégénérescence de l'épithélium respiratoire de l'épiglotte.

La BMCL₁₀ a été ajustée pour correspondre à une exposition continue :

$$BMCL_{ADJ} = BMCL_{10} \times 6 \text{ h} / 24 \text{ h} \times 5 \text{ j} / 7 \text{ j} = 0,0071 \text{ mg V.m}^{-3}$$

La BMCL_{ADJ} a été convertie avec le facteur d'équivalence humaine :

$$BMCL_{HEC} = BMCL_{ADJ} \times RDDR = 0,003 \text{ mg V.m}^{-3} \text{ (avec RDDR = « regional deposited dose ratio » = 0,423)}$$

pour correspondre à une exposition humaine.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude global de 30 est appliqué, correspondant à un facteur de 3 pour l'extrapolation des données animales chez l'homme, et un facteur de 10 pour la variabilité intra-espèce.

$$\text{Calcul : } 0,003 \text{ mg V.m}^{-3} / 30 = 0,0001 \text{ mg V.m}^{-3}.$$

Le RIVM propose une valeur provisoire TCA de 1 µg V.m⁻³ pour une exposition chronique au vanadium (Tiesjema et Baars, 2009).

Cette valeur est basée l'étude chronique chez le rat et la souris exposés au pentoxyde de vanadium (NTP, 2002). Un LOAEL de 0,5 et 1 mg de V₂O₅.m⁻³ est défini respectivement pour le rat et la souris. C'est la valeur de 1 mg de V.m⁻³ qui est retenu

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 1 000 est appliqué correspondant à un facteur de 10 pour l'utilisation d'un LOAEL, un facteur de 10 pour l'extrapolation inter-espèce et un facteur de 10 pour tenir compte de la variabilité au sein de la population humaine.

$$\text{Calcul : } 1 \text{ mg V.m}^{-3} \times 1 / 1\ 000 = 1 \text{ µg V.m}^{-3}$$

Indice de confiance : faible.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

3.4.2. Valeurs toxicologiques de référence retenues par l'INERIS

Effets	Substances chimiques (n° CAS)	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
A seuil	V ₂ O ₅ (1314-62-1)	Orale (chronique)	100	RfD = 9.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	US EPA, 1996
	Vanadium et composés (7440-62-2)	Orale (sub-chronique)	100	MRL = 3.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	ATSDR, 1992
		Inhalation (aiguë)	100	MRL = 2.10 ⁻⁴ mg V.m ⁻³	ATSDR, 1992
		Inhalation (chronique)	1 000	TCA = 1 µg V.m ⁻³	RIVM, 2009

Justification scientifique du choix des Valeurs Toxicologiques de Référence

Effet à seuil

Voie orale

L'INERIS propose de retenir la valeur de l'ATSDR de 3.10⁻³ mg.kg⁻¹.j⁻¹ pour une exposition subchronique par voie orale au vanadium et ses composés.

Cette valeur est basée sur la seule VTR disponible, celle de l'ATSDR. L'étude retenue (Domingo *et al.*, 1985) est bien menée et de durée compatible avec une VTR pour des expositions sub-chronique, le calcul est transparent et les facteurs d'incertitude transparents.

L'INERIS propose de retenir la valeur de l'US EPA de 9.10⁻³ mg.kg⁻¹.j⁻¹ pour une exposition chronique par voie orale au pentoxyde de vanadium.

Deux organismes proposent des VTR, l'US EPA et le RIVM. La valeur du RIVM (Tiesjema et Baars, 2009) qui vient d'être revue est toujours provisoire.

La valeur de l'US EPA est établie à partir d'une étude expérimentale chronique chez le rat non publiée de Stokinger *et al.* (1953) mais résumée par Stokinger *et al.* (1981). L'effet retenu est une diminution de la teneur en cystine totale dans les poils. Un facteur d'incertitude de 100 est appliqué correspondant à un facteur de 10 pour l'extrapolation inter-espèces et un facteur de 10 pour tenir compte des populations humaines sensibles. Malgré ses limites la construction proposée par l'US EPA est mieux décrites et les arguments plus solides.

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

Inhalation

De manière générale, les REL de l'OEHHA pour des expositions de 1 à 8 heures correspondent à des seuils accidentels et ne sont pas retenus par l'INERIS dans ces choix de VTR.

L'INERIS propose de retenir la valeur de l'ATSDR de 2.10^{-4} mg V.m⁻³ pour une exposition aiguë par inhalation au vanadium et ses composés.

Cette valeur est basée sur la seule VTR disponible, celle de l'ATSDR. Cette valeur est établie à partir d'une étude chez le volontaire sain (Zenz et Berg, 1967). mais la durée d'exposition est un peu courte. La construction de la VTR est claire et cohérente ainsi que le choix des facteurs d'incertitude.

L'INERIS propose de retenir la valeur du RIVM de 1.10^{-3} mg V.m⁻³ pour une exposition chronique par inhalation au vanadium et ses composés.

Cette valeur est basée sur la seule VTR disponible, celle du RIVM.

Cette valeur est basée sur une étude chronique chez le rat et la souris exposés au pentoxyde de vanadium (NTP, 2002). Une LOAEC pour des effets sur le développement est retenu. Un facteur d'incertitude de 1 000 est appliqué correspondant à un facteur de 10 pour l'utilisation d'un LOAEL, un facteur de 10 pour l'extrapolation inter-espèce et un facteur de 10 pour tenir compte de la variabilité au sein de la population humaine.

Bibliographie

ATSDR (2009) - Toxicological profiles for vanadium. 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/tp.asp?id=276&tid=50>.

OEHHA (2008) - Technical Support Document for the derivation of noncancer reference exposure levels. Office of Environmental Health Hazard Assessment.

Tiesjema B. and Baars A.J. (2009) - Re-evaluation of some human-toxicological maximum permissible risk levels earlier evaluated in the period 1991-2001. RIVM. Bilthoven, The Netherlands.