

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Dernière mise à jour : 29/09/2011

RESPONSABLE DU PROGRAMME

M. BISSON : michele.bisson@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ À LA RÉDACTION

M. BISSON - G. GAY - D. GUILLARD - F. GHILLEBAERT - K. TACK

Historique des révisions et addendums

Version	objet	commentaires	Date
V1	Rédaction		2006
V2	Mise en forme		2009
V2.2.	Insertion Résumé et addendum 1		2011

DOCUMENTATION

D. GUILLARD

Document révisé avec la collaboration du Docteur Baert, 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.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

SOMMAIRE

RESUME	5
1. GÉNÉRALITÉS	10
1.1 Identification/caractérisation	10
1.2 Principes de production	14
1.3 Utilisation	18
1.4 Principales sources d'exposition	19
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	24
2.1 Paramètres physico-chimiques	24
2.2 Comportement	31
2.2.1 Dans l'eau	31
2.2.2 Dans les sols	33
2.2.3 Dans l'air	33
2.3 Persistance	33
2.3.1 Dégradation abiotique	33
2.3.2 Biodégradation	34
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	34
2.4.1 Organismes aquatiques	36
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	47
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	50
3.1 Devenir dans l'organisme	50
3.2 Toxicologie aiguë	55
3.3 Toxicologie chronique	57
3.3.1 Effets généraux (non génotoxiques - non reprotoxiques)	57
3.3.2 Effets cancérigènes	62

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	64
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	67
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	67
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	69
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	70
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	70
4.1.1 Organismes aquatiques	70
4.1.2 Organismes terrestres	71
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	71
4.2.1 Organismes aquatiques	71
4.2.2 Organismes terrestres	80
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	86
5.1 Classification - Milieu de travail	86
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	88
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	88
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	89
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	89
5.4.2 Qualité de l'air	89
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	90
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	90
Propositions de l'INERIS	90
5.5.1 Compartiment aquatique	90
5.5.2 Compartiment sédimentaire	91
5.5.3 Compartiment sol	92
5.5.4 Compartiment terrestre	92
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	93
6.1 Familles de substances	93
6.2 Principes généraux	93
6.2.1 Eau	93

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

6.2.2 Air	94
6.2.3 Sols	95
6.2.4 Autres compartiments	96
6.3 Principales méthodes	97
6.3.1 Présentation des méthodes	97
6.3.2 Autres méthodes	101
6.3.3 Tableau de synthèse	101
7. BIBLIOGRAPHIE	102
8. ADDENDUM	129
ADDENDUM 1 (2011 / VTR)	129
1. Introduction	129
2. Nouvelle version du paragraphe 3.4.	129
3.4. Valeurs toxicologiques de référence	129
3.4.1. Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'OEHHA, l'OMS, le RIVM, Santé Canada et l'US EPA	129
3.4.2. Valeurs toxicologiques de référence proposée par d'autres organismes	131
3.4.3. Valeurs toxicologiques de référence retenues par l'INERIS	132

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

RESUME

► Généralités - Principales Utilisations - Concentrations ubiquitaires

Il existe de nombreux composés du sélénium de différentes valences : -2, +1, +2, +4, +6. Le sélénium est utilisé dans l'industrie des composants électroniques, des pigments, du verre, du caoutchouc, la métallurgie, la biologie et l'agriculture, les additifs alimentaires, les catalyseurs, les produits pharmaceutiques et les agents d'oxydation en chimie organique. Les teneurs en sélénium sont dans l'air ambiant de 0,1 à 10 ng.m⁻³, dans l'eau de 2 à 3 µg.L⁻¹, dans les sols de 0,10 à 4,5 mg.kg⁻¹ et dans les sédiments de 0,10 à 5 mg.kg⁻¹.

Classification :

Nom substance	Sélénium	Composés du sélénium à l'exception du sulfoséléniure de cadmium	Sélénite de sodium	Sélénite de nickel (II)
Classification	T ; R23/25 - R33 - R53	T ; R23/25 - R33 - R50-53	T+ ; R28 - T ; R23 - R31 - R43 - R51-53	Carc cat 1 ; R49 - T ; R48/23 - R42/43 - R50-53
CLP	Acute Tox. 3 ; H331 - Acute Tox. 3 ; H301 - STOT RE 2 ; H373 - Aquatic Chronic4 ; H413	Acute Tox. 3 ; H331 - Acute Tox. 3 ; H301 - STOT RE 2 ; H373 Aquatic Acute 1 ; H400 - Aquatic Chronic 1 ; H410	Acute Tox. 2 ; H300 - Acute Tox. 3 ; H331 - Skin Sens. 1 ; H317 - Aquatic Chronic 2 ; H411	Carc. 1A; H350 - STOT RE 1; H372 - Resp. Sens. 1 ; H334 - Skin Sens. 1 ; H317 Aquatic Acute 1 ; H400 - Aquatic Chronic 1 ; H410

► Données toxicologiques

▪ Toxicocinétique

Le sélénium est un micronutriment essentiel pour la majorité des espèces animales y compris l'homme (dose journalière recommandée de 0,9 µg.kg.j⁻¹). Il est nécessaire à de nombreuses enzymes en particulier l'hème oxydase et la glutathion peroxydase, impliquées dans les mécanismes de défense cellulaire contre le stress oxydatif, et dans l'iodothyronine 5'-déiodinase.

Dans la population générale, l'exposition au sélénium est essentiellement orale, par ingestion d'eau de boisson ou de nourriture. L'absorption des différents composés est de l'ordre de 60 à 90 %. L'absorption des séléniates est plus importante que celle des sélérites. La distribution est similaire pour les dérivés organiques et inorganiques du sélénium. Dans le plasma, le sélénium se fixe essentiellement aux sélénoprotéines P, à la glutathion peroxydase et à l'albumine. Le sélénium se distribue dans le foie et les reins, passe dans le lait maternel et le placenta. Les principales voies

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

de métabolisation sont celles des formations et du catabolisme des protéines contenant du sélénium, de la réduction des séléniates par le glutathion après incorporation dans les érythrocytes. L'excrétion du sélénium est à la fois urinaire et fécale.

Les résultats des études chez l'animal confirment ceux des études menées chez l'homme.

▪ Toxicité aiguë

Chez l'homme, les signes cliniques d'une exposition aiguë correspondent à des effets irritants locaux soit digestifs soit respiratoires en fonction de la voie d'exposition.

Chez l'animal, par voie orale, les principaux symptômes correspondent à une atteinte du système nerveux central (faiblesse musculaire, perte de vigilance, irritabilité), du tractus respiratoire (congestion, hémorragie et œdèmes pulmonaires induisant des difficultés respiratoires, des spasmes d'asphyxie par arrêt respiratoire), du foie et des reins (altération du fonctionnement). Des dermatites et une perte des poils sont observées chez le singe ou le cochon ayant ingéré de la sélénométhionine. Par inhalation, les composés du sélénium sont des irritants respiratoires sévères.

▪ Toxicité chronique

- Effets systémiques

Les études menées chez le travailleur montrent que le système respiratoire est la principale cible suite à l'inhalation de poussières de sélénium ou de composés du sélénium. Toutefois, des atteintes gastro-intestinales peuvent être observées, ainsi que des effets cardiovasculaires, une irritation de la peau ou des yeux. Pour des expositions par ingestion, une sélénose est rapportée qui se caractérise par une odeur caractéristique d'ail dans l'air exhalé et dans les urines, des ongles épais et cassants, une chute des cheveux et des ongles, une diminution des taux d'hémoglobine, des dents à l'aspect tachetées, des lésions cutanées et des anomalies du système nerveux (anesthésie périphérique, acroparesthésie et douleurs des extrémités).

Chez l'animal, pour des expositions par voie orale, les effets du sélénium ne sont pas très marqués : retards de croissance des jeunes et perte de poids chez les animaux plus âgés. Des atteintes cardiovasculaires, hépatiques ou endocrines sont parfois observées.

- Effets cancérigènes

La plupart des études menées chez l'homme par voie orale n'ont pas mis en évidence de relation entre la consommation de sélénium et l'incidence de cancer ou au contraire un effet protecteur.

Pour des expositions par voie orale, seul le sulfure de sélénium a montré un effet cancérigène chez l'animal : des carcinomes et des adénomes hépatocellulaires chez le rat, des carcinomes et des adénomes hépatiques ainsi que des carcinomes et des adénomes alvéolaires et bronchiolaires chez les souris femelles.

Le sélénite de nickel (II) est classé en catégorie 1 par l'Union Européenne, le sulfure de sélénium est classé en classe B2 et le sélénium et ses composés sont classés en classe D par l'US EPA. Enfin, aucun des composés évalués par l'Union Européenne n'a été classé pour des effets génotoxiques.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

- Effets sur la reproduction et le développement

Chez l'homme, l'exposition au sélénium via l'eau de boisson est associée à un effet bénéfique notamment en ce qui concerne le risque de pathologie cardiaque congénitale.

Chez l'animal, l'exposition au sélénium induit une modification des niveaux de testostérone, de la production de sperme et une augmentation du pourcentage de sperme présentant des anomalies. Le sélénite de sodium induit une diminution de croissance des fœtus chez la souris et un encéphalocoele chez le hamster.

▪ Choix de VTR

Substances chimiques (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
Sélénium et ses composés (7782-49-2)	A seuil	Orale (chronique)	3	RfD = $5 \cdot 10^{-3}$ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	US EPA, 1991	2011
Acide sélénieux (7783-00-8)		Orale (chronique)	3	RfD = $5 \cdot 10^{-3}$ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	US EPA, 1991	2011

► Devenir environnemental et données écotoxicologiques

▪ Devenir environnemental

Dans l'environnement, le sélénium peut être trouvé sous plusieurs états d'oxydation : -2 (sélénure), 0 (sélénium), +4 (sélénite) et +6 (séléniate).

- Persistance

Dans l'eau, sous des conditions acides et légèrement réductrices, les sélénites, et dans une moindre mesure les sélénates, peuvent être réduits en sélénium élémentaire.

Dans l'atmosphère, le diméthyl sélénide et le diméthyl disélénide sont des composés persistants. Le sélénure d'hydrogène est instable dans l'air. Le dioxyde de sélénium peut être réduit en sélénium élémentaire.

Le sélénium n'est pas concerné par la biodégradation.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

- Comportement

Dans l'eau, le sélénium forme généralement des oxyanions (SeO_3^- , SeO_4^{2-} , $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$...) et se comporte comme un anion. La spéciation est déterminée par le pH et les conditions oxydoréductrices. Dans les sédiments, le sélénium est généralement sous forme réduite et fortement liée.

Dans les sols, le comportement du sélénium est influencé par les conditions redox, le pH, la présence d'oxydes, d'argile, de matières organiques et d'anions concurrents. Les séléniures de métaux lourds et les sulfures de sélénium, insolubles et non mobiles, prédominent dans les sols acides ou contenant de grandes quantités de matières organiques. Les sélénites de sodium et de potassium, solubles et fortement adsorbés par les minéraux du sol ou les matières organiques, sont dominants dans des sols minéraux, de pH neutre et bien drainés. Les sélémates, mobiles, très solubles dans l'eau et s'adsorbant faiblement au sédiment et au sol, prédominent dans les sols alcalins et oxydés.

Dans l'air, le sélénium prédomine sous forme particulaire, sauf pour les composés volatils (séléniure d'hydrogène, diméthyl séléniure, diméthyl diséléniure), présents sous forme gazeuse.

- Bioaccumulation

Le sélénium, élément essentiel, se bio-accumule mais des différences existent selon la spéciation. Indépendamment de celle-ci, le BCF du sélénium est compris entre 30 et 36 300 (moyenne géométrique de 838) vis-à-vis des algues, entre 14 et 382 000 (moyenne géométrique de 521) pour les invertébrés et entre 0,5 et 5 333 (moyenne géométrique de 54) pour les poissons.

▪ Ecotoxicité pour les organismes aquatiques

○ de la colonne d'eau

- Ecotoxicité aiguë

Compte tenu du grand nombre de données pour des expositions chroniques, les données pour une exposition aiguë n'ont pas été rapportées.

- Ecotoxicité chronique

En prenant en considération l'exposition directe par l'eau, la NOEC minimale pour les algues et les plantes macrophytes est de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une exposition au Na_2SeO_4 (*Ankistrodesmus falcatus*) et $2\,500 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une exposition au Na_2SeO_3 (*Scenedesmus sp.*), la NOEC minimale pour les protozoaires est de $1,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une exposition au Na_2SeO_3 (*Entosiphon sulcatum*), la NOEC minimale pour les crustacés est de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une exposition au Na_2SeO_4 (*Daphnia magna*) et de $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une exposition au Na_2SeO_4 (*Daphnia pulex*), la NOEC minimale pour les poissons est de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une exposition au Na_2SeO_3 (*Lepomis macrochirus*).

Lors d'une exposition par voie trophique, la NOEC la plus faible observée est de $6,59 \mu\text{g}$ de Se.g^{-1} de tissu sur la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

o benthiques

- Ecotoxicité aiguë

Compte tenu du grand nombre de données pour des expositions chroniques, les données pour une exposition aiguë ne sont pas reportées.

- Ecotoxicité chronique

Une NOEC comprise entre 840 et 4 600 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de sédiment sec a été rapportée pour le microcrustacé marin *Corophium sp.*

▪ Ecotoxicité pour les organismes terrestres, y compris faune terrestre

- Ecotoxicité aiguë

Compte tenu du grand nombre de données pour des expositions chroniques, les données pour une exposition aiguë ne sont pas prises en compte.

- Ecotoxicité chronique

Les NOEC du sélénium pour les microorganismes du sol sont comprises entre 20 et 395 mg.kg^{-1} de sol sec, les NOEC pour les plantes sont comprises entre 0,92 (*Sorghum vulgare*) et 5 mg.kg^{-1} (*Helianthus annuus*) de poids sec, vis-à-vis des invertébrés du sol, les NOEC sont comprises entre 3,4 (*Eisenia fetida*) et 4,7 mg.kg^{-1} (*Folsomia candida*) de matière sèche.

Enfin, des études de toxicité chronique sur les oiseaux et mammifères ont été répertoriées, la NOEC_{orale} la plus faible est de 3,53 mg.kg^{-1} sur le petit-duc maculé (*Otus asio*).

▪ PNEC

Substances chimiques (n° CAS)	Compartiment	Facteur d'extrapolation	Valeur de PNEC	Unité	Source (Année)
Sélénium et ses composés (7782-49-2)	PNEC _{eau}	5	0,88	$\mu\text{g.L}^{-1}$	INERIS (2009)
	PNEC _{sed}	Coefficient de partage	558,4	$\mu\text{g.kg}^{-1}$ MES secs	INERIS (2009)
	PNEC _{sol}	10	92,5	$\mu\text{g.kg}^{-1}$ sol sec	INERIS (2009)
	PNEC _{orale}	30	118	$\mu\text{g.kg}^{-1}$ nourriture sèche	INERIS (2009)

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Se	7782-49-2	231-957-4	Sélénium	Cristaux d'aspect gris métallique (1)
SeO ₂	7446-08-4	231-194-7	Dioxyde de sélénium Anhydride sélénieux Selenium dioxide Selenious anhydride	Poudre cristalline blanche
SeO ₃	13768-86-0	237-385-1	Trioxyde de sélénium Selenium trioxide	(3)
SeS	7446-34-6	(4)	Monosulfure de sélénium Selenium monosulfide	Poudre cristalline hygroscopique
SeS ₂	7488-56-4	231-303-8	Disulfure de sélénium Sulfure de sélénium IV Selenium disulfide	Poudre cristalline orangée
H ₂ SeO ₃	7783-00-8	231-974-7	Acide sélénieux Selenous acid	Cristaux hygroscopiques incolores
H ₂ SeO ₄	7783-08-6	231-979-4	Acide sélénique Selenic acid	Cristaux hexagonaux hygroscopiques

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Se_2Cl_2	10025-68-0	233-037-8	Monochlorure de sélénium	Liquide huileux rouge très foncé
SeCl_4	10026-03-6	233-053-5	Tétrachlorure de sélénium Selenium tetrachloride	Poudre cristalline jaune très pale
SeO Cl_2	7791-23-3	232-244-0	Oxychlorure de sélénium Dichlorure de séléninyle Selenium oxychloride Seleinyne dichloride	Liquide jaune très clair presque incolore fumant à l'air
SeBr_4	7789-65-3	232-181-9	Tétrabromure de sélénium	Poudre cristalline rouge brun
SeF_4	13465-66-2	236-703-6	Tétrafluorure de sélénium Selenium tetrafluoride	Liquide incolore fumant
SeF_6	7783-79-1	(4)	Hexafluorure de sélénium Selenium hexafluoride	Gaz coloré
Na_2SeO_3	10102-18-8	233-267-9	Sélénite de sodium Sodium selenite	Poudre cristalline hygroscopique
$\text{Na}_2\text{SeO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	26970-82-1	(4)	Sélénite de sodium pentahydraté Sodium selenite pentahydrate	Poudre cristalline blanche
BaSeO_3	13718-59-7	237-280-0	Sélénite de baryum Barium selenite	Solide

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
CaSeO_3	13780-18-2	(4)	Sélénite de calcium Calcium selenite	(3)
ZnSeO_3	13597-46-1	237-048-9	Sélénite de zinc Zinc selenite	Poudre légèrement teintée
Na_2SeO_4	13410-01-0	236-501-8	Séléniate de sodium Sodium selenate	Solide sous forme de cristaux blancs
BaSeO_4	7787-41-9	232-113-8	Séléniate de baryum Barium selenate	Solide
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$	7783-21-3	231-985-7	Séléniate d'ammonium Ammonium selenate	Cristaux incolores
K_2SeO_4	7790-59-2	232-214-7	Séléniate de potassium Potassium selenate	(3)
H_2Se	7783-07-5	231-978-9	Séléniure de dihydrogène Hydrogène sélénié Dihydrogen selenide	Gaz incolore d'odeur nauséabonde
Na_2Se	1313-85-5	215-212-0	Séléniure de disodium Disodium selenide	(3)
CdSe	1306-24-7	215-148-3	Séléniure de cadmium Cadmium selenide	Poudre gris brun ou rouge

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Zn Se	1315-09-9	215-259-7	Sélénure de zinc Zinc selenide	Poudre cristalline brun clair
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2]_4\text{Se}$	144-34-3	205-624-9	Diméthylthiocarbamate de sélénium Selenium dimethylthiocarbamate	(3)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_4\text{Se}$	5456-28-7	(4)	Diéthylthiocarbamate de sélénium Selenium diethylthiocarbamate	(3)
$(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$	630-10-4	211-129-9	Sélénourée Selenourea Carbamimidoseleoic acid	(3)
$\text{SeC}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	10236-58-5	(4)	Sélénocystéine 3-selenyl-L-alanine	(3)
$\text{SeC}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$	1464-42-2 (2)	215-977-0	Sélénométhionine 2-amino-4(methyl-seleno)butanoic acid alpha-amino-gamma-(methyl-seleno)butiric acid Selenium methionine	Forme DL : Aiguilles hexagonales ou lamelles transparentes Forme L : cristaux

(*) dans les conditions ambiantes habituelles.

(1) Il existe plusieurs formes allotropiques du sélénium : forme amorphe d'aspect vitreux, de couleur brun rouge à bleu-nuit ou « sélénium noir » ; forme cristalline (2 formes monocliniques, alpha et bêta) de couleur

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

rouge ou « sélénium rouge » ; forme cristalline de couleur gris métallique, la plus courante ou « sélénium gris ».

(2) Référence donnée par Lide (2007-2008), Merck (2006), IUCLID (2000).

(3) Aucune information sur l'aspect de la substance n'a été trouvée dans les bases de données consultées.

(4) Substance n'ayant pas de numéro EINECS.

Remarque : les termes « sélérate » et « séléniate » sont synonymes.

Ce tableau a été élaboré à partir des données fournies par l'ATSDR (2003), Kirk-Othmer (2004), Merck (2006), le Guide de la chimie (2006), Ullmann (1996), et le site WEB de l'ECB (European Chemical Substances). Dans la mesure du possible, les données ont été comparées les unes par rapport aux autres.

Les substances citées dans le tableau ne constituent pas une liste exhaustive du sélénium dont les valences sont -2, +1, +2, +4, +6 et qui possède de nombreux dérivés.

Six isotopes naturels du sélénium sont stables : ^{74}Se (CAS 13981-33-4), ^{76}Se (CAS 13881-32-3), ^{77}Se (CAS 14681-72-2), ^{78}Se (CAS 14833-16-0), ^{80}Se (CAS 14681-54-0) et ^{82}Se (CAS 14687-58-2).

Pureté du sélénium (HSDB, 2005) :

Le sélénium est commercialisé sous différents degrés de pureté :

- À 99 % (minimum), le sélénium contient au minimum 0,2 % de tellure, 0,1 % de fer, 0,005 % de cuivre.
- À 99,99 % (minimum), les impuretés comme le mercure, le tellure, le fer, l'arsenic et autres métaux non ferreux, indésirables en électronique et les applications en électrostatique, ne dépassent pas pour chacune d'entre elle 1 à 2 mg/Kg de sélénium. Des impuretés inertes comme le sodium, le magnésium, le calcium, l'aluminium peuvent être tolérées.
- À 99,999 % (minimum), le sélénium est considéré comme « ultra pur » ; il est préparé à l'échelle du laboratoire et la teneur en impuretés varie entre 0,0001 et 0,001 %.

1.2 Principes de production

Sélénium élémentaire

Le sélénium élémentaire à l'état naturel est peu courant. Il est combiné à d'autres substances. On le trouve dans les minéraux tels que : la clausthalite (PbSe), l'umangite (Cu_3Se_2), la berzelianite (Cu_2Se), la tiemannite (HgSe), la naumannite (AgSe). L'extraction à partir de ces matières rares ne trouve aucune application industrielle par manque de rentabilité. Cependant, le sélénium est une substance assez largement répandue dans la nature, notamment, dans les pyrites de cuivre et de fer, les minerais sulfurés du cuivre, du plomb, du nickel, de l'or ou de l'argent mais à des teneurs assez basses : 0,1 à 2 ppm (ATSDR, 2003). On en trouve également dans la houille (4 ppm environ) et dans le pétrole (0,5 à 0,8 ppm) comme dans la vallée de San Joachim en Californie (USA).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Par ailleurs, la plupart des tissus végétaux et animaux contiennent des traces de sélénium car c'est un élément essentiel.

Le sélénium a été justifié en 1817 par Berzelius dans les boues des chambres de plomb utilisées pour la préparation de l'acide sulfurique à partir de pyrites de cuivre.

Actuellement, il est obtenu comme sous-produit des traitements métallurgiques. Les boues d'affinage électrolytique du cuivre contiennent du sélénium et du tellure à des concentrations respectives allant de 5 à 25 % et 2 à 10 %. Il est alors produit commercialement soit par grillage avec des cristaux de soude, soit par grillage en milieu acide sulfurique.

- Grillage en milieu alcalin : un mélange de soude et de boues est broyé, porté à 530 - 650 °C, puis lavé pour donner du séléniate de sodium qui est transformé en séléniure de sodium par chauffage à température contrôlée. Une autre méthode consiste à réduire le sélénium hexavalent par de l'acide chlorhydrique concentré ou des sels ferreux en présence d'ions chlorure comme agents réducteurs (ATSDR, 2003).

- Grillage en milieu acide sulfurique : un mélange d'acide sulfurique et de boues chauffé à 500 - 600°C produit du dioxyde de sélénium volatil à cette température. L'opération de lavage en présence de dioxyde de soufre permet de réduire le dioxyde de sélénium. Le sélénium élémentaire obtenu est pur à 99,5 - 99,9 % (ATSDR, 2003).

Raffinage du sélénium :

Le sélénium nécessite une purification pour certaines de ses applications. La méthode la plus simple est la distillation qui conduit à l'obtention d'un produit pur à 99,99 %. Les conditions de température et de pression permettent d'éliminer les différentes impuretés. Une alternative à ce procédé consiste à vaporiser le sélénium en présence de dioxyde de sélénium. Les différentes impuretés sont éliminées, notamment le mercure et les autres métaux. Le sélénium se présente alors sous forme d'une poudre blanche qui est refondue pour produire des granulés. Un procédé par traitement avec de l'hydrogène à haute température conduit à former un sélénium de très haute pureté.

Production secondaire du sélénium à partir du recyclage de déchets :

Les déchets de photocopieurs contiennent du sélénium que l'on peut récupérer. Ce type de production devient intéressant et ne cesse de croître en raison de l'augmentation du volume de ce type de déchets. Le Canada récupère le sélénium à partir de déchets de xérogaphie et d'autres déchets en provenance des USA. En 1983, la production de sélénium sous toutes ses formes par les raffineries canadiennes a atteint 352 t (Santé Canada, 1986).

Le sélénium est commercialisé en morceaux ou en granulés sous différentes formes physiques : une forme amorphe rouge ou noire et une forme cristalline rouge ou grise.

Aucune publication ne rapporte le volume de production du sélénium et de ses composés durant la dernière décennie. En 1998, les plus gros producteurs étaient le Japon (551 t), le Canada (384 t), la Belgique (200 t) et l'Allemagne (100 t), la production mondiale, sans

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

compter les USA, étant évaluée à 1450 tonnes (Kirk Othmer, 2004). En assimilant la production des USA estimée à 379 t pour 1996, la production mondiale du sélénium et de ses composés atteint 2 500 - 2 800 t par an.

En Europe les principaux producteurs/importateurs de sélénium et dérivés sont au Royaume Uni, en Finlande, en Belgique et en Allemagne (IUCLID, 2000). Actuellement, la société RETORTE (filiales comprises) produit 2 500t/an de sélénium et dérivés répondant à tous les besoins des diverses manufactures (RETORTE, 2007), ce qui révèle un marché probablement en extension si l'on se reporte au volume de la production du sélénium et de ses composés pour les années 1996-1998.

La convention de Bâle, en 1997, limite l'exportation du sélénium à partir de l'Europe vers l'Afrique, le Pacifique et les Caraïbes, pour éviter la circulation de produits toxiques. Toutefois, des exceptions sont faites pour répondre à certaines exigences de procédés de fabrication.

Les dérivés du sélénium

Le sélénium peut former des composés avec 58 métaux et 8 métalloïdes.

Le sélénium a de nombreux dérivés chimiques dont quelques uns ont une importance majeure dans l'industrie (Ullmann, 1996):

Les composés inorganiques

- **dioxyde de sélénium** (CAS 7446-08-4), **acide sélénieux** (CAS 7783-00-8) et **sélénites** : le dioxyde de sélénium, sous forme vapeur, est obtenu par combustion de matériaux contenant du sélénium (Ullmann, 1996), ou encore par combustion du sélénium élémentaire en présence d'oxygène ou de dioxyde d'azote (HSDB, 2005). Dissous dans l'eau, le dioxyde de sélénium donne de l'acide sélénieux. Une technique unique de fabrication de l'acide sélénieux, mise au point par la société RETORTE, est l'oxydation laminaire directe du sélénium par l'oxygène. Cette méthode a l'avantage de respecter l'environnement, notamment d'éviter des rejets gazeux dans l'atmosphère. Les sélénites de sodium (CAS 10102-18-8), de zinc (CAS 13597-46-1) et de baryum (CAS 13718-59-7) sont préparés par réaction de l'acide sélénieux avec les hydroxydes ou les oxydes des métaux correspondants, suivi d'une cristallisation (Ullmann, 1996). Le sélénite de sodium peut également être préparé par neutralisation de l'acide sélénieux avec du carbonate de sodium suivi d'une cristallisation (HSDB, 2005).
- **trioxyde de sélénium** (CAS 13768-86-0), **acide sélénique** (CAS 7783-08-6) et **séléniates** : l'acide sélénieux est transformé en acide sélénique par des agents oxydants comme les chlorures, l'acide chlorhydrique ou l'oxydation anodique. En présence de pentoxyde de phosphore, ou chauffé à 160°C sous vide, l'acide sélénique forme du trioxyde de sélénium. Si la température dépasse 185°C, il se forme un mélange de dioxyde de sélénium et d'oxygène (Ullmann, 1996). Les

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

sélénates comme le sélénate de sodium (CAS 13410-01-0) sont formés à partir de l'acide sélénique et des hydroxydes ou oxydes des métaux correspondants (Ullmann, 1996).

Remarque : il existe plusieurs méthodes pour préparer l'acide sélénique (HSDB, 2005) :

- réaction de sélénate de plomb en solution avec de l'hydrogène sulfuré. La solution est filtrée puis évaporée,
 - réaction d'un mélange de sélénate de calcium et d'oxalate de cadmium avec de l'hydrogène sulfuré,
 - traitement d'une solution de sélénite d'argent par du brome et évaporation de la solution préalablement filtrée,
 - oxydation d'oxyde de sélénium par une solution d'eau oxygénée à 30 % et élimination de l'eau.
- **sélénure d'hydrogène** (CAS 7783-07-5) et **séléniures métalliques** : le sélénure d'hydrogène est directement obtenu à partir de sélénium et d'hydrogène portés à la température de 400°C ou par décomposition des séléniures de fer, de magnésium ou d'aluminium avec de l'acide chlorhydrique (Ullmann, 1996). La plupart des séléniures sont préparés par réactions directes avec les éléments en milieu plus ou moins alcalin, à température plus ou moins élevée et en présence d'hydrogène (Kirk Othmer, 2004). Les séléniures de cadmium (CAS 1306-24-7) sont produit à partir de ses éléments, le sélénure de zinc (CAS 1315-09-9) est élaboré à partir du sélénure d'hydrogène et du zinc sous forme vapeur (Ullmann, 1996).
- Remarque : Les minerais contenant des séléniures de métaux lourds comme le sélénure de cuivre sont des matières premières conduisant à l'élaboration du sélénium.
- **sulfure de sélénium** (CAS 7446-34-6) : est préparé par réaction de l'acide sélénieux avec l'hydrogène sulfuré en présence de sulfure de carbone (HSDB, 2005).
 - **disulfure de sélénium** (CAS 488-56-4) est préparé par réaction de l'hydrogène sulfuré avec l'acide sélénieux ou bien par combinaison directe des éléments (Ullmann, 1996).
 - **halogénures de sélénium** : l'action des halogènes ou des halogénures sur le sélénium élémentaire donne différents composés qui dépendent de la température et du mélange stœchiométrique. Les composés obtenus sont le monochlorure de sélénium, Se_2Cl_2 (CAS 14457-70-6), le monobromure de

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

sélénium, Se_2Br_2 . Le tétrachlorure de sélénium, SeCl_4 (CAS 10026-03-6) et le tétrabromure de sélénium, SeBr_4 (CAS 7789-65-3) et forment des composés complexes avec les halogénures alcalins. A la valence +6, seul l'hexafluorure de sélénium, SeF_6 (CAS 7783-79-1), est stable. L'oxychlorure de sélénium, SeOCl_2 (CAS 7791-23-3), est fabriqué par chloration d'un mélange de sélénium, de dioxyde de sélénium anhydre en suspension dans du tétrachlorure de carbone.

Les composés organiques

Le sélénium se combine avec des composés aliphatiques, aromatiques et hétérocycliques. C'est à partir de 1960 que le marché de ces composés s'est fortement développé dans le domaine de la biologie et de la pharmacie : la sélénocystéine découverte en 1976, les acides séléno-aminocarboxyliques et leurs dérivés, les peptides séléniés, les dérivés séléniés des pyrimidines, des purines, des cholines, les stéroïdes, la co-enzyme A.

Le **diéthylthiocarbamate de sélénium** est obtenu par réaction de la diméthylamine, du disulfure de carbone et du dioxyde de sélénium en milieu alcoolique.

La **méthionine de sélénium** est obtenue par biosynthèse en utilisant la forme radioactive du ^{75}Se (HSDB, 2005).

La **sélénourée** est préparée par action du séléniure d'hydrogène dans une solution aqueuse de cyanamide avec de l'ammoniac comme catalyseur (HSDB, 2005).

Alliages de sélénium avec d'autres métaux

Les alliages ferro-sélénium (CAS 1310-32-3) et nickel-sélénium (CAS 1310-05-2) sont obtenus par fusion d'un mélange en poudre des métaux respectifs (Ullmann, 1996).

1.3 Utilisation

L'utilisation du sélénium et de ses composés se répartit dans différents domaines d'activité de la façon suivante (ATSDR, 2003):

- industrie des composants électroniques : 25 %,
- industrie des pigments : 10 %,
- industrie du verre : 40 %,
- métallurgie : 10 %
- biologie et agriculture : 5 %
- divers (additifs, industrie du caoutchouc, catalyseurs, produits pharmaceutiques, agent d'oxydation en chimie organique).

Le tableau ci-dessous regroupe les principales utilisations du sélénium et de ses composés (ATSDR, 2003 ; HSDB, 2005):

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

COMPOSE	N° CAS	UTILISATION
Sélénium élémentaire (Se)	7782-49-2	Redresseurs, cellules photoélectriques, détonateurs, tambour de photocopieurs, industrie du verre, métallurgie : aciers et acier inoxydable, catalyseur dans les procédés de déshydrogénation.
Séléniat de sodium (Na ₂ SeO ₄)	13410-01-0	Insecticides, industrie du verre, médecine vétérinaire.
Sélénite de sodium (Na ₂ SeO ₃)	10102-18-8	Industrie du verre, additif de sols ne contenant pas de sélénium.
Disulfure de sélénium (SeS ₂)	7488-56-4	Médecine vétérinaire.
Sulfure de sélénium (SeS)	7446-34-6	Shampooing anti-pelliculaire, utilisation en médecine humaine et vétérinaire comme oligo-élément.
Dioxyde de sélénium (SeO ₂)	7446-08-4	Catalyseur pour des procédés d'oxydation, d'hydrogénation, de déshydrogénation dans la synthèse de composés organiques.
Hexafluorure de sélénium (SeF ₆)	7783-79-1	Isolant électrique gazeux.
Oxychlorure de sélénium (SeOCl ₂)	7791-23-3	Solvant du soufre, du sélénium, du tellure, du caoutchouc, de la bakélite, des gommes, des résines, de la glue, de l'asphalte et autres matériaux.
Séléniure d'aluminium (Al ₂ Se ₃)	1302-82-5	Préparation du séléniure d'hydrogène pour les semi-conducteurs.
Séléniure d'ammonium [(NH ₄) ₂ SeO ₃]	7783-19-9	Industrie du verre rouge, feux de signalisation.
Séléniure de cadmium (CdSe)	1306-24-7	Photoconducteurs, cellules photoélectriques, redresseurs.
Séléniat de cuivre (CuSeO ₄)	10041-45-5	Coloration du cuivre et des alliages de cuivre.
Diséléniure de tungstène (WSe ₂)	12067-46-8	Additifs des lubrifiants.
Diéthylthiocarbamate de sélénium [(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂] ₄ Se	144-34-3	Fongicide, plasturgie, agent vulcanisant
Composés organiques du sélénium	-----	Pharmacie et biologie, extraction de l'or et de l'argent

1.4 Principales sources d'exposition

Les processus géophysiques, biologiques et industriels sont responsables de la présence du sélénium à des concentrations très variables d'un site à l'autre (OMS IPCS, 1987). Le sélénium étant présent partout et notamment dans les plantes (qui absorbent le sélénium contenu dans les sols), l'exposition par voie alimentaire au sélénium est donc la plus importante, suivie de l'exposition par l'eau, puis par l'air (Barceloux, 1999).

Air

La combustion du charbon et du pétrole sont les premières sources d'émission de composés du sélénium dans l'air. Le sélénium élémentaire brûle pour former du dioxyde de sélénium

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

qui sera réduit pour redonner du sélénium en cas de présence de dioxyde de soufre (ATSDR, 2003). Toutefois, les gaz volcaniques sont suspectés d'être la source naturelle la plus importante d'émission de sélénium dans l'air, mais aucune mesure n'a été effectuée pour confirmer cette hypothèse.

Dans la nature, certaines émissions de composés du sélénium sont connues :

- l'action microbienne des sols contribue à l'émission de sélénium dans l'air ; la biométhylation du sélénium pourrait émettre 3 000 tonnes de sélénium par an dans l'atmosphère, ces composés retourneraient vers les sols pendant les pluies (ATSDR, 2003).
- la métabolisation de certains composés inorganiques par certaines plantes conduit à l'émission de sélénium sous forme de diméthylséléniure et diméthyl-diséléniure. Aucune donnée quantitative n'est disponible à ce jour.

La teneur en sélénium dans l'air ambiant est d'une manière générale très basse, inférieure à 10 ng/m³ (OMS IPCS, 1987), 0,1 à 10 ng/m³ selon Barceloux (1999). Quelques exemples de teneurs de sélénium dans l'air données par Barceloux, se recoupent avec les informations données par l'ATSDR (2003) :

- 2,5 ng/m³ à Niles dans le Michigan (1970),
- 3,7 à 9,7 ng/m³ dans la région de Buffalo (New York) (1968-1969),
- 0,035 ng/m³ en moyenne de juin à janvier et 0,067 ng/m³ en moyenne de février à mai dans les régions plates de Poker en Alaska. Ces mesures effectuées pendant les années 1984-1987 restent dans la moyenne malgré les variations saisonnières (ATSDR, 2003).
- les valeurs les plus basses enregistrées sont celles de régions rurales : 0,9 et 1,3 ng/m³ à Chilton et Windermere (USA) (ATSDR, 2003), ou encore dans des régions peu habitées comme celles des pôles avec 0,04 ng de sélénium/m³ d'air.

L'activité humaine engendre des émissions de sélénium perturbant les niveaux des concentrations ubiquitaires de l'air ambiant : incinération des pneus, du papier et des ordures ménagères, chauffages urbains et industries de différents types. Des mesures de concentrations effectuées dans des régions industrielles ou dans de grands centres urbains montrent une augmentation significative des teneurs en sélénium :

- 16,7 ng/m³ dans la région industrielle de Walshall aux USA (ATSDR, 2003),
- 0,15 à 6,5 µg/m³ émis dans l'enceinte d'une usine d'extraction et de traitement de sulfure de cuivre (lieu non précisé) (OMS IPCS, 1987).

En France, quelques informations sont données par le CITEPA (2007). Les émissions globales de sélénium sont estimées pour l'année 2006 à 14,6 t (valeur non validée) et à 15,0 t en 2005

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

(valeur validée). Ces concentrations en sélénium semblent relativement constantes puisque entre 1990 (date de première observation) et 2005 (date de dernière validation), la valeur maximale enregistrée est de 15,9 t (1991) et 14,3 t (1993) pour la valeur minimale.

Pour 2005 (dernière année de validation des données), les émissions de sélénium en France sont principalement induites par trois secteurs :

- l'industrie manufacturière avec 84 % des émissions totales,
- le résidentiel tertiaire avec 11 %,
- la transformation d'énergie avec 5 %.

Remarque : dans le secteur de l'industrie manufacturière, les minéraux non métalliques et les matériaux de construction sont prépondérants (87 %). Dans une moindre mesure, l'utilisation du fioul lourd apporte une contribution non négligeable en raison des traces de sélénium qu'il contient (CITEPA, 2007).

Eau

Les systèmes aquatiques ont un rôle important pour la formation du sélénium et des divers dérivés séléniés. Les séléniures et les séléniates sont les composés les plus solubles et les plus mobiles. Le séléniure et le séléniate de sodium prédominent dans les eaux de surface (ATSDR, 2003). Dans les eaux souterraines profondes, la migration du sélénium est retardée par l'activité microbienne qui génère la formation de composés insolubles dans l'eau qui précipitent (ATSDR, 2003). Enfin, les organismes aquatiques permettent la formation de séléno-aminoacides et la méthylation de sels de sélénium (ATSDR, 2003).

La teneur en sélénium dans l'eau est d'une manière générale très basse, de l'ordre de 2 à 3 µg/L (OMS IPCS, 1987).

Une étude faite en Californie, rapportée par Barceloux (1999), donne les concentrations en sélénium suivantes :

- eau de mer 0,04 à 0,12 µg/L, la valeur notifiée par ATSDR (2003) est 0,09 µg/L,
- eau souterraine et eau de surface 0,06 à 400 µg/L. Ces valeurs, données par Barceloux (1999), se recoupent avec celles qui sont rapportées par l'ATSDR (2003) : 3,3 % des 657 échantillons d'eau analysés dans l'état de la Caroline du Nord contenaient plus de 1 µg/L. Le lac Belevs (Caroline du Nord, USA) a vu sa concentration de sélénium passer de 20 µg/L, en 1986, à moins de 1 µg/L, en 1996, suite à une politique de suivi de la qualité des eaux.
- eau de ville rarement supérieure à 10 µg/L. Cette valeur est également notifiée par l'ATSDR (2003).

Eau de boisson

Le contrôle des eaux de boisson à travers l'ensemble des USA a montré qu'elles contenaient moins de 10 µg/L de sélénium (OMS IPCS, 1987). Cette valeur est analogue à celle de la

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

qualité de l'eau de ville donnée par l'ATSDR (2003). Tout comme l'OMS IPCS (1987), l'US NAS/NRC (1976) précise que les eaux contiennent, dans la majorité des cas, du sélénium à des doses non toxiques. Ceci est probablement dû aux différents mécanismes de réaction qui diminuent la concentration du sélénium dans l'eau.

Les concentrations élevées en sélénium sont dues, la plupart du temps, aux traitements des terres agricoles avec des fertilisants contenant du sélénium, que l'on retrouve dans les eaux sous forme de sels suivant le pH des sols ; ou bien d'irrigations de cultures implantées dans des zones géologiques dont les sols sont naturellement chargés en sélénium (ATSDR, 2003) :

- 600 µg/L dans les eaux souterraines d'un site géologique exceptionnel (lieu non précisé),
- 50 à 339 µg/L dans les eaux d'une région avec des sols ferro-séléneux dans le Sud Dakota (USA).

Des eaux de drainage contrôlées en 1983, en Californie, ont révélé des concentrations de sélénium supérieures à 1,35 mg/L.

L'activité industrielle est un facteur important de pollution : le dépôt de sélénium dans des réservoirs d'eau et les eaux de rejets d'extraction de minerais provenant des industries de métaux non ferreux, peuvent générer des concentrations en sélénium allant de 45 à 50 µg/L dans les effluents (OMS IPCS, 1987).

En France, un inventaire exceptionnel a été mené en 2005 par les agences de l'eau sous la coordination de la direction de l'eau du MEEDAT. Les analyses effectuées ont porté sur les matrices « eaux » et « sédiments ». Les substances recherchées au niveau national, sur 221 stations de mesures, regroupaient les cours d'eau, les plans d'eau, des eaux de transition et des eaux littorales. L'INERIS (2006) a publié les résultats sur son site internet, notamment, pour le sélénium :

- Les cours d'eau : 11 mesures effectuées entre le mois de mai et le mois d'octobre 2005, réparties sur 8 stations, révèlent la présence de sélénium à une teneur allant de 1 µg/L (limite de quantification) à 3,8 µg/L.
- Les plans d'eau : 3 mesures effectuées entre le mois de mai et le mois d'août 2005, réparties sur 2 stations, révèlent la présence de sélénium à une teneur de 1 µg/L (limite de quantification), 1,8 et 2,4 µg/L.
- Aucune mesure n'a été effectuée sur les eaux littorales ou eaux de transition.

Sols

Plusieurs revues sur la géochimie ont publié des articles relatifs à la présence du sélénium et de ses dérivés dans le milieu naturel. Les concentrations en sélénium sont de l'ordre de

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

1 mg/kg pour les roches éruptives (OMS IPCS, 1987) mais atteignent 120 mg/kg dans l'Est des USA (ATSDR, 2003). Les roches sédimentaires peuvent en contenir entre moins de 1 jusqu'à 100 mg/kg. Certaines houilles, notamment en Chine, contiennent des concentrations exceptionnellement élevées en sélénium jusqu'à 80 g/kg (OMS IPCS, 1987). Plus généralement la concentration moyenne est de l'ordre de 0,05 à 0,09 mg/kg pour un grand nombre de minerais; toutefois, certaines roches gréseuses, contenant de l'uranium, atteignent des concentrations en sélénium allant jusqu'à 100 mg/kg (ATSDR, 2003). Les sélénites et les séléniates des sols sont absorbés par les plantes constituant ainsi le premier point de pénétration dans la chaîne alimentaire.

Les différentes données consultées ne permettent pas d'établir des profils type de concentration de sélénium dans les sols.

Pour les USA, différentes études estiment que la concentration du sélénium pour la majorité des sols se situe entre 0,01 et 0,2 mg/kg (ATSDR, 2003). Une étude effectuée par Rosenfeld et Beath (1954) a permis de quantifier la concentration en sélénium dans plusieurs milliers d'échantillons de sols. La plus grande partie des échantillons contenaient moins de 2 mg de sélénium/kg. Toutefois, des concentrations élevées ont été mesurées mais étaient toujours inférieures à 100 mg/kg.

En Floride, 445 échantillons de sols ont révélé une concentration de sélénium allant de 0,01 à 4,62 mg/kg (moyenne arithmétique : 0,25mg/kg) (ATSDR, 2003).

Pour la France, l'INRA (2008) a publié les teneurs totales en éléments traces dans les sols français correspondant à divers horizons (surfaces labourées et tout type de sols). Les concentrations moyennes en sélénium dans les sols ordinaires, toutes granulométries confondues, sont de 0,10 à 0,70 mg/kg ; dans le cas d'anomalies naturelles modérées (sols profonds argileux de la région de Poitiers) de 0,8 à 2,0 mg/kg et dans les sols de fortes anomalies naturelles (sols tropicaux de la Guadeloupe) de 2,0 à 4,5 mg/kg.

Pour les surfaces labourées, la concentration moyenne en sélénium est de 0,40 mg/kg (nombre de valeurs 8 193).

Le référentiel régional pour les sols d'Ile de France (susceptibles de recevoir des épandages de boues d'épuration) révèlent que 99 % des échantillons de sols analysés contiennent au plus 0,45 mg de sélénium /kg, la valeur maximale étant de 1,13 mg/kg.

Sédiments

Les sédiments concentrent le sélénium qui se trouve dans les eaux usées à forte teneur en sélénium. Les sédiments du lac Belews (Caroline du Nord, USA) contenaient de 4 à 12 mg/kg avant 1986 et de 1 à 4 mg/kg en 1996. Cette diminution est due à l'arrêt d'activités industrielles rejetant des eaux polluées en sélénium. Dans les sols et les sédiments du bassin de la rivière Sud Platter, le sélénium était présent à des concentrations allant de 0,3 à 3,80 mg/kg (ATSDR, 2003).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

En France, l'inventaire mené en 2005, par les Agences de l'eau, a permis de mesurer le sélénium dans les eaux et les sédiments. L'INERIS (2006) a publié les résultats, notamment, pour le sélénium présent dans les sédiments :

- sédiments des cours d'eau : 60 mesures réparties sur 57 sites ont révélé la présence de sélénium dans une fourchette de 0,18 à 5 mg/kg,
- sédiments de plans d'eau (lacs, barrages) : 18 échantillons répartis sur 17 sites ont révélé des teneurs en sélénium de 0,5 à 4,2 mg/kg,
- sédiments des eaux de transition, eaux de littoral : 2 mesures sur 2 sites différents ont révélé des teneurs en sélénium de 0,1 à 0,7 mg/kg.

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Substances	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	Se (5)	Non concerné		
	SeO ₂	1ppm = 4,62 mg/m ³ 1mg/m ³ = 0,22 ppm		ATSDR (2003)
Dans l'air à 25 °C	H ₂ Se	1ppm = 3,31mg/m ³ 1mg/m ³ = 0,30 ppm		HSDB (2005)
Seuil olfactif (ppm)	Se	Non concerné		
	H ₂ Se	Odeur désagréable	Aucune donnée	ATSDR (2003)
	SeBr ₄	Odeur désagréable	Aucune donnée	Merck (2006)
Masse molaire (g/mole)	Se	78,96		ATSDR (2003)
	H ₂ Se	80,96		ATSDR (2003), Lide (2007-2008)
	H ₂ SeO ₃	128,97		ATSDR (2003), Merck (2006)
	H ₂ SeO ₄	144,97		ATSDR (2003), Merck (2006)
	SeS ₂	143,09		Merck (2006), Lide (2007-2008)
Masse molaire	Se ₂ Cl ₂	228,83		Merck (2006), Lide (2007-2008)

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Substances	Valeur	Étendue	Référence
(g/mole)	SeCl ₄	220,77		Merck (2006), Lide (2007-2008)
	SeOCl ₂	165,87		Merck (2006), Lide (2007-2008)
	SeBr ₄	398,58		Merck (2006), Lide (2007-2008)
	SeF ₄	154,95		Merck (2006)
	SeF ₆	192,95		Merck (2006), Lide (2007-2008)
	Na ₂ Se	124,94		ATSDR (2003)
Masse molaire (g/mole)	Na ₂ SeO ₃	172,94		ATSDR (2003)
	Na ₂ SeO ₄	188,94		ATSDR (2003)
	K ₂ SeO ₄	221,15		ATSDR (2003)
	SeO ₂	110,96		ATSDR (2003), Merck (2006), Lide (2007-2008)
	SeO ₃	126,96		ATSDR (2003), Lide (2007-2008)
	Se ₂ C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ (sélénocystine)	334,12		ATSDR (2003)
	SeC ₃ H ₇ NO ₂ (sélénocystéine)	168,05		Merck (2006)
	SeC ₅ H ₁₁ NO ₂ (Sélénométhionine)	196,11		ATSDR (2003)
Température de fusion (°C)	Se	217		Kirk Othmer (2004)
		170-220		INRS (2002)
	Se (gris)	220,5		ATSDR (2003)
		220,8		Lide (2007-2008)
		217		Merck (2006)

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Substances	Valeur	Étendue	Référence
Température de fusion (°C)	Se (noir), forme amorphe aspect vitreux	180 180	transformation en Se gris à 180 °C	ATSDR (2003) Lide (2007-2008)
	Se (rouge)	221	Se transforme en Se gris	ATSDR (2003)
	forme monocyclique alpha	Si t >120		Lide (2007-2008)
	forme monocyclique beta	< 200	Merck (2006)	
	H ₂ Se	- 65,73		ATSDR (2003), INRS (2002), Lide (2007-2008)
Température de fusion (°C)	H ₂ SeO ₃	se décompose à 70 °C avant la fusion 70		ATSDR (2003), INRS (2002) Lide (2007-2008)
	H ₂ SeO ₄	58		ATSDR (2003), Merck (2006), Lide (2007-2008)
	SeS ₂	100		Lide (2007-2008)
	Se ₂ Cl ₂	- 85		Merck (2006)
	SeCl ₄	sublimation à la chaleur	Aucune donnée	Merck (2006)
	SeOCl ₂	5 environ 8,5		Merck (2006) Lide (2007-2008)
	SeBr ₄	Se décompose 123	À partir de 70-80 °C (dans air humide)	Merck (2006) Lide (2007-2008)
	SeF ₄	- 9,5		Merck (2006), Lide (2007-2008)
	SeF ₆	- 50,8		Merck (2006)
	Na ₂ Se (forme amorphe)	> 875		ATSDR (2003), Merck (2006)
	SeO ₂	340		Merck (2006), Lide (2007-2008)

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Substances	Valeur	Étendue	Référence
Température de fusion (°C)	SeO ₃	118		ATSDR (2003), Lide (2007-2008)
	SeC ₅ H ₁₁ NO ₂	Se décompose à 265 °C	266-268	ATSDR (2003), Merck (2006)
	forme DL	267		ATSDR (2003), Merck (2006)
	forme L	265		Lide (2007-2008)
	Sélénométhionine (DL)			
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	Se	685		ATSDR (2003), Kirk Othmer (2004)
	Se (gris)	685		Lide (2007-2008)
	Se (rouge)	685		Lide (2007-2008)
	Se (noir)	685		Lide (2007-2008)
	H ₂ Se	- 41,3		ATSDR (2003), Lide (2007-2008)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	H ₂ SeO ₃	Se décompose		ATSDR (2003)
	H ₂ SeO ₄	260		ATSDR (2003), Merck (2006)
	Se ₂ Cl ₂	127 à 977 hPa		Merck (2006)
	SeOCl ₂	180 °C		Merck (2006)
	SeF ₄	106		Merck (2006)
	SeF ₆	Sublimation à - 63,8 °C		Merck (2006)
	SeO ₂	315, sous pression (non précisé)		Lide (2007-2008)
	SeO ₃	Sublimation		ATSDR (2003)
Pression de vapeur (1 mm Hg = 133,322 Pa)	Se (gris)	1 mm Hg à 356 °C 0,1 Pa à 20 °C		ATSDR (2003) INRS (2002)
	H ₂ Se	3,420 mm Hg à 0,2 °C 1,330 mm Hg à 30 °C 960.10 ³ Pa à 20 °C		ATSDR (2003) ATSDR (2003) ATSDR (2003)
	H ₂ SeO ₃	2 mm Hg à 15 °C 4 mm Hg à 33 °C 4,5 à 35 °C 7 mm Hg à 40,3 °C		ATSDR (2003), INRS (2002) ATSDR (2003) Merck (2006) ATSDR (2003), Merck (2006)

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Substances	Valeur	Étendue	Référence
Pression de vapeur (1 mm Hg = 133,322 Pa)	SeF ₆	651,2 mmHg à -48,7 °C 213,1 mmHg à -64,8 °C 30,4 mmHg à -87,5 °C		Merck (2006) Merck (2006) Merck (2006)
	SeO ₂	133 kPa à 137 °C 12,5 mmHg à -70 °C 20,2mmHg à -94 °C 39,0 mmHg à -181 °C 760 mmHg à -315 °C 848 mmHg à -320 °C		ATSDR (2003) Merck (2006) Merck (2006) Merck (2006) Merck (2006) Merck (2006)
Densité -solide	Se		4,28-4,81	INRS (2002),
	Se (gris).	4,81		Kirk Othmer (2004), Merck (2006), Lide (2007-2008) ATSDR (2003)
	Se (rouge)	4,40		Kirk Othmer (2004) ATSDR (2003), Merck (2006),
	(alpha)	4,39		Lide (2007-2008), Kirk Othmer (2004)
		4,46		ATSDR (2003), Kirk Othmer (2004), Merck (2006),
Densité -solide	Se (noir)	4,28		Lide (2007-2008), Kirk Othmer (2004), ATSDR (2003) Merck (2006)
		4,26		
Densité -solide	H ₂ SeO ₃	d ¹⁵ 3,004		ATSDR (2003), Merck (2006), Lide (2007-2008)
	H ₂ SeO ₄	d ¹⁵ 2,9508		ATSDR (2003), Merck (2006), Lide (2007-2008)
Densité	SeCl ₄	2,6		Lide (2007-2008)

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Substances	Valeur	Étendue	Référence
-solide	SeF ₄	2,75		Lide (2007-2008)
	Na ₂ Se	d ¹⁵ 2,625		ATSDR (2003)
	Na ₂ SeO ₄	1,61		ATSDR (2003)
		3,1		INRS (2002)
	K ₂ SeO ₄	3,07		ATSDR (2003)
	SeO ₂	d ₁₅ ¹⁵ 3,954		ATSDR (2003), INRS (2008), Lide (2007-2008)
SeO ₃	3,44		ATSDR (2003), Lide (2007-2008)	
Densité -liquide	Se ₂ Cl ₂	d ²⁵ 2,7741		Merck (2006)
	SeOCl ₂	d ¹⁰ 2,42		Lide (2007-2008)
Densité -gazeuse	H ₂ Se	d ⁴² 2,12		ATSDR (2003)
	SeF ₄	d ¹⁸ 2,75		Merck (2006)
Tension superficielle (N/m)	Se et dérivés	Aucune donnée		
Viscosité dynamique (Pa.s)	H ₂ Se	13,4.10 ³ à 4 °C		ATSDR (2003)
		9,6.10 ³ à 22,5 °C		ATSDR (2003)
Solubilité (mg/L) dans l'eau	Se	insoluble	Aucune donnée	ATSDR (2003)
	H ₂ Se	13,43.10 ³ à 4 °C		ATSDR (2003), HSDB (2005), Air liquide (2008)
		7,4.10 ³ à 20 °C 9,6.10 ³ à 22,5 °C		ATSDR (2003), HSDB (2005), INRS (2002), Merck (2006)
H ₂ SeO ₃	9.10 ³ à 0 °C		ATSDR (2003), HSDB (2005)	
	1,67.10 ³ à 20 °C 40.10 ³ à 90 °C		INRS (2002) ATSDR (2003), HSDB (2005)	
Solubilité (mg/L) dans l'eau	H ₂ SeO ₄	Très soluble dans l'eau chaude	Aucune donnée	ATSDR (2003)
		13.10 ³ à 30 °C		HSDB (2005)

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Substances	Valeur	Étendue	Référence
	Se S ₂	insoluble	Aucune précision	Merck (2006)
	SeCl ₄	Se décompose dans l'eau		Merck (2006)
	SeF ₆	insoluble	Aucune donnée	Merck (2006)
	Na ₂ Se	Se décompose dans l'eau	Aucune donnée	ATSDR (2003)
	Na ₂ SeO ₃	Soluble 850.10 ³ à 20 °C	Aucune donnée	ATSDR (2003) INRS (2002)
	Na ₂ SeO ₄	Très soluble 840.10 ³ à 35 °C	Aucune donnée	ATSDR (2003) INRS (2002)
	K ₂ SeO ₄	10 ³		ATSDR (2003)
	SeO ₂	384.10 ³ à 14 °C 2,34.10 ⁶ à 22 °C		ATSDR (2003), INRS (2002) Lide (2007-2008)
	SeO ₃	Soluble	Aucune donnée	ATSDR (2003)
Log Kow	Sélénium et ses composés (section 1.1 identification/caractérisation)	non disponible		
Koc (L/kg)	Sélénium et ses composés (section 1.1 identification/caractérisation)	non disponible		
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)	Na ₂ SeO ₄ Autres composés du sélénium (section 1.1 identification/caractérisation)	0,958 (1) non disponible		Buchter <i>et al.</i> (1989)
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	Sélénium et ses composés	non disponible		
Coefficient de partage Matière en Suspension-eau : Kd (L/kg)	Sélénium et ses composés	non disponible		

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Paramètre	Substances	Valeur	Étendue	Référence
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	Sélénure d'hydrogène	non disponible		
	Autres composés du sélénium (section 1.1 identification/caractérisation)	non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	Autres composés du sélénium (section 1.1 identification/caractérisation)	non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	Sélénium et ses composés	non concerné		
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	Sélénium et ses composés	non concerné		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	Sélénium et ses composés	non concerné		

Choix des valeurs :

(1) L'étude a porté sur 11 sols. Pour 10 de ces sols, aucune adsorption de séléniate de sodium Na₂SeO₄ n'a été observée. Le seul sol sur lequel une adsorption a été mesurée (Kd = 0,958) est un sol sablo-limoneux : pH = 5,9, COT = 6,62 %, sable = 73,7 %, limon = 25,4 %, argile = 0,9 %.

2.2 Comportement

Dans l'environnement, le sélénium peut être trouvé sous plusieurs états d'oxydation : -2 (sélénure), 0 (sélénium), +4 (sélénite) et +6 (séléniate).

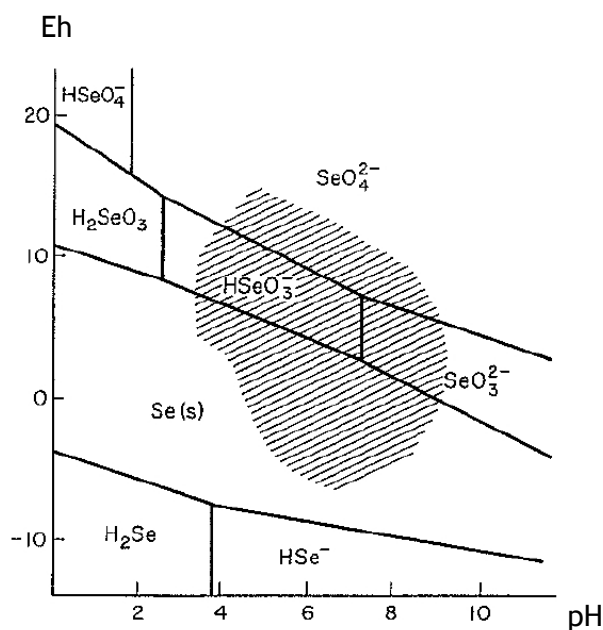
2.2.1 Dans l'eau

Dans l'eau, le sélénium forme généralement des oxyanions (SeO₃⁻, SeO₄²⁻, Se₂O₅²⁻ ...) et se comporte comme un anion (Bodek *et al.*, 1988).

La spéciation est déterminée par le pH et les conditions redox, comme détaillé ci-après (Bodek *et al.*, 1988 ; ATSDR, 2003). Dans des conditions alcalines et oxydantes, les sélénates sont stables; ils sont réputés particulièrement solubles. Toujours en conditions oxydées, les sélénites dominent pour des pH > 9, tandis que les bisélénites dominent pour un pH entre 3 et

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

9, ces deux espèces étant solubles. L'acide sélénieux est rencontré dans les eaux aérobie faiblement oxydantes. Pour des pH inférieurs à 7 et dans des conditions légèrement réductrices, le sélénium élémentaire est favorisé, par exemple par réduction des sélénites. Au final, le diagramme pH-Eh suivant est proposé pour le système Se-H₂O (uniquement sur la base de complexes inorganiques) avec $[Se]_{total} = 1 \text{ mmol/m}^3$ (Neal *et al.*, 1987), la partie hachurée correspondant aux environnements pH-Eh typiques des sols.



En plus des conditions acido-basiques et redox, d'autres paramètres influencent la spéciation du sélénium. Par exemple, la présence de nitrate NO_3^- dans les eaux, mais également dans les sols et les sédiments, retarde la réduction des sélénites (Neal, 1995).

Dans les sédiments, le sélénium est généralement sous forme réduite et fortement liée : il reste relativement immobile tant que les sédiments ne sont pas oxydés chimiquement ou biologiquement (Alemi *et al.*, 1988).

Le sélénium peut être méthylyé par voie biologique pour donner du diméthyl sélénure ou du diméthyl disélénure (Callahan *et al.*, 1979 ; Bodek *et al.*, 1988).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

2.2.2 Dans les sols

Dans les sols, le comportement du sélénium est influencé par les conditions redox, le pH, la présence d'oxydes, d'argile, de matières organiques et d'anions concurrents (Bodek *et al.*, 1988).

Les séléniures de métaux lourds et les sulfures de sélénium sont insolubles et non mobiles ; ils prédominent dans les sols acides ou les sols contenant de grandes quantités de matières organiques (ATSDR, 2003).

Les sélénites de sodium et de potassium sont dominants dans des sols minéraux, de pH neutre et bien drainés (ATSDR, 2003). Les sélénites sont solubles, mais peuvent être fortement adsorbés par les minéraux du sol ou les matières organiques (Tokunaga *et al.*, 1997) : en particulier, les sélénites sont adsorbés par le carbone organique au niveau des couches de surface et par les oxydes de fer et de manganèse, avec une préférence pour les oxydes de fer (Masscheleyn *et al.*, 1991), au niveau des couches de sol plus profondes (Adriano, 1986).

Les sélémates sont très mobiles grâce à leur forte solubilité dans l'eau et à leur faible capacité à s'adsorber sur les particules du sol (Buchter *et al.*, 1989 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992) ; ils prédominent dans les sols alcalins et oxydés (ATSDR, 2003).

Globalement, les sélénites sont donc plus facilement adsorbés par les sols que les sélémates, la différence pouvant s'expliquer par des mécanismes d'adsorption distincts (Neal, 1995). Ainsi, l'adsorption des sélénites décroît lorsque le pH augmente de 4 à 9, et l'adsorption des sélémates est minimale pour des pH supérieurs (Masscheleyn *et al.*, 1991).

Le sélénium peut être méthylé, par les micro-organismes comme les champignons et les bactéries (Neal, 1995), mais aussi par des végétaux supérieurs (Adriano, 1986) et ainsi se volatiliser dans l'atmosphère (Bodek *et al.*, 1988), principalement sous forme de diméthyl séléniure ou de diméthyl diséléniure (ATSDR, 2003).

2.2.3 Dans l'air

En cas d'émission dans l'atmosphère, le sélénium prédomine sous forme particulaire (Fishbein, 1991), sauf pour les composés volatils (séléniure d'hydrogène, diméthyl séléniure, diméthyl diséléniure) qui sont présents sous forme gazeuse (ATSDR, 2003).

2.3 Persistance

2.3.1 Dégradation abiotique

Dans l'eau, sous des conditions acides et légèrement réductrices, les sélénites, et dans une moindre mesure les sélémates, peuvent être réduits en sélénium élémentaire. Une fois formé, le sélénium élémentaire est stable pour une large gamme de pH, et dans des conditions redox allant de très réductrices à légèrement oxydantes (ATSDR, 2003).

Dans l'atmosphère, le diméthyl séléniure et le diméthyl diséléniure sont des composés persistants (ATSDR, 2003). Le séléniure d'hydrogène est instable dans l'air, et est oxydé en

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

sélénium élémentaire et en eau (ATSDR, 2003). Le dioxyde de sélénium est principalement rejeté dans l'atmosphère par la combustion d'énergies fossiles, et est généralement réduit en sélénium élémentaire par le dioxyde de soufre également rejeté lors de cette combustion (ATSDR, 2003). Dans les autres configurations, le dioxyde de sélénium réagit avec l'humidité de l'air pour donner des acides sélénieux sous forme d'aérosols (ATSDR, 2003).

2.3.2 Biodégradation

Non concerné

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

Selon Whanger (2002), parmi les différentes formes sous lesquelles peut se présenter le sélénium, le séléniat est la principale forme minérale trouvée dans les tissus animaux et végétaux. La sélénocystéine (SeCys) et la sélénométhionine (SeMet) sont prédominantes chez les animaux ayant une nourriture enrichie respectivement en sélénium minéral et en acides aminoséléniés. Dans ce dernier cas, la SeMet est ensuite convertie en SeCys. Chez les plantes, le sélénium est absorbé sous la forme de sélénite ou de séléniat ou sous des formes organiques (Efroymsen *et al.*, 1997) puis est ensuite transféré dans tous les organes (Broyer *et al.*, 1972, cités par Efroymsen *et al.*, 1997). La SeMet est la forme principale dans les tissus des algues et des plantes (Guo et Wu, 1998 ; Tinggi, 2003, cités par Fournier, 2005) notamment dans les graines des céréales, des légumineuses et du soja (Whanger, 2002). La méthylsélénocystéine est le composé majeur des plantes enrichies en sélénium telles que l'ail, les oignons, les brocolis, et les poireaux sauvages (Whanger, 2002). La SeMet peut également être le composé principal dans les levures enrichies en sélénium, mais la quantité dépend des conditions de croissance.

Les glutathion peroxydases, impliquées dans de nombreuses réactions catalytiques, contiennent toutes du sélénium. C'est également un élément essentiel exigé comme cofacteur minéral dans leur biosynthèse (US EPA, 2004). Les effets des carences en sélénium ont été démontrés aussi bien chez les mammifères (humain, mouton, chat, cerf) que chez les poissons, les invertébrés aquatiques ou les algues. C'est pourquoi, dans la ration alimentaire des organismes aquatiques et terrestres, le sélénium est nécessaire à une concentration d'environ 0,5 µg/g de poids sec (US EPA, 2004). Toutefois, parmi tous les polluants classés comme prioritaires, le sélénium est celui qui se caractérise par un écart faible entre les concentrations bénéfiques pour le biota et les concentrations délétères (Fournier, 2005). Ainsi, chez la truite arc-en-ciel, des concentrations en sélénium dans la nourriture inférieures à 0,1 µg/g (poids sec) peuvent conduire à des symptômes de déficience sévère, tandis qu'au-dessus de 10 µg/g, des effets toxiques commencent à se manifester (Hodson et Hilton, 1983).

La toxicité du sélénium est notamment liée au remplacement du soufre par le sélénium dans les protéines et les acides nucléiques induisant par exemple l'altération de la forme tridimensionnelle des protéines (Lemly, 2002, cité par Fournier, 2005 ; Trelease *et al.*, 1960, cités par Efroymsen *et al.*, 1997). Fournier (2005) indique que cette modification

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

tridimensionnelle est à l'origine de l'arrêt fonctionnel des protéines. Le sélénium peut également se substituer au soufre pour former de la SeMet. L'incorporation de la SeMet à la place de la méthionine (Met) n'altère pas la structure des protéines mais peut influencer l'activité des enzymes (Schrauzer, 2000). Les conséquences peuvent être multiples comme l'induction d'effets tératogènes chez les poissons (Lemly, 1993b). Chez les plantes, les symptômes de toxicité sont notamment une chlorose et un jaunissement des feuilles. La toxicité du sélénium peut être expliquée par la participation de la SeMet (substituant la Met) à l'initiation du processus de traduction, ce qui diminuerait le taux de synthèse protéique (Eustice *et al.*, 1981).

La concentration en sulfate, la dureté, la concentration en métaux lourds, le pH, la température et la longueur du jour influencent la toxicité et la bioaccumulation du sélénium (US EPA, 2004). La concentration en sulfate semble être un paramètre majeur de la toxicité du sélénium. Chez les plantes et les animaux, le sulfate diminue la toxicité et la bioaccumulation du sélénium notamment sous les formes sélénite et séléniate. Par ailleurs, le sélénium agit sur la toxicité de nombreuses substances (US EPA, 2004). Ainsi, il atténue les effets toxiques de nombreuses substances inorganiques ou organiques comme l'arsenic, le cadmium, le cuivre, le mercure minéral et organique, l'argent, l'ofloxacine, le méthyl parathion ou le paraquat, aussi bien pour les organismes aquatiques que terrestres. Au contraire, d'autres études montrent que le sélénium agit en synergie avec le mercure en augmentant les effets toxiques vis-à-vis des embryons de poisson (US EPA, 2004).

Les décomposeurs et producteurs primaires, constituant les premiers niveaux de la chaîne trophique, sont des acteurs déterminant du cycle biogéochimique complexe du sélénium (Fournier, 2005 ; US EPA, 2004). Ces organismes conditionnent les cinétiques de bioaccumulation et de biotransformation vis-à-vis des maillons trophiques supérieurs. L'US EPA (2004) indique que le sélénium sous la forme d'oxyanions dissous (Se+IV, Se+VI) est absorbé par les producteurs primaires (microphytes, bactéries) et est biotransformé en formes organiques Se(-II), plus volatiles, et en sélénium élémentaire Se⁰ (Vandermeulen et Foda, 1988 ; Fan *et al.*, 2002 ; Simmons et Wallschläger, 2005). Ces formes du sélénium avec d'autres formes, comme le sélénium lié aux matières en suspension, constituent la fraction particulaire du sélénium dans la colonne d'eau. Le sélénium accumulé dans la biomasse sous la forme de séléniures méthylés ou sous ses différentes formes est alors transféré vers l'atmosphère aux consommateurs primaires (*i.e.* zooplancton, larves d'insectes ou de poissons, bivalves) puis aux prédateurs, incluant les oiseaux aquatiques et les poissons piscivores (Zhang *et al.*, 1990 ; Fan *et al.*, 2002). La décomposition des organismes planctoniques et leur minéralisation dans la colonne d'eau conduisent au transfert du sélénium vers les organismes du sédiment. Les réactions d'oxydo-réduction subites par le sélénium via les invertébrés et les bactéries conduisent alors à la remobilisation du sélénium vers le haut des chaînes alimentaires.

La biométhylation du sélénium par les organismes des chaînes trophiques aquatiques est également observée chez les espèces terrestres (Nagpal et Howell, 2001). Ainsi, les plantes, les champignons, les micro-organismes et les animaux peuvent produire des formes méthylées

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

du sélénium à partir de formes inorganiques et certaines formes organiques. La méthylation du sélénium par les animaux est vraisemblablement un mécanisme de détoxification, le diméthyl sélénide étant 500 à 1 000 fois moins toxique que le Se^{2-} (Nagpal et Howell, 2001).

2.4.1 Organismes aquatiques

Les données recueillies portent essentiellement sur les organismes dulçaquicoles. En particulier, il n'a été trouvé aucune valeur relative aux poissons marins.

Vis-à-vis des algues dulçaquicoles, le BCF du sélénium est compris entre 30 et 36 300 avec une moyenne géométrique de 838. Compte tenu des données, il est difficile d'estimer l'incidence des variations interspécifiques. Toutefois, il semble que de grandes disparités existent en fonction de la spéciation du sélénium. Ainsi, en utilisant l'ensemble des données sur les algues dulçaquicoles, les BCF moyens du séléniate, du sélénite et de la SeMet sont respectivement de 153, 735 et 9 037. Plus spécifiquement, par exemple les essais de Kiffney et Knight (1990) montrent que dans des conditions similaires, les BCF du séléniate, du sélénite et de la SeMet sont compris respectivement entre 30 et 115, 267 et 1 004 et entre 1 520 et 12 193. Besser *et al.* (1989, 1993) ont obtenu des résultats similaires sur *Chlamydomonas reinhardtii* ainsi que sur du périphyton lors d'une étude en mésocosme. Selon l'US EPA (2004), le séléniate et le sélénite ne sont pas accumulés par le phytoplancton dulçaquicole par les mêmes mécanismes, conduisant à des différences de concentrations cellulaires. Les concentrations atteintes sont par ailleurs sous la dépendance de différents facteurs chimiques et biologiques de l'environnement (Riedel *et al.*, 1991). Ces auteurs suggèrent que le séléniate est transporté dans la cellule par un processus biologique de basse affinité, tandis que le sélénite serait principalement adsorbé activement. Dans ce sens, Baines et Fisher (2001) montrent que l'absorption du sélénite est sous la dépendance d'un mécanisme enzymatique dans du phytoplancton marin.

Le BCF pour les macrophytes est compris entre 72 et 3 266 avec une moyenne géométrique de 636 L/kg. Pour ce groupe taxonomique, le BCF semble légèrement inférieur à celui mesuré chez les algues mais reste soumis à la spéciation du sélénium. Ainsi, Besser *et al.* (1989) ont mesuré des BCF de 72, 363 et 3 266 respectivement pour le séléniate, le sélénite et la SeMet.

Le BCF pour les invertébrés dulçaquicoles (zooplancton n.s., crustacés, invertébrés n.s., bivalves), est compris entre 14 et 382 000 avec une moyenne géométrique de 521. Comme pour les groupes taxonomiques précédents, la spéciation du sélénium est un paramètre majeur de la bioconcentration. Pour ce groupe, les BCF moyens pour le sélénite, le séléniate et la SeMet sont respectivement de 321, 205 et 20 012. Ainsi, par exemple, Fournier (2005) détermine un BCF à l'équilibre de 480 L/kg pour la SeMet et de 14 pour le sélénite dans le corps mou entier de *Corbicula fluminea* exposé pendant 20 jours à la concentration de $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Chez la moule *Mytilus edulis*, le sélénium s'accumule essentiellement au niveau des branchies, du manteau, de la masse viscérale et des muscles (Fowler et Benayoun, 1976, cités par Fournier, 2005). Comme pour les algues, selon l'US EPA (2004), chez le crustacé d'eau douce *Daphnia magna*, l'accumulation du séléniate et du sélénite semble également se faire

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

par différents mécanismes (Maier *et al.*, 1993). Cependant, alors que quelques organismes semblent absorber le sélénite non spécifiquement, des systèmes spécifiques de transport existent dans d'autres espèces.

Enfin, chez les poissons, le BCF semble être inférieur à celui mesuré dans les autres groupes taxonomiques. Il est compris entre 0,5 et 5 333 avec une moyenne géométrique de 54. La spéciation du sélénium reste un critère important du taux de concentration mais son influence semble moins importante. Ainsi, les BCF pour le séléniate, le sélénite et la SeMet sont respectivement de 15, 61 et 1. Chez les poissons, Hermanutz *et al.* (1992) montrent que le sélénium est principalement mesuré dans le foie du *Lepomis macrochirus* après une exposition à 10 µg/L de sélénite durant 30 jours. Au contraire, après une exposition au sélénium sous la forme séléniate durant 50 jours, Chidambaram et Sastry (1991) mesurent une répartition relativement homogène du sélénium dans les différents organes, le cerveau étant toutefois l'organe en contenant le moins.

	Espèce	Conditions et critères d'essai	BCF (poids sec)	Référence
Algues dulçaquicoles	Algues filamenteuses	n.s.	117	Ohlendorf <i>et al.</i> , 1986a cité par Nagpal et Howell, 2001
	Algues filamenteuses	n.s.	118 - 2 466	Saiki <i>et al.</i> , 1993 cité par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Anabaena flos aquae</i>	SeMet n.s. 2 - 10 jours d'exposition	1 520-12 193	Kiffney et Knight, 1990 cités par Fournier (2005)
	<i>Anabaena flos aquae</i>	Sélénite n.s. 2 - 10 jours	267 - 1 004	Kiffney et Knight, 1990 cités par Fournier (2005)
	<i>Anabaena flos aquae</i>	Séléniate n.s. 2 - 10 jours	30 - 115	Kiffney et Knight, 1990 cités par Fournier (2005)
	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Sélénite 10 µg/L 4 jours	1 440	Besser <i>et al.</i> , 1993 cités US EPA, 2004
Algues dulçaquicoles	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Séléniate 10 µg/L 4 jours	428	Besser <i>et al.</i> , 1993 cités US EPA, 2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'essai	BCF (poids sec)	Référence
	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	SeMet n.s. 1 jour	5 320 - 36 300	Besser <i>et al.</i> , 1993 cités par Fournier (2005)
	<i>Chlorella vulgaris</i>	Séléniate n.s. 12 - 24 jours	400	Dobbs <i>et al.</i> , 1996 cités par Fournier (2005)
	n.s.	n.s.	100 - 2 600	Ohlendorf, 1989 cité par Nagpal et Howell, 2001
	Périphyton	Séléniate n.s. 28 jours	141	Besser <i>et al.</i> , 1989 cités par Nagpal et Howell, 2001
	Périphyton	SeMet n.s. 28 jours	16 836	Besser <i>et al.</i> , 1989 cités par Nagpal et Howell, 2001
	Périphyton	n.s. 0,39 µg/L n.s.	628 (1)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	Périphyton	Sélénite n.s. 28 jours	755	Besser <i>et al.</i> , 1989 cités par Nagpal et Howell, 2001
	Périphyton	n.s. 0,33 µg/L n.s.	8 667 (1)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
Algue marine	<i>Cricosphaera elongata</i>	Sélénite n.s. 14 jours	102,7 - 363	Boisson <i>et al.</i> , 1995 cités par Nagpal et Howell, 2001
	Bryophytes n.s.	n.s. 0,39 µg/L n.s.	2 000, (1)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
Macrophytes	Bryophytes n.s.	n.s. 0,33 µg/L n.s.	5 636 (1)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	<i>Macrophyte</i>	SeMet n.s. 28 jours	3 266	Besser <i>et al.</i> , 1989 cités par Nagpal et Howell, 2001
Macrophytes	<i>Macrophyte</i>	Sélénite n.s. 28 jours	363	Besser <i>et al.</i> , 1989 cités par Nagpal et Howell, 2001

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'essai	BCF (pois sec)	Référence
	<i>Macrophyte</i>	Séléniate n.s. 28 jours	72	Besser <i>et al.</i> , 1989 cités par Nagpal et Howell, 2001
	Racines n.s.	n.s.	174	Ohlendorf <i>et al.</i> , 1986a cité par Nagpal et Howell, 2001
Zooplankton	n.s.	Séléniate n.s. 28 jours	351	Besser <i>et al.</i> , 1989 cités par Nagpal et Howell, 2001
	n.s.	Sélénite n.s. 28 jours	1 087	Besser <i>et al.</i> , 1989 cités par Nagpal et Howell, 2001
	n.s.	SeMet n.s. 28 jours	28 870	Besser <i>et al.</i> , 1989 cités par Nagpal et Howell, 2001
Crustacés dulçaquicoles	<i>Daphnia magna</i>	Séléniate 10 µg/L 4 jours	293 (2)	Besser <i>et al.</i> , 1993 cités par US EPA, 2004
	<i>Daphnia magna</i>	SeMet n.s. 4 jours	30 300 - 382 000	Besser <i>et al.</i> , 1993 cités par Fournier (2005)
	<i>Daphnia magna</i>	Sélénite 10 µg/L 4 jours	570 (2)	Besser <i>et al.</i> , 1993 cités par US EPA, 2004
	<i>Daphnia magna</i>	Sélénite/Séléniate, 1 : 6 n.s. n.s.	71 - 322	Ingersoll <i>et al.</i> , 1990 cités Nagpal et Howell, 2001
	<i>Daphnia magna</i>	Sélénite/Séléniate, 1 : 1 348 µg/L 21 jours	91	Ingersoll <i>et al.</i> , 1990 cités US EPA, 2004
	<i>Daphnia magna</i>	Sélénite/Séléniate, 1 : 1 156 µg/L 21 jours	94	Ingersoll <i>et al.</i> , 1990 cités US EPA, 2004
Crustacés dulçaquicoles	Ecrevisse n.s.	n.s.	172 - 1 733 (1)	Saiki <i>et al.</i> , 1993 cités par Nagpal et Howell, 2001

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'essai	BCF (pois sec)	Référence
Invertébrés dulçaquicoles	n.s.	n.s.	284 - 2 967 (1)	Saiki <i>et al.</i> , 1993 cités par Nagpal et Howell, 2001
	n.s.	n.s.	74 - 583	Ohlendorf <i>et al.</i> , 1986b cité par Nagpal et Howell, 2001
Crustacés marins	<i>Lysmata seticaudata</i>	Sélénite n.s. 6 - 52 jours	10 - 30	Fowler et Benayoun, 1976 cités par Fournier (2005)
Bivalves dulçaquicoles	<i>Corbicula fluminea</i>	Sélénite 50 µg/L 20 jours	14	Fournier (2005)
	<i>Corbicula fluminea</i>	SeMet 50 µg/L 20 jours	480	Fournier (2005)
Bivalves marins	<i>Mytilus edulis</i>	Sélénite n.s. 10 - 63 jours	20 - 100	Fowler et Benayoun, 1976 cités par Fournier (2005)
Poissons dulçaquicoles	<i>Gambusia affinis</i>	n.s.	100 (3)	Ohlendorf <i>et al.</i> , 1986b cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Gambusia affinis</i>	n.s.	200 - 5 333	Saiki <i>et al.</i> , 1993 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Gambusia affinis</i>	n.s.	310 - 3 400	Saiki et Ogle, 1995 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Gila elegans</i>	Sélénite/Séléniate 73 µg/L 90 jours Organisme entier	30	Hamilton <i>et al.</i> , 2000 cités US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	SeMET n.s. 90 jours	0,5 - 1	Cleveland <i>et al.</i> , 1993 cités par Fournier (2005)
Poissons dulçaquicoles	<i>Lepomis macrochirus</i>	n.s.	245 - 2 133	Saiki <i>et al.</i> , 1993 cités par Nagpal et Howell, 2001

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'essai	BCF (pois sec)	Référence
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Sélénite 10 µg/L 120 jours Organisme entier	450-470	Lemly, 1982 cité par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	n.s. Ovaires	451,5	Gillespie et Baumann, 1986 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Sénéniate/Sélénite 60 : 1 60 jours	5 - 7	Cleveland <i>et al.</i> , 1993 cités par Fournier (2005)
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Séléniate 10 µg/L 30 jours Organisme entier	56	Besser <i>et al.</i> , 1993 cités US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Sélénite 10 µg/L 30 jours Organisme entier	56	Besser <i>et al.</i> , 1993 cités US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Sélénite n.s. 40 semaines Muscle squelettique	90 ³	Hermanutz <i>et al.</i> , 1992 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Sélénite n.s. 40 semaines Foie	930 (3)	Hermanutz <i>et al.</i> , 1992 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Micropterus salmoides</i>	n.s.	218 - 2 266	Saiki <i>et al.</i> , 1993 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Micropterus salmoides</i>	Sélénite 10 µg/L 120 jours Organisme entier	270-310	Lemly, 1982 cité par US EPA, 2004
Poissons dulçaquicoles	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Sélénite n.s. 48 jours Organisme entier	10	Adams, 1976 cité par US EPA, 2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'essai	BCF (poids sec)	Référence
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Sélénite n.s. 48 jours Muscle	2	Adams, 1976 cité par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Sélénite 100 µg/L 28 jours Organisme entier	23	Gissel-Nielsen et Gissel-Nielsen, 1978 cités par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Sélénite 21 µg/L 90 jours Organisme entier	30,5	Hunn <i>et al.</i> , 1987 cités par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Sélénite n.s. 308 jours Larve Organisme entier	42	Hodson <i>et al.</i> , 1980 cités par US EPA, 2004
	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Séléniate n.s. 50 jours Ouies	10,94	Chidambaram et Sastry, 1991 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Séléniate n.s. 50 jours Reins	11,83	Chidambaram et Sastry, 1991 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Séléniate n.s. 50 jours Muscle	13,07	Chidambaram et Sastry, 1991 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Séléniate n.s. 50 jours Intestin	16,89	Chidambaram et Sastry, 1991 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Séléniate n.s. 50 jours Cerveau	4,28	Chidambaram et Sastry, 1991 cités par Nagpal et Howell, 2001
Poissons dulçaquicoles	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Séléniate n.s. 50 jours Organisme entier	6,97	Chidambaram et Sastry, 1991 cités par Nagpal et Howell, 2001

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'essai	BCF (poids sec)	Référence
	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Séléniate n.s. 50 jours Foie	8,25	Chidambaram et Sastry, 1991 cités par Nagpal et Howell, 2001
	<i>Pimephales promelas</i>	Sélénite n.s. 96 jours Muscle	11,6	Adams, 1976 cité par US EPA, 2004
	<i>Pimephales promelas</i>	Sélénite n.s. 96 jours Organisme entier	17,6	Adams, 1976 cité par US EPA, 2004
	<i>Pimephales promelas</i>	Acide sélénieux n.s. 28 jours Organisme entier	20	Barrows <i>et al.</i> , 1980 cités par US EPA, 2004
	<i>Pimephales promelas</i>	Séléniate 43,5 µg/L 56 jours Organisme entier	21	Bertram et Brooks, 1986 cités par US EPA, 2004
	<i>Pimephales promelas</i>	Séléniate 21,5 µg/L 56 jours Organisme entier	26	Bertram et Brooks, 1986 cités par US EPA, 2004
	<i>Pimephales promelas</i>	Séléniate 10,7 µg/L 56 jours Organisme entier	52	Bertram et Brooks, 1986 cités par US EPA, 2004
	<i>Xyrauchen texanus</i>	Séléniate/Sélénite 76 µg/L 90 jours Organisme entier	42	Hamilton <i>et al.</i> , 2000 cités US EPA, 2004

(1) Etude de terrain.

(2) Chaîne alimentaire de laboratoire.

(3) Valeur basée sur le poids humide.

n.s. : Forme du sélénium non spécifié.

Selon les données répertoriées dans le tableau ci-après, les facteurs de bioaccumulation (BAF) chez les invertébrés dulçaquicoles (crustacés, insectes) pour le sélénium sont compris entre 500 (*Brachionus calyciflorus*) et 31 800 (*hydrophilidae*) (poids sec) avec une moyenne

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

géométrique de 2 401. Peterson et Nebeker (1992) estiment que pour ce groupe le BAF est d'environ 1 800. Les BAF du sélénium des poissons dulçaquicoles, sont également élevés. Les BAF mesurés sont compris entre 154 (*Pimaphales promelas*) et 6 538 (*Cottus bairdi*) avec une moyenne géométrique de 1 729. Pour les poissons herbivores ou se nourrissants de petits insectes et pour les poissons piscivores, Peterson et Nebeker (1992) estiment que les BAF sont de 2 600 et 6 800 respectivement.

Ainsi, ces études montrent que la voie trophique est la voie majeure de contamination par le sélénium, les facteurs de bioaccumulation du sélénium chez les invertébrés aquatiques et les poissons étant supérieurs aux facteurs de bioconcentration. Toutefois, cette observation doit être modulée en fonction de la spéciation du sélénium. Ainsi, dans son étude sur la corbicule ou palourde asiatique (*Corbicula fluminea*), Fournier (2005) montre que les formes inorganiques du sélénium sont beaucoup plus biodisponibles via la voie trophique que par voie directe (eau), tandis que la SeMet est beaucoup plus disponible via la voie directe que par la voie trophique. Par conséquent, les effets toxiques du sélénium par voie trophique peuvent être plus significatifs que ceux liés au sélénium dissous (Lemly, 1985 ; Ohlendorf, 1989, cités par Nagpal et Howell, 2001). La bioaccumulation du sélénium dans la chaîne trophique est donc un paramètre important pouvant conduire à l'empoisonnement secondaire des prédateurs consommant des organismes vivants (Cleveland *et al.*, 1993).

	Espèce	Critères	BAF (L/Kg ; poids sec)	Référence
Crustacé dulçaquicole	<i>Astacidae</i>	n.s. 0,39 µg/L n.s.	1 038 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
Spéciation du SE	<i>Astacidae</i>	n.s. 0,33 µg/L n.s.	3 864 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	<i>Brachionus calyciflorus</i>	Algues contaminées avec du séléniate 11 - 20 jours	500	Dobbs <i>et al.</i> , 1996 cités par Fournier (2005)
Insectes	Chironomidae	Sélénite 2,5 µg/L 221 jours	1 399 (2)	Hermanutz <i>et al.</i> , 1996 cités par US EPA, 2004
	Chironomidae	Sélénite 10 µg/L 221 jours	1 405 (2)	Hermanutz <i>et al.</i> , 1996 cités par US EPA, 2004
Insectes	Chironomidae	n.s. 14,5 µg/L n.s.	1 703 (2)	Zhang et Moore, 1996 cités par US EPA, 2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Critères	BAF (L/Kg ; poids sec)	Référence
	Chironomidae	n.s. 10,4 µg/L n.s.	6 582 (2)	Zhang et Moore, 1996 cités par US EPA, 2004
	Ephéméroptère	Sélénite 2,5 µg/L 221 jours	1 957 (1)	Hermanutz <i>et al.</i> , 1996 cités par US EPA, 2004
	Ephéméroptère	n.s. 0,33 µg/L n.s.	17 600 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	Heptageniidae	Sélénite 10 µg/L 221 jours	1 787 (1)	Hermanutz <i>et al.</i> , 1996 cités par US EPA, 2004
	Heptageniidae	n.s. 0,39 µg/L n.s.	14 900 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	Hydrophilidae	n.s. 0,39 µg/L n.s.	11 800 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	Hydrophilidae	n.s. 0,33 µg/L n.s.	31 800 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	Hydrophilidae	Sélénite/Séléniate 9 : 1 32µg/L n.s.	969 (2)	Reash <i>et al.</i> , 1999 cités par US EPA, 2004
	n.s.	Sélénite (4)	1 800 (2)	Peterson et Nebeker, 1992
Crustacés marins	<i>Lysmata seticaudata</i>	Moules contaminées avec du sélénite 6 - 52 jours (4)	6 - 20	Fowler et Benayoun, 1976 cités par Fournier (2005)
Poisson dulçaquicole	<i>Catostomus commersoni</i>	n.s. 0,33 µg/L n.s. Organisme entier	4 697 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	<i>Cottus bairdi</i>	n.s. 0,39 µg/L n.s. Organisme entier	6 538, (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
Poisson dulçaquicole	<i>Cyprinus carpio</i>	Se naturel 11 µg/L Organisme entier	464 (2)	Garcia-Hernandez <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Critères	BAF (L/Kg ; poids sec)	Référence
	<i>Ictalurus nebulosus</i>	n.s. 0,33 µg/L n.s. Organisme entier	4 091 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Sélénite 2,5 µg/L 221 jours Organisme entier	1 930 (2)	Hermanutz <i>et al.</i> , 1996 cités par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Sélénite/Séléniate 1:1 10 µg/L 30 jours Organisme entier	550 (3)	Besser <i>et al.</i> , 1993 cités US EPA, 2004
	n.s. poisson herbivore ou se nourrissant de petits insectes	Sélénite (4)	2 600 (2)	Peterson et Nebeker, 1992
	n.s. poisson piscivore	Sélénite (4)	6 800 (2)	Peterson et Nebeker, 1992
	<i>Oncorhynchus clarki</i>	Se naturel 13,9 µg/L Organisme entier	899 (2)	Kennedy <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	<i>Pimephales promelas</i>	Rotifères contaminés avec du séléniate 11 jours	154 - 400	Dobbs <i>et al.</i> , 1996 cités par Fournier (2005)
	<i>Rhinichthys atratulus</i>	n.s. 0,39 µg/L n.s. Organisme entier	4 590, (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	<i>Salvelinus fontinalis</i>	n.s. 0,39 µg/L n.s. Organisme entier	4 974 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	<i>Salvelinus fontinalis</i>	n.s. 0,33 µg/L n.s. Organisme entier	5 879 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	<i>Semotilus atromaculatus</i>	n.s. 0,33 µg/L n.s. Organisme entier	4 545 (2)	Mason <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Critères	BAF (L/Kg ; poids sec)	Référence
	Tilapia sp.	Se naturel 11 µg/L Organisme entier	273 (2)	Garcia-Hernandez <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004

(1) Etude en mésocosme.

(2) Etude de terrain.

(3) Chaîne alimentaire de laboratoire.

(4) Concentration ou durée d'exposition non précisée.

n.s. : Non spécifié.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Chez les oiseaux aquatiques, Ohlendorf *et al.* (1988, cités par Nagpal et Howell, 2001) déterminent un BAF pour le sélénium de 314 et 322 L/kg respectivement pour le foie et les reins.

Plus généralement, DeShields et Walsh (2007) établissent différentes équations permettant de calculer le facteur de bioaccumulation du sélénium pour différents taxons terrestres :

$$\text{BAF}_{\text{plante}} (\text{sec}) : \ln(C_p) = 1,104 * \ln(C_s) - 0,677$$

$$\text{BAF}_{\text{invertébré}} (\text{sec}) : \ln(C_i) = 0,733 * \ln(C_s) - 0,075$$

$$\text{BAF}_{\text{mammifère}} (\text{sec}) : \ln(C_m) = 0,3764 * \ln(C_s) - 0,4158$$

Avec :

BAF invertébré = BAF du sol vers les invertébrés.

BAF mammifère = BAF du sol vers les mammifères.

BAF plante = BAF du sol vers les plantes.

C_p = Concentration en sélénium dans les plantes.

C_i = Concentration en sélénium dans les invertébrés.

C_s = Concentration en sélénium dans le sol.

C_m = Concentration en sélénium dans les mammifères (bovins).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'essai	BAF	Référence
Oiseaux	Oiseaux aquatiques n.s.	n.s. Foie	314	Ohlendorf <i>et al.</i> , 1988 cités par Nagpal et Howell, 2001
	Oiseaux aquatiques n.s.	n.s. Reins	322	Ohlendorf <i>et al.</i> , 1988 cités par Nagpal et Howell, 2001

Les plantes peuvent accumuler les formes solubles du sélénium (sélénites et séléniates), présentes dans des conditions alcalines et oxydantes (ATSDR, 2003). Dans les sols acides en présence d'une forte humidité, les sélénites prédominent et restent liés à des hydroxydes de fer insolubles et généralement non biodisponibles pour les plantes (Galgan et Frank, 1995). Dans les sols basiques, les séléniates prédominent sous forme soluble, ce qui les rend plus facilement assimilables par les plantes que les sélénites (Banuelos et Meek, 1990 ; Neal, 1995). Ainsi, les sélénites sont oxydés en séléniates et transformés en composés organiques avant de passer dans le xylème de la plante, alors que les séléniates sont transportés sans modification par le xylème vers les parties aériennes de la plante (Juste, 1995 ; Neal, 1995). Le chaulage des sols permet donc de rendre le sélénium *a priori* plus disponible pour les plantes (Adriano, 1986).

La présence d'autres cations ou anions influence la disponibilité du sélénium pour les plantes : les phosphates entrent en compétition avec les sélénites et les séléniates ; les sulfates n'affectent pas l'adsorption des sélénites mais limitent celle des séléniates (Neal, 1995).

Données issues de Fang et Wu (2004)

Cette étude porte sur des sites miniers revégétalisés. Des échantillons de plantes comestibles, de sols et de roches mères ont été prélevés afin d'établir une éventuelle corrélation entre les différentes concentrations mesurées. Cinquante deux échantillons de sols, de roches et de végétaux (notamment maïs, colza, haricot vert, pomme de terre, patate douce, sésame, feuilles de thé...) ont été prélevés. Les échantillons de sol ont été prélevés sur une profondeur de 30 cm. Les échantillons de végétaux ont été lavés avec de l'eau puis trois fois avec de l'eau désionisée. Les échantillons ont ensuite été séchés à 60°C. Pour la digestion des échantillons, 5 g de végétaux secs ont ensuite été mis en contact en avec du HNO₃ puis par du HClO₄. Les paramètres du sol tels que pH, argile, matières organiques ne sont pas renseignés.

Les teneurs mesurées ne peuvent pas conduire à des calculs de facteurs de bioconcentration (BCF). En effet, les résultats sont fournis par site (par exemple la teneur en sélénium 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,

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

n'est pas précisée et rend impossible tout rapprochement précis 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 sélénium dans le sol (mg/kg)	Végétaux	Concentration en sélénium dans les végétaux (mg/kg)	BCF (poids sec) calculé à partir des données de l'étude
3,7 - 20	maïs	1,3	$6,5 \cdot 10^{-2}$ - $3,5 \cdot 10^{-1}$
	colza	0,85	$4,3 \cdot 10^{-2}$ - $2,3 \cdot 10^{-1}$
	haricot vert	0,89	$4,5 \cdot 10^{-2}$ - $2,4 \cdot 10^{-1}$
	pomme de terre	0,05 - 0,35	$2,5 \cdot 10^{-3}$ - $9,5 \cdot 10^{-2}$
	patate douce	0,17	$8,5 \cdot 10^{-3}$ - $4,6 \cdot 10^{-2}$

Données issues de Slekovec et Goessler (2005)

Cette étude porte sur des sols et des végétaux situés à proximité (300 à 600 m) d'une centrale électrique thermique à charbon. En particulier, les sols et les légumes d'un jardin potager ont été prélevés pour analyses. Les échantillons de sol ont été prélevés sur une profondeur de 20 cm : un échantillon composite a été réalisé sur la base de 7 prélèvements. Les échantillons de sol ont alors été séchés puis broyés à 1 mm. Les échantillons de végétaux ont été lavés avec de l'eau puis séchés à 60°C. Pour la digestion des échantillons, 0,5 g de sol ou de végétal ont été mis en contact avec 5 mL de HNO₃ concentré. Les extraits ont été maintenus pendant 30 minutes à 4.10⁶ Pa et 250°C. Après digestion, les analyses ont été réalisées par ICP-MS. Les paramètres du sol tels que pH, argile, matières organiques ne sont pas renseignés.

Concernant le jardin potager, des données sont disponibles pour l'ail, le radis et la carotte. D'autres végétaux (herbacées, ray-grass, colza) ont été étudiés sur d'autres sols dans le cadre de cette même étude. Seules les données relatives aux parties comestibles sont présentées dans le tableau suivant.

Gamme de concentration en sélénium dans le sol (mg/kg)	Végétaux	Concentration en sélénium dans les végétaux (mg/kg)	BCF (poids sec) calculé à partir des données de l'étude
0,970 - 0,988	ail	0,026 - 0,038	$2,6 \cdot 10^{-2}$ - $3,9 \cdot 10^{-2}$
	radis	0,024 - 0,028	$2,4 \cdot 10^{-2}$ - $2,9 \cdot 10^{-2}$
	carotte	0,010 - 0,011	$1,0 \cdot 10^{-2}$ - $1,1 \cdot 10^{-2}$
1,190 - 1,238	colza	0,305 - 0,316	$2,5 \cdot 10^{-1}$ - $2,7 \cdot 10^{-1}$
0,843 - 0,897	ray-grass	0,059 - 0,060	$6,1 \cdot 10^{-2}$ - $7,1 \cdot 10^{-2}$

SÉLÉNIUM 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 (IARC, 1975 ; ATSDR, 2003 ; OMS-IPCS, 1987 ; INRS, 2002). 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

Le sélénium est un micronutriment essentiel pour la majorité des espèces animales y compris l'homme. Il est nécessaire à de nombreuses enzymes en particulier l'hème oxydase et la glutathion peroxydase, impliquées dans la défense cellulaire contre le stress oxydatif, et dans l'iodothyronine 5'-déiodinase (ATSDR, 2003 ; INRS, 2002).

Études chez l'homme

Absorption

Dans la population générale, l'exposition au sélénium est essentiellement orale, par ingestion d'eau de boisson ou de nourriture. L'absorption du sélénite de sodium ou de la sélénométhionine est souvent supérieure à 90 % (Griffiths *et al.*, 1976 ; Thomson, 1974 ; Thomson et Stewart, 1974 ; Thomson *et al.*, 1977). Dans tous les cas, l'absorption dépend du dérivé considéré. Pour les dérivés inorganiques, l'absorption se fait par diffusion passive pour le sélénite, elle est médiée par les transporteurs de sodium pour les séléniates. L'absorption des séléniates est généralement plus importante que celle des sélénites. Chez le volontaire sain ayant absorbé une dose de 1 mg de sélénite ou de séléniate en solution, l'absorption est estimée entre 62 % et 94 % respectivement (Barceloux, 1999 ; Thomson et Robinson, 1986)

En milieu professionnel, la principale voie d'exposition est la voie respiratoire. L'absorption des composés solubles du sélénium par cette voie n'a pas été quantifiée (ATSDR, 2003).

Certains cas d'exposition à la sélénométhionine, au disulfure ou au sulfure de sélénium par voie cutanée sont décrits mais les études ne rapportent pas d'absorption par cette voie (Burke *et al.*, 1992a ; Cummins et Kimura, 1971 ; Kalivas, 1993).

Distribution

La plupart des études montre que la distribution est similaire pour les dérivés organiques et inorganiques du sélénium. Dans le plasma, le sélénium se fixe essentiellement aux sélénooprétines P, à la glutathion peroxydase et à l'albumine (Ducros *et al.*, 2000). Environ 3 % du sélénium plasmatique total sont liés aux lipoprotéines, principalement la fraction LDL. De plus, le sélénium sous la forme de sélénométhionine pourrait être incorporé à la place de la

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

méthionine au cours de la synthèse protéique et/ou se lier aux résidus cystéine au niveau des ponts disulfures. La sélénoprotéine P est une protéine plasmatique. Elle serait impliquée dans le transport du sélénium et comme antioxydant, mais sa fonction biochimique n'est pas complètement définie (Burk et Hill, 2000 ; Hill et Burk, 1989 ; Yang *et al.*, 1989b).

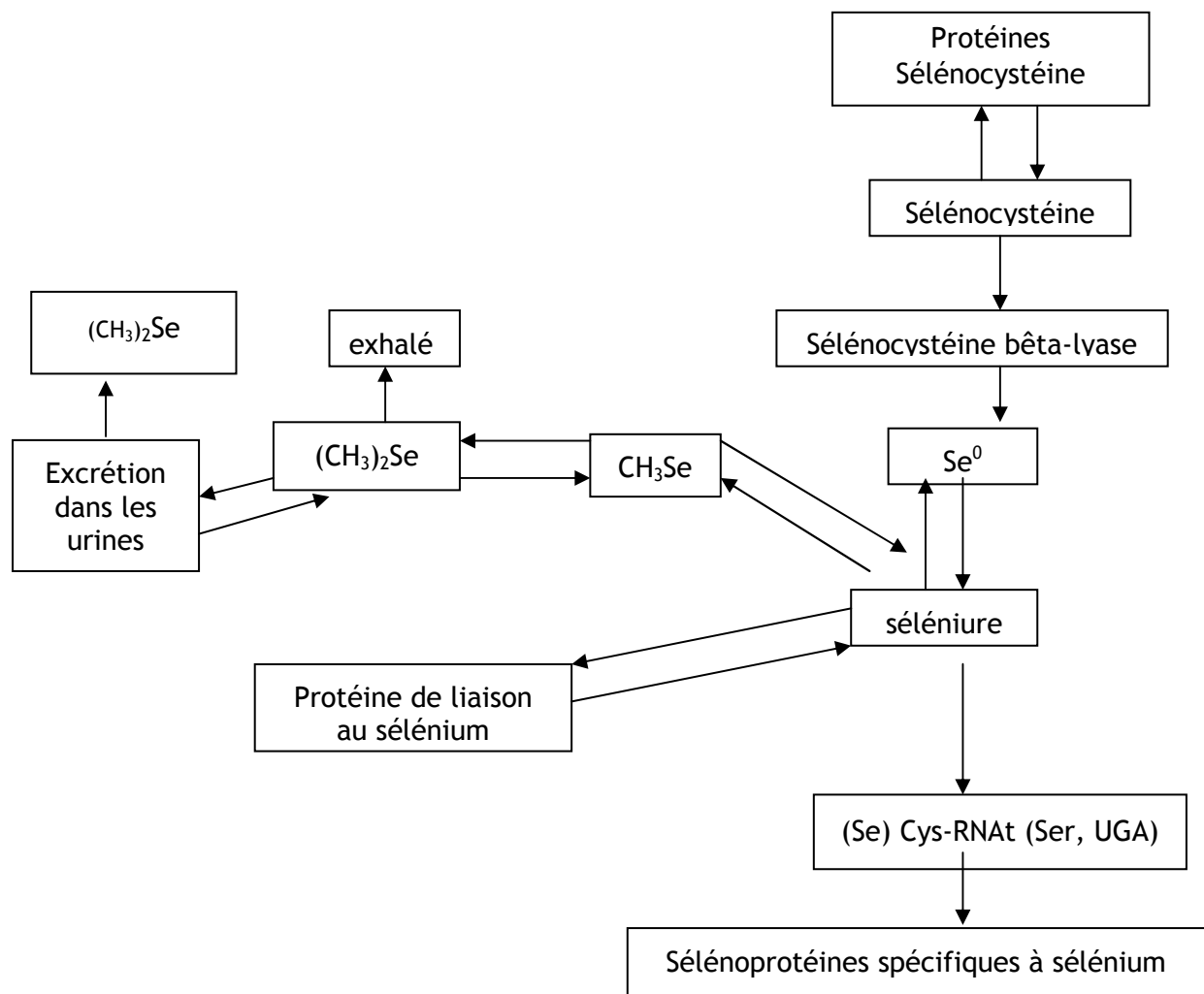
Des concentrations élevées de sélénium sont retrouvées dans le foie et les reins (Cavalieri *et al.*, 1966 ; Jereb *et al.*, 1975). Lors d'une exposition par voie orale, le sélénium est retrouvé dans le lait maternel (Brätter et Negretti De Brätter, 1996 ; Brätter *et al.*, 1991 ; Michalke et Schramel, 1998 ; Moser-Veillon *et al.*, 1992 ; Rodriguez Rodriguez *et al.*, 1999 ; Yang, 1989b). Il existe deux pools de réserve de sélénium. Pour l'un, le sélénium est présent sous forme de sélénométhionine, dépendent de l'apport alimentaire en cette forme (Waschulewski et Sunde, 1988). La quantité de sélénium disponible pour l'organisme à partir de ce pool est fonction du turnover du pool de méthionine. Pour la seconde réserve, c'est le sélénium présent dans le foie sous la forme de GSHPx1-glutathion peroxydase.

Métabolisme

Le métabolisme du sélénium est schématisé ci-après (d'après Sundde, 1990).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Schéma du métabolisme du sélénium :



SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Les principales voies de métabolisation sont celles des formations et du catabolisme des protéines contenant du sélénium. Le sélénium organique est réduit en séléniure d'hydrogène qui pourra être incorporé dans les sélénoprotéines après transformation en séléno phosphate et en sélénocystéinyl ARN t (lié au codon UGA codant pour les résidus sélénocystéinyl) ou excrété dans les urines après transformation en métabolites méthylés du séléniure (Lobinski *et al.*, 2000). Le sélénium est essentiellement présent sous la forme de liaison covalente carbone-sélénium en particulier de la séléno protéine P (principale séléno protéine du plasma), de sélénoenzymes telles que les glutathion peroxydases, iodothyronine déiodinase de type 1 et thioredoxine réductase (Holmgren et Kumar, 1989 ; Lobinski *et al.*, 2000).

Le séléniure peut également provenir de la réduction des sélérites par le glutathion après incorporation dans les érythrocytes (Lee *et al.*, 1969).

Le séléniure est ensuite transporté dans le plasma où il se lie sélectivement avec l'albumine et est transféré au foie où il est méthylé puis excrété dans les urines.

Pour certains auteurs, il semblerait que la sélénométhionine ne puisse pas être biosynthétisée dans les tissus humains.

Élimination

L'excrétion du sélénium est à la fois urinaire et fécale. La part de chacune des voies dépend de la nature du composé absorbé et de la quantité (Patterson *et al.*, 1989). L'excrétion du sélénium est également rapportée via les composés volatils tels que le diméthylséléniure (Mc Connell et Portman, 1952).

L'élimination du sélénium sous forme de sélénite de sodium comporte 3 phases (Barceloux, 1999 ; Bopp *et al.*, 1982 ; Thomson et Stewart, 1974). La première phase d'élimination rapide a une demi-vie de 1 jour, la seconde d'élimination plus lente a une demi-vie de 9-20 jours et la troisième encore plus lente a une demi-vie estimée entre 65 et 116 jours. Les deux premières phases correspondent à une élimination fécale du sélénium non absorbé et une excrétion urinaire du sélénium absorbé et non utilisé. L'élimination de la sélénométhionine est également triphasique mais les demi-vies sont un peu plus longues essentiellement pour la troisième phase respectivement 0,4-2 ; 5-19 ; et 207-290 jours (Griffiths *et al.*, 1976).

Chez des volontaires ayant reçu la dose de 200 µg de sélénium sous la forme de sélémetionine et de séléniate pendant 32 semaines, il a été montré que l'excrétion journalière de sélénium était respectivement de 27 % et 57 % (Barceloux, 1999 ; Robinson *et al.*, 1997).

Études chez l'animal

Absorption

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Les études réalisées chez le chien et le rat confirment que l'absorption pulmonaire est importante lors d'une exposition par inhalation (Medinsky *et al.*, 1981a ; Weissman *et al.*, 1983). Cinquante sept pour cent d'un aérosol de sélénium élémentaire serait absorbé en 4 h chez le rat et 97 % pour l'acide sélénieux (INRS, 2002).

Par voie orale, plusieurs études rapportent un taux d'absorption de 80 à 100 % chez le rat pour le sélénium introduit dans la nourriture sous la forme de sélénite de sodium, de séléniat de sodium, de sélénométhionine ou de sélélocystéine (Finley, 1998 ; Furchner *et al.*, 1975 ; Thomson et Stewart, 1973). Chez les autres espèces animales, le sélénium est également bien absorbé par voie orale. Les seules données chiffrées disponibles font part d'une absorption supérieure à 90 % chez la souris et le chien pour une exposition à l'acide sélénieux (Furchner *et al.*, 1975) alors que celle du sélénium élémentaire est d'environ 50 % (Barceloux, 1999 ; Medinsky *et al.*, 1981).

Il semblerait que l'absorption cutanée de la sélénométhionine soit possible chez la souris mais la part de l'apport lié à l'alimentation n'ayant pas été prise en compte, les résultats sont difficilement exploitables (Burke *et al.*, 1992b). Une étude réalisée sur la peau de rat a montré que l'absorption du sélénite de sodium était d'environ 10 % (Schaller et Schiele, 1989).

Distribution

Chez l'animal, les concentrations de sélénium les plus élevées sont retrouvées dans le foie et les reins, ce qui confirme les observations faites chez l'homme (Furchner *et al.*, 1975 ; Heinrich et Kelsey, 1955 ; Sohn *et al.*, 1991 ; Thomson et Stewart, 1973). De même, le sélénium passe la barrière placentaire et est retrouvé dans le lait maternel (Abdelrhman et Kincaid, 1995 ; Archimbaud *et al.*, 1992 ; Banuelos et Mayland, 2000 ; Chhabra et Rao, 1994 ; Hawkes *et al.*, 1994 ; Jandial *et al.*, 1976 ; Mahan et Kim, 1996). Le pool de GSHPx-glutathion peroxydase hépatique représente chez le rat 25 % du sélénium de l'organisme (Behne et Wolters, 1983).

Métabolisme

À notre connaissance, il n'existe pas de données supplémentaires par rapport à celles rapportées chez l'homme. Les mêmes mécanismes peuvent être repris.

Élimination

Lors d'exposition aiguë par inhalation, le sélénium peut être directement éliminé par exhalation (Glover, 1970).

La forme chimique du sélénium joue un rôle déterminant dans la rapidité d'excrétion du sélénium dans les urines. Il a été montré que l'élimination du sélénite de sodium est plus rapide que celle de la sélénométhionine, chez le rat, lors d'une exposition par voie orale (Thomson et Stewart, 1973). Par ailleurs, une étude menée chez des animaux déficients en sélénium a montré que l'excrétion de la méthylsélélocystéine ou de la sélénométhionine est significativement plus lente que celle du séléniat de sodium (Finley, 1998). Une autre étude

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

ne rapporte pas de différence de vitesse d'élimination entre le sélénite de sodium et la sélénométhionine. La différence de la vitesse d'élimination serait alors liée à la dose administrée (Shiobara *et al.*, 1998).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Des intoxications au sélénium sont décrites dans la littérature mais n'ont entraîné la mort que dans de très rares cas et uniquement lors d'exposition par voie orale. Un garçon de 3 ans est décédé 1,5 heure après l'ingestion d'acide sélénieux (quantité inconnue) (Carter, 1966). Les signes cliniques décrits sont une hypersalivation, une haleine à l'odeur d'ail et une respiration superficielle. Une jeune fille de 15 ans, ayant ingéré une solution de séléniate de sodium estimée à 22 mg sélénium/kg pc, a survécu, très probablement du fait qu'elle a vomi après l'ingestion (Civil et Mc Donald, 1978). Les signes cliniques décrits sont une haleine à l'odeur d'ail et des diarrhées. Lors d'un suicide chez un homme âgé de 56 ans, des vomissements, une diarrhée et des douleurs abdominales ont été observés environ 1 h après l'ingestion d'environ 11 mg/kg de sélénium sous la forme de sélénite de sodium (Gasmi *et al.*, 1997).

Des expositions aiguës, par inhalation, à des quantités élevées de dioxyde de sélénium pulvérulent peuvent induire un œdème pulmonaire suite à l'irritation locale des alvéoles (Glover, 1970). Lors d'exposition par inhalation au sélénium élémentaire pulvérulent, contenant également certains composés tels que le dioxyde de sélénium, d'autres auteurs rapportent des irritations de la muqueuse nasale et du tractus respiratoire à l'origine de toux, saignement de nez et de perte d'odorat. Chez les travailleurs les plus exposés, des dyspnées, des bronchospasmes, des bronchites et des pneumonies chimiques sont également décrites (Clinton, 1947 ; Hamilton et Hardly, 1949). Un état cardiogénique est rapporté chez des travailleurs exposés à des fumées de dioxyde de sélénium pendant au moins 20 minutes lors d'un incendie (Wilson, 1962).

Études chez l'animal

Les DL₅₀ par voie orale ont été déterminées pour différents composés du sélénium. Elles sont regroupées dans le tableau suivant (INRS, 2002). La toxicité orale varie avec la solubilité du composé du sélénium. Les plus solubles, sélénite et séléniate de sodium, sont les plus toxiques.

Composés	Espèce	DL ₅₀
Sélénium élémentaire	Rat ou cobaye	6 700 mg/kg

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Composés	Espèce	DL ₅₀
Disulfure de sélénium	rat	138 mg/kg
Sulfure de sélénium	souris	370 mg/kg
	rat	38 mg/kg
	lapin	55 mg/kg
Sélénite de sodium	Rat ou souris	7 mg/kg
	Lapin	2,25 mg/kg
	Cobaye	5,06 mg/kg
Séléniate de sodium	Rat	1,6 mg/kg
	Lapin	2,25 mg/kg

Lors d'une exposition aiguë par voie orale, les principaux symptômes correspondent à une atteinte du système nerveux central (faiblesse musculaire, perte de vigilance, irritabilité), du tractus respiratoire (congestion, hémorragie et œdèmes pulmonaires induisant des difficultés respiratoires, des spasmes d'asphyxie par arrêt respiratoire), du foie et des reins (altération du fonctionnement). Des dermatites et une perte des poils peuvent également être observées chez le singe ou le cochon ayant ingéré de la sélénométhionine (Cukierski *et al.*, 1989 ; Panter *et al.*, 1996).

Par inhalation, les composés du sélénium sont des irritants respiratoires sévères.

Des rats, exposés à des fumées de sélénium (concentration et taille des particules non précisées) pendant 2 à 16 minutes ont présenté des effets respiratoires modérés à sévères comprenant hémorragie et œdème pulmonaire (Hall *et al.*, 1951). De même, une exposition à 8 mg/m³ de sélénium sous forme de sulfure de sélénium pendant 4 heures, induit chez le cobaye une broncho-pneumonie diffuse et une pneumonie (Dudley et Miller, 1941). En revanche, une exposition d'une heure au diméthylsélénium à la concentration de 26 mg/m³ de sélénium n'entraîne que des effets mineurs (augmentation du poids des poumons et du foie) un jour après l'exposition. Ces altérations ne sont pas retrouvées 7 jours après l'exposition (Al-Bayati *et al.*, 1992). Dudley et Miller (1941) observent une légère altération hépatique chez le cobaye suite à une exposition à 8 mg/m³ de sélénium sous forme de sulfure de sélénium pendant 4 heures.

Aucun effet rénal n'est rapporté au cours de ces différentes études.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets généraux (non génotoxiques - non reprotoxiques)

Études chez l'homme

Pour des expositions par inhalation

Il existe très peu d'études relatant les effets d'expositions chroniques par inhalation.

Les études menées chez le travailleur montrent que le système respiratoire est la principale cible de l'inhalation de poussières de sélénium ou de composés du sélénium. Toutefois, des atteintes gastro-intestinales sont envisageables, ainsi que des effets cardiovasculaires, une irritation de la peau ou des yeux (ATSDR, 2003).

L'exposition chronique de 40 ouvriers d'une raffinerie de cuivre au sélénium induit une augmentation des irritations nasales (Holness *et al.*, 1989). La concentration exacte n'est pas rapportée mais elle était supérieure à 0,2 mg/m³ de sélénium. Toutefois, une exposition à d'autres métaux a été identifiée sur le site (cuivre, nickel, argent, plomb, arsenic et tellure).

Pour des expositions par voie orale

Les expositions par voie orale correspondent aux expositions de la population générale via l'alimentation (nourriture et/ou boisson).

En Chine, une population exposée via l'alimentation a été particulièrement étudiée. Yang *et al.* (1983), décrivent dans cette région une sélénose endémique et signalent le cas d'une femme souffrant d'une hémiplégie décédée des suites probables de l'ingestion chronique de végétaux contenant un niveau élevé de sélénium organique. Cependant l'autopsie n'a pas été pratiquée et aucun historique clinique n'a été établi.

La population décrite par Yang *et al.* (1989a et b) est constituée de 400 adultes (hommes et femmes). Pour les zones de faible, moyenne et forte exposition, la dose quotidienne pour une exposition de vie entière est de 70, 195, 1 438 µg chez les hommes et de 62, 198 et 1 238 µg chez les femmes. Une sélénose persistante est rapportée chez 5 adultes parmi 349 ce qui permet de définir une sous-population sensible. Les concentrations sanguines mesurées chez ces individus sont de 1,054 à 1,854 mg/L avec une moyenne de 1,346 mg/L. Les signes cliniques sont une odeur caractéristique d'ail dans l'air exhalé et dans les urines, des ongles épais et cassants, une chute des cheveux et des ongles, une diminution des niveaux d'hémoglobine, des dents à l'aspect tachetées, des lésions cutanées et des anomalies du système nerveux (anesthésie périphérique, acroparesthésie et douleurs des extrémités). Les altérations biochimiques ne sont observées que pour des niveaux d'exposition de 750-850 µg/j. Ces altérations sont décrites comme une diminution du taux de prothrombine et une diminution des concentrations en glutathion sérique. Ces indicateurs ne sont pas caractéristiques d'une exposition chronique au sélénium. Les signes cliniques de l'intoxication

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

au sélénium sont observés dans cette étude à partir de la concentration sanguine de 1,35 µg/L soit une dose journalière calculée de 1,26 mg de sélénium. La dose pour laquelle aucun effet n'est observé est de 1,0 µg/L (dose journalière de 0,85 mg de sélénium). Cette étude permet de déterminer un NOAEL de 0,85 mg Se/j et un LOAEL de 1,26 mg Se/j.

Un nouvel examen de cette étude a été réalisé par Yang et Zhou en 1994. Il a porté sur les 5 adultes présentant une sélénose au sein d'une population de 400 adultes dont l'apport moyen calculé est de 1,270 mg/j via la nourriture sélénifère. Les concentrations sériques moyennes en sélénium des 5 individus chutent de 1,346 mg/L (mesuré en 1986) à 968 µg/L (mesuré en 1992). En utilisant une régression basée sur les données de l'étude initiale de Yang *et al.* (1989a) pour un poids moyen de 55 kg, le calcul de la consommation moyenne de sélénium chez les individus présentant une sélénose est de 1,270 mg/j (LOAEL de 0,023 mg/kg/j) et la consommation moyenne de sélénium chez les individus ne présentant pas d'effet est de 819 µg/j (NOAEL de 0,015 mg/kg/j). Un NOAEL de 0,015 mg/kg/j est retenu pour l'absence de pathologie des ongles et un LOAEL de 0,023 mg/kg/j pour des altérations au niveau des ongles.

Par ailleurs, une étude épidémiologique a été menée dans l'Ouest du Dakota du sud et Est du Wyoming (USA) sur 142 adultes exposés par voie orale au sélénium à des niveaux supérieurs à 200 µg/j (68-724 µg/j), qui correspond à une dose quotidienne de 4 µg/kg de poids corporel (Longnecker *et al.*, 1991). Les niveaux d'ALAT sont augmentés en fonction des quantités de sélénium ingérées mais ne sont pas considérés comme représentatifs d'une exposition au sélénium. Aucune augmentation du temps de prothrombine (ou temps de saignement) n'est observée. Un NOAEL de 4 µg/kg de poids corporel/jour est donc retenu à partir de cette étude.

Enfin, une étude en double aveugle a été menée chez des hommes en bonne santé (Hawkes *et al.*, 2001). Onze sujets ont été exposés via la nourriture à la dose de 0,0006 mg sélénium/kg/j pendant 21 jours puis à des doses de 0,0002 (6 sujets) ou 0,004 mg/kg/j (5 sujets) pendant 90 jours. À la fin de l'étude, le nombre de leucocytes est diminué de 5 % pour la dose la plus élevée et de 10 % pour la dose la plus basse, essentiellement lié au changement du nombre de granulocytes. Le nombre de lymphocytes est significativement augmenté à 45 jours pour la dose la plus élevée, mais il est redevenu normal à la fin de l'étude.

Études chez l'animal

À notre connaissance, il n'existe pas de donnée relative à des effets systémiques pour des expositions par inhalation ou par voie cutanée chez l'animal.

Les études dont nous disposons correspondent à des expositions au sélénium et à ses dérivés par voie orale. Les effets du sélénium ne sont pas très marqués et correspondent essentiellement à des retards de croissance des jeunes et une perte de poids chez les animaux plus âgés. Plusieurs études font cependant état d'atteintes cardiovasculaires, hépatiques ou endocrines.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Effets cardio-vasculaires et / ou hépatiques lors de l'ingestion de sélénium.

Des rats Wistar recevant la dose de 0,324 mg de sélénium/kg/j sous la forme de sélénite de sodium, pendant 12 à 14 semaines dans la nourriture, présentent des altérations dégénératives sévères diffuses et un œdème des tissus épicaudiaux et des interfibrilles de la région prévasculaire, un œdème intercellulaire et une atteinte dégénérative du foie (Turan *et al.*, 1999a). De plus, les myocytes périphériques sont irréguliers, une perte de striation et une dégénérescence du sarcolème et de la structure des myofibrilles sont aussi observées.

Des lots de rats (F344/N) et de souris (B6C3F1) de 10 mâles et 10 femelles ont été exposés au séléniate de sodium aux doses de 0 - 3,75 - 7,5 - 15 - 30 - 60 ppm pendant 13 semaines, ce qui correspond aux doses de 0 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 1,1 (mâles) ou de 0 - 0,3 - 0,5 - 0,8 - 1,5 - 2,6 (femelles) mg Se/kg pc pour les rats et de 0 - 0,3 - 0,5 - 0,8 - 1,5 - 2,6 mg Se/kg pc pour les souris (NTP, 1994). Les rats mâles et femelles exposés à la dose la plus élevée sont morts. À la fin de l'étude, les poids des animaux exposés à la dose de 30 ppm chez les rats et de 30 ou 60 ppm chez les souris sont de 13 à 29 % inférieurs à ceux des animaux témoins. La consommation d'eau pour les rats et les souris exposés à la dose de 15 ppm ou au-dessus est diminuée. Une augmentation du nombre des érythrocytes, de l'hématocrite, des concentrations en hémoglobine, des activités alanine aminotransférases et urée. De plus, à partir de la dose de 7,5 ppm, une dégénérescence de la papille rénale liée à la dose est rapportée chez les rats.

Dans la même étude, des lots de rats (F344/N) et de souris (B6C3F1) de 10 mâles et 10 femelles, ont été exposés au sélénite de sodium à la teneur de 0 - 2 - 4 - 8 - 16 - 32 ppm pendant 13 semaines soit (0 - 0,08 - 0,13 - 0,2 - 0,4 - 0,8 (mâles) ou 0,9 (femelles) mg/kg sélénium pour les rats et 0 - 0,14 - 0,3 - 0,5 - 0,9 ou 1,6 mg/kg sélénium pour la souris). À la dose de 32 ppm, deux rats femelles sont morts au cours de l'étude. Une diminution des poids corporels de 17 à 54 % pour les rats et les souris exposés à la dose de 32 ppm est observée par rapport aux animaux témoins. Une diminution de la consommation d'eau augmente en fonction de la dose aussi bien chez les rats que chez les souris. Des altérations hématologiques, chimiques et des paramètres urinaires sont observés chez les rats. Ces effets semblent liés à une déshydratation mise en évidence par la diminution de la consommation d'eau et la perte de poids chez les groupes exposés. Une dégénérescence de la papille rénale est rapportée. Il n'y a pas de lésions chez les souris.

Dans une autre étude, menée par Kolodziejczyk *et al.* (2000), le foie des rats nourris avec des doses de 0,002 et 0,005 mg sélénium/kg/j sous forme de sélénite de sodium pendant 3 mois présente des altérations augmentant avec la dose : à la dose la plus faible, une hypertrophie des cellules de Küpffer dans les vaisseaux sinusoidaux dilatés, principalement à proximité des champs portaux et des zones nécrotiques occasionnelles englobant des groupes d'hépatocytes, est observée alors que le foie des rats exposés à la dose de 0,005 mg

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

sélénium/kg/j présente une hypertrophie des cellules de Kupffer au niveau de larges vaisseaux sinusoidaux, avec des infiltrations relativement abondantes de mononucléaires dans le canal portal et des zones de nécroses éparses au sein de lobules.

Bioulac-Sage *et al.* (1992) ont montré que de jeunes rats, ayant ingéré du sélénite de sodium introduit dans la nourriture à la dose de 0,2 mg sélénium /kg/j pendant 2 mois, présentent des hyperplasies nodulaires. Cependant, les tests cliniques de la fonction hépatique n'ont pas montré d'altération.

Une diminution de l'hématocrite et de l'hémoglobine est également rapportée par Halverson *et al.* (1966) chez des rats exposés via la nourriture au blé sélénifère aux doses de 0,32 et 0,56 mg sélénium/kg/j.

Des atteintes cardiaques sont aussi rapportées chez les souris, exposées à 0,2 mg de sélénium/kg/j sous la forme de sélénite de sodium via la nourriture pendant 12 semaines (Skowerski *et al.*, 1997b). Une analyse ultrastructurale révèle que les cardiomyocytes possèdent de nombreuses mitochondries altérées, un grand nombre d'inclusions lipidiques et de nombreux lysosomes. Au cours d'une autre étude réalisée dans des conditions expérimentales similaires, des souris, exposées à 0,2 mg de sélénium /kg/j sous forme de sélénite de sodium via la nourriture pendant 12 semaines, présentent des altérations hépatiques dont l'examen ultrastructural révèle que les hépatocytes ont un cytoplasme contenant de larges vacuoles irrégulières (Skowerski *et al.*, 1997a).

Une amyloïdose des organes en particulier du cœur, du foie, de la glande surrénale et des reins est observée chez la souris exposée via l'eau de boisson à des doses de 0,57 mg de sélénium/kg/j sous forme de séléniate ou de sélénite de sodium pendant toute la vie (Schroeder et Mitchener, 1972).

Des atteintes hépatiques correspondant à une augmentation des activités aspartate aminotransférase et alanine aminotransférase sériques sont rapportées chez les souris gavées avec des doses de 9,4 mg sélénium/kg/j (sélénocystine) pendant 30 jours (Sayato *et al.*, 1993) ou 4,7 mg sélénium pendant 90 jours (Hasegawa *et al.*, 1994).

Des effets cardiovasculaires sont également observés chez le lapin blanc New Zealand qui a reçu la dose de 0,137 mg sélénium/kg/j sous la forme de sélénite de sodium via la nourriture pendant 3 mois (Turan *et al.*, 1999b). Les altérations dégénératives décrites montrent une désintégration de la structure des myocytes.

Effets endocriniens

Plusieurs études semblent montrer qu'une supplémentation en sélénium modifierait l'activité désiodinase de type I chez le rat (Behne *et al.*, 1992 ; Eder *et al.*, 1995 ; Hotz *et al.*, 1997).

Ainsi, une exposition à 0,055 ou 0,27 mg sélénium/kg/j (sélénite de sodium) via la nourriture pendant 40 jours induit une diminution statistiquement significative du niveau de T3 sérique et non statistiquement significative de l'activité désiodinase de type I (Eder *et al.*, 1995).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Dans une autre étude, l'exposition de rats Sprague Dawley à 0,09 mg sélénium/kg/j (séléniate de sodium) via la nourriture pendant 6 semaines, entraîne une augmentation statistiquement significative (environ 30 %) de la TSH ainsi qu'une diminution des niveaux de l'activité déiodinase de type I au niveau rénal (Hotz *et al.*, 1997).

Enfin, les rats Wistar recevant des doses de 0,105 mg de sélénium/kg/j (sélénite de sodium) et de 0,118 mg sélénium /kg/j (L-sélénométhionine) pendant 3 mois présentent une diminution statistiquement significative de l'activité déiodinase de type I au niveau hépatique entraînant une diminution de la production de T3 à partir de T4 et une diminution de 45 % de la production de 3,3'-diiodothyronine à partir de T4 (Behne *et al.*, 1992).

Par ailleurs, plusieurs études semblent montrer une diminution de la croissance pondérale chez les jeunes et une perte de poids anormale chez les animaux plus âgés. Ces effets seraient liés à une interaction du sélénium et de ses composés avec les hormones de régulation de la croissance et du poids corporel. Cependant, cette réduction de croissance est souvent associée à une diminution de la consommation de nourriture et de boisson, mais elle est également observée lors d'administrations par gavage (Cukierski *et al.*, 1989 ; Hasegawa *et al.*, 1994 ; Sayato *et al.*, 1993).

Aucun effet respiratoire ou gastro-intestinal n'est rapporté lors d'exposition par voie orale (Nelson *et al.*, 1943 ; NTP, 1994).

Effets systémiques du sélénium

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Sélénium	Inhalation	ND	57 à 97 %	Poumons	
	Ingestion	62 à 94 % (les séléniates)	80 à 100 %	Phanères SNC*	
	Cutanée	ND	10 % (sélénite de sodium Na ₂ SeO ₃ , n° CAS 10102-18-8)	ND	

SNC : Système Nerveux Central

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union Européenne : Le sélénite de nickel (II) est classé en catégorie 1 (JOCE, 2009). Le sélénium (JOCE, 2001), le sélénite de sodium (JOCE, 2004) et les composés du sélénium à l'exception du sulfoséléniure de cadmium (JOCE, 2001) ont été étudiés par l'Union Européenne mais n'ont pas été classés.

CIRC - IARC, *Groupe 3* : le sélénium ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme (IARC, 1975).

US EPA (IRIS) :

- **Classe B2** : le sulfure de sélénium est probablement cancérigène pour l'homme. Il existe des preuves suffisantes chez l'animal et des preuves non adéquates ou pas de preuve chez l'homme (US EPA, 1993a).
- **Classe D** : le sélénium et ses composés ne sont pas classifiables quant à leur cancérogénicité pour l'homme (US EPA, 1993b).

- Études principales

Études chez l'homme

La plupart des études menées chez l'homme par voie orale n'ont pas mis en évidence de relation entre la consommation de sélénium et l'incidence de cancer (Azin, *et al.*, 1998 ; Coates, *et al.*, 1988 ; Ma *et al.*, 1995 ; Menkes *et al.*, 1986 ; Ratnasinghe *et al.*, 2000 ; Vinceti *et al.*, 1995 ; Virtamo *et al.*, 1987) ou de relation avec un effet protecteur (*et al.*, 1996a, 1999 ; Ma *et al.*, 1995 ; Moyad, 2002 ; Shamberger *et al.*, 1976 ; Yoshizawa *et al.*, 1998). Certaines études épidémiologiques suggèrent que l'exposition au sélénium, sous certaines conditions, pourrait contribuer à la diminution du risque cancérigène (Clark *et al.*, 1996, 1999 ; Moyad, 2002 ; Yoshizawa *et al.*, 1998) et l'effet protecteur d'une supplémentation en sélénium est à l'étude (Clark *et al.*, 1999 ; Duffield-Lillico *et al.*, 2002 ; Reid *et al.*, 2002).

Études chez l'animal

Pour les expositions par voie orale, les premières études réalisées chez l'animal étaient difficilement exploitables du fait d'une mortalité importante survenue au cours de l'étude (Nelson *et al.*, 1943 ; Schroeder et Mitchener, 1971a) ou de l'absence de lot témoin (Vologarev et Tschérkes, 1967 ; ATSDR, 2003 ; IARC, 1975).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Une étude a été réalisée chez le rat femelle nourri avec du maïs ou du blé contenant du sélénium naturel aux doses de 5, 7 ou 10 mg de sélénium par kg de nourriture (0,25 - 0,35 - 0,50 mg Se/kg/j) pendant 2 ans (Nelson *et al.*, 1943 ; Fitzhugh *et al.*, 1944). Chez tous les groupes traités, une mortalité élevée est observée (69 %) à la fin de la première année de traitement et les premières tumeurs apparaissent dès 18 mois. Ces tumeurs ne sont pas malignes et se développent uniquement chez les animaux atteints de cirrhose hépatique. L'incidence de ces tumeurs est de 6/25, 3/21 et 2/7 respectivement pour les 3 groupes de doses. La plupart des animaux meurent de cirrhose avant de développer une tumeur. Dans ces conditions, il est difficile de conclure à l'origine de ces tumeurs.

Dans une autre étude, une augmentation statistiquement significative de l'incidence de toutes les tumeurs et des tumeurs malignes est rapportée chez des rats recevant des doses de 0,28 - 0,42 mg Se/kg/j sous la forme de sélénite et de séléniate de sodium introduit dans l'eau de boisson tout au long de la vie (Schroeder et Michener, 1971a). Là encore, une mortalité élevée est rapportée, elle serait secondaire à une épidémie de pneumonie virulente survenue au cours de l'étude. De plus, les animaux du lot témoin ont une longévité inférieure à ceux des lots traités. Une analyse de l'incidence des tumeurs prenant en compte la différence de longévité entre animaux témoins et traités, tendrait à montrer que l'incidence des tumeurs n'est pas significativement augmentée chez les animaux traités.

Enfin, une série d'études a évalué les effets de différentes supplémentsations sur l'induction de tumeurs liées au sélénium chez le rat (Volgarev et Tschertes, 1967) mais les conclusions de ces études sont limitées en l'absence de lot témoin.

Les études plus récentes n'ont pas mis en évidence de lien entre l'exposition au sélénium et la survenue de tumeurs. Ainsi, Chen *et al.* (2000) ont rapporté une augmentation significative des adénocarcinomes de l'œsophage chez des animaux supplémentés en sélénium à la dose de 0,06 mg Se/kg/j sous forme de sélénite de sodium pendant 40 semaines. Cependant, ces supplémentsations se sont, en général, révélées inhibitrices de tumeurs d'origine chimique, virale ou induite par les rayonnements ultra-violet (Birt *et al.*, 1982 ; Finley *et al.*, 2000 ; Ip, 1981 ; 1983, Ip et Lisk, 1995 ; Ip *et al.*, 1996, 1997, 1998, 2000a, 2000b ; Jacobs, 1983 ; Jacobs *et al.*, 1977a, 1977b, 1979, 1981 ; Jiang *et al.*, 1999 ; Medina et Shepherd, 1981 ; Overvad *et al.*, 1985 ; Schrauzer *et al.*, 1976 ; Soulier *et al.*, 1981 ; Thompson et Becci, 1980 ; Woutersen *et al.*, 1999). Des résultats identiques ont été obtenus lors de l'administration de sélénium sous la forme de séléniate, de sélénite de sodium et de dérivés organiques de sélénium.

Pour des expositions par voie orale, seul le sulfure de sélénium a montré un effet cancérigène chez l'animal (NTP, 1980c). En effet, les études expérimentales réalisées avec le séléniate de sodium, le sélénite de sodium ou les formes organiques se sont révélées négatives.

Le sulfure de sélénium est cancérigène chez l'animal (NTP, 1980c). Une augmentation statistiquement significative des carcinomes et des adénomes hépatocellulaires chez le rat, des carcinomes et des adénomes hépatiques ainsi que des carcinomes et des adénomes alvéolaires et bronchiolaires chez les souris femelles est observée lors de l'exposition

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

chronique par voie orale (gavage) au sulfure de sélénium (NTP, 1980c). L'incidence des carcinomes hépatocellulaires chez le rat est de 1/50, 0/50, et 15/49 chez les mâles et de 0/50, 0/50 et de 21/50 chez les femelles aux doses de 0, 3 et 5 mg/kg/j de sulfure de sélénium respectivement. Chez la souris, l'incidence des carcinomes et des adénomes hépatocellulaires est de 15/50, 14/50 et de 23/50 chez les mâles et de 0/49, 2/50 et de 25/49 chez les femelles aux doses de 0, 20 et 100 mg/kg/j de sulfure de sélénium respectivement.

Caractère génotoxique :

Le sélénite de nickel (II) (JOCE, 2009), le sélénium (JOCE, 2001), le sélénite de sodium (JOCE, 2004) et les composés du sélénium à l'exception du sulfo-sélénure de cadmium (JOCE, 2001) ont été étudiés par l'Union Européenne mais n'ont pas été classés.

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Le sélénite de nickel (II) (JOCE, 2009), le sélénium (JOCE, 2001), le sélénite de sodium (JOCE, 2004) et les composés du sélénium à l'exception du sulfo-sélénure de cadmium (JOCE, 2001) ont été étudiés par l'Union Européenne mais n'ont pas été classés.

Études chez l'homme

Les études chez l'homme montrent que le sélénium passe la barrière placentaire (Barceloux, 1999 ; Rudolph et Wong, 1978). En Grèce, une étude chez les enfants nourris au sein a montré que ces enfants recevaient une dose journalière de 5 à 11 µg de sélénium jusqu'à 6 mois (Bratakos et Ionnou, 1991).

Robertson (1970) a été le premier à suggérer un effet de l'exposition au sélénite chez des laborantins le manipulant. Dans un petit groupe de 4 grossesses, une est menée jusqu'à terme et l'enfant présente un pied bot bilatéral. Les analyses d'urine montrent l'absence de taux élevé de sélénium.

Jaffé et Vélez (1973) ont rapporté quelques cas anecdotiques de malformations dans une zone de Colombie reconnue riche en sélénium.

Tsongas et Ferguson (1977) observent une population rurale du Colorado dont l'eau d'adduction est riche en sélénium (1-125 µg/L). Ils constatent un taux urinaire élevé de sélénium chez les femmes avec une histoire d'avortement spontané comparées aux femmes n'ayant pas ce type de troubles.

Yang *et al.* (1983) ne décrivent pas une prévalence élevée de malformations à la nuisance dans une zone de Chine où l'apport alimentaire en sélénium est estimé à plusieurs centaines de microgrammes par jour. Cependant, ils ne décrivent pas la traçabilité des cas, le taux d'avortements spontanés. De plus, le sélénium ingéré l'est principalement sous forme organique. Deux études cas-témoins concernant les troubles de la reproduction et sélénium

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

des eaux de boisson ont été réalisées dans le Massachussets (Zieler *et al.*, 1988 ; Aschengrau *et al.*, 1993). Zieler *et al.* (1988) constatent une relation inverse entre la concentration en sélénium et le risque de malformations cardiovasculaires.

Aschengrau *et al.* (1993) n'observent aucun lien entre l'exposition au sélénium par l'eau de boisson et le risque d'anomalies cardiovasculaire; ils observent une augmentation du risque de malformation des téguments en lien avec l'augmentation de la concentration en sélénium. Eisenmann et Miller (1995) ont réalisé une étude *in vitro* sur tissu placentaire humain. Ils démontrent un effet du sélénite sur la production du thromboxane A2 et prostacycline. Les effets toxiques sont observés pour une concentration de 6 µg/L.

Une augmentation non statistiquement significative des avortements spontanés (risque relatif : 1,73, 95 % CI = 0,62-4,80) est rapportée à Reggio Emilia (Italie) (Vinceti *et al.*, 2000a). Dans cette ville, les femmes ont été exposées via l'eau de boisson à des niveaux de sélénium de 7-9 µg/L (sous forme de séléniat) entre 1972 et 1988. Les enfants ne présentent pas d'altération du poids ou de la taille de naissance, ni d'anomalie congénitale. Toutefois, les résultats de cette étude sont difficilement exploitables car ces niveaux ne sont pas considérés comme élevés ; de plus, il manque des données concernant les autres facteurs d'exposition.

Par ailleurs, les déficiences en sélénium pourraient constituer un facteur de risque pour les avortements spontanés (Al-Kunani *et al.*, 2001, Barrington *et al.*, 1996, 1997 ; Güvenc *et al.*, 2002 ; Kumar *et al.*, 2002). Une étude cas-témoin menée sur 270 enfants nés dans le Massachussets a mis en évidence des pathologies cardiaques congénitales sévères en comparaison aux 665 témoins (Zierler *et al.*, 1988). Les résultats montrent que l'exposition au sélénium via l'eau de boisson est associée à un effet bénéfique notamment en ce qui concerne le risque de pathologie cardiaque congénitale.

À notre connaissance, il n'existe pas de donnée pour des expositions par inhalation ou par voie cutanée chez l'homme.

Études chez l'animal

Les études menées chez l'animal suggèrent que l'exposition au sélénium induirait une modification des niveaux de testostérone, de la production de sperme et une augmentation du pourcentage de sperme présentant des anomalies (El-Zarkouny *et al.*, 1999 ; Kaur et Parshad, 1994 ; NTP, 1994).

Ainsi, une diminution statistiquement significative de la concentration de testostérone sérique (49 %), associée à une diminution de la mobilité des spermatozoïdes, du volume de l'éjaculat, de la concentration en sperme et du nombre total de spermatozoïdes est rapportée chez le lapin New-Zealand gavé avec 0,001 mg de sélénium/kg/j (sous forme de sélénite de sodium) une fois par semaine pendant 6 semaines (El-Zarkouny *et al.*, 1999). Une augmentation non statistiquement significative des spermatozoïdes présentant un acrosome est également rapportée.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Dans une autre étude, une hypertrophie des testicules est observée chez des rats Wistar exposés à 0,234 mg/kg/j de sélénium (sous forme de sélénite de sodium) dans l'eau (Turan *et al.*, 1999a). De même, une relation dose-effet a été établie entre le sélénium et l'augmentation des anomalies du sperme (notamment la diminution de durée de vie du sperme) de rats sauvages exposés aux doses de 0,1 et 0,2 mg/kg/j de sélénium (sous forme de sélénite) (Kaur et Parshad, 1994). Une diminution du nombre de spermatozoïdes est également observée chez les rats ayant reçu des doses de 0,29 mg/kg/j de sélénium sous forme de séléniate et 0,17 mg/kg/j de sélénium sous forme de sélénite pendant 13 semaines (NTP, 1994). Ces effets ne sont pas retrouvés chez la souris exposée via l'eau de boisson aux doses de 5,45 mg/kg/j de sélénium (sous forme de séléniate) et de 3,31 mg/kg/j de sélénium (sous forme de sélénite) (NTP, 1994). Ils ne sont pas non plus observés chez le rat exposé via l'eau de boisson au séléniate de potassium à la dose de 1,05 mg/kg/j desélénium pendant 1 an (Rosenfeld et Beath, 1954) ou exposé via l'administration de 0,57 mg/kg/j de sélénium sous la forme de séléniate de sodium (Schroeder et Mitchener, 1971b) ou encore via l'eau de boisson aux doses de 0,418 mg/kg/j de sélénium (NTP, 1996).

Chez la femelle exposée via l'eau de boisson, une altération du cycle œstral est observée chez le rat aux doses de 0,31 mg/kg/j de sélénium sous forme de séléniate ou 0,86 mg/kg/j de sélénium sous forme de sélénite, mais n'est pas retrouvée chez la souris aux doses de 7,17 mg/kg/j de sélénium /kg/j sous forme de séléniate ou de 3,83 mg/kg/j de sélénium sous forme de sélénite (NTP, 1994).

L'administration de dérivés inorganiques du sélénium aux doses n'entraînant pas de toxicité maternelle n'est pas tératogène (Bergman *et al.*, 1990 ; Chiachun *et al.*, 1991 ; Ferm *et al.*, 1990 ; NTP, 1996 ; Poulsen *et al.*, 1989 ; Rosenfeld et Beath, 1954 ; Schroeder et Mitchener, 1971b ; Thorlacius-Ussing, 1990). Ainsi, une étude réalisée chez la femelle hamster Syrien a montré que l'administration d'une dose unique de séléniate de sodium, de sélénite de sodium ou de L-séléénométhionine aux doses de 0 - 1,8 - 2,2 - 2,7 - 4,0 - 5,0 - 5,9 mg/kg/j de sélénium au 8^{ème} j de la gestation induit une augmentation du nombre de portées présentant des anomalies pour une exposition supérieure ou égale à 2,7 mg/kg (Ferm *et al.*, 1990). La principale malformation observée est un encéphaloecèle dont l'incidence est de 0/71 chez les témoins, 4/55 à la dose de 1,8 mg/kg, de 1/49 à 2,2 mg/kg, de 7/66 à 2,7 mg/kg, de 15/70 à 4 mg/kg et de 9/38 à 5 mg/kg.

Dans une autre étude, il a été montré une diminution légère non statistiquement significative de la croissance du fœtus chez la souris lors de l'administration via l'eau de boisson de sélénite de sodium pendant 30 jours avant l'accouplement puis pendant les 18 jours de la gestation à la dose de 0,34 mg/kg/j de sélénium (Nobunaga *et al.*, 1979). Cet effet n'est pas retrouvé à la dose de 0,17 mg/kg/j de sélénium. En revanche, chez le rat une exposition du 6^{ème} jour de la gestation à la naissance au séléniate de sodium via l'eau de boisson induit des altérations du développement uniquement à la dose de 0,418 mg/kg/j de sélénium. Cette dose entraîne également une toxicité maternelle sévère (NTP, 1996).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Une étude réalisée chez le porc confirme l'absence d'effet lors de l'exposition à 42,4 mg/j de sélénium administré sous forme de sélénite de sodium (Poulsen *et al.*, 1989). De même, aucun effet n'est observé chez le macaque exposé aux doses de 0,003 - 0,025 - 0,15 ou 0,30 mg/kg/j du 20 au 50^{ème} jour de la gestation sous la forme de L-sélénométhionine (Tarantal *et al.*, 1991).

À notre connaissance, il n'existe pas de donnée pour des expositions par inhalation ou par voie cutanée chez l'animal.

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est un indice qui établit 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.

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 pour le sélénium et ses composés

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Dose critique	Facteur d'incertitude utilisé	Valeur de référence	Année d'évaluation
Sélénium et ses composés	US EPA	Orale (chronique)	NOAEL = 0,015 mg/kg/j LOAEL = 0,023 mg/kg/j	3	RfD = 5.10 ⁻³ mg/kg/j	1991

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Dose critique	Facteur d'incertitude utilisé	Valeur de référence	Année d'évaluation
Sélénium	ATSDR	Orale (chronique)	NOAEL = 0,015 mg/kg/j LOAEL = 0,023 mg/kg/j	300	MRL = $5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j	2003

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil pour le sélénium et ses composés

Non concerné

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

- US EPA (IRIS)

- L'US EPA propose une RfD de $5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j établie pour une exposition chronique par voie orale à l'acide sélénique et au sélénium et ses composés (1991)

Ces valeurs sont établies à partir de l'étude sur une population exposée à une forte concentration de sélénium via l'alimentation (Yang *et al.* 1989b). L'effet critique retenu est une sélénose clinique. Cette étude a permis de déterminer un NOAEL de 0,015 mg/kg/j et un LOAEL de 0,023 mg/kg/j.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 3 est retenu pour tenir compte des différences de sensibilité individuelle.

Calcul : $0,015 \text{ mg/kg/j} \times 1 / 3 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mg/kg/j}$

- ATSDR

- L'ATSDR a établi un MRL de $5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j pour une exposition chronique par voie orale au sélénium (2003).

Cette valeur est établie à partir du ré-examen de 5 cas issus d'une étude sur une population exposée à une forte concentration en sélénium via l'alimentation (Yang et Zhou, 1994). L'effet critique retenu est une sélénose clinique (chute des ongles). Cette étude a permis de déterminer un NOAEL de 0,015 mg/kg/j et un LOAEL de 0,023 mg/kg/j.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 3 est retenu pour tenir compte des différences de sensibilité individuelle.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Calcul : $0,015 \text{ mg/kg/j} \times 1 / 3 = 5.10^{-3} \text{ mg/kg/j}$

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 pour le sélénium et ses composés

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Dose critique	Facteur d'incertitude utilisé	Valeur de référence *	Année d'évaluation
	OEHHA	Orale (chronique)	NOAEL = 0,015 mg/kg/j LOAEL = 0,023 mg/kg/j	3	REL = 0,005 mg/kg/j	2001
Sélénium et composés	OEHHA	Inhalation (chronique)	ND	ND	REL = 20 µg/m ³	2001

ND = non déterminé

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil pour le sélénium et ses composés

Non concerné

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

OEHHA

- L'OEHHA propose un REL de $5.10^{-3} \text{ mg/kg/j}$ établi pour une exposition chronique par voie orale au sélénium et ses composés autres que le séléniure d'hydrogène (2001).

Ces valeurs sont établies à partir de l'étude sur une population exposée à une forte concentration de sélénium via l'alimentation (Yang *et al.* 1989b). L'effet critique retenu est une sélénose clinique. Cette étude a permis de déterminer un NOAEL de 0,015 mg/kg/j et un LOAEL de 0,023 mg/kg/j.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 3 est retenu pour tenir compte des différences de sensibilité individuelle.

Calcul : $0,015 \text{ mg/kg/j} \times 1 / 3 = 5.10^{-3} \text{ mg/kg/j}$

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

- OEHHA propose un REL de 20 µg/m³ pour une exposition chronique au sélénium et aux composés de sélénium par inhalation (OEHHA, 2001).

Cette valeur est établie à partir de l'étude épidémiologique de Yang *et al.* (1989) pour une exposition par voie orale. Le calcul du REL pour une exposition par inhalation correspond à une dérivation du REL (0,005 mg/kg/j = RfD de l'US EPA) pour une exposition par voie orale avec un facteur d'extrapolation de 3 500 µg/m³ par mg/kg/j.

Calcul : non précisé.

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

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

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 (Nagpal et Howell, 2001 ; US EPA, 2004 ; van Vlaardingen *et al.*, 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

De nombreuses données d'écotoxicité sont disponibles pour les organismes aquatiques dulçaquicoles ou marins. Seuls les essais chroniques sont présentés ici. La toxicité du sélénium pour les organismes aquatiques est régie par plusieurs facteurs (Nagpal et Howell, 2001), incluant :

- la spéciation et la concentration en sélénium,
- le type d'organisme et le stade de vie,
- les conditions physico-chimiques du milieu (par exemple dureté de l'eau, température, présence d'autres substances, etc.).

De nombreuses valeurs de CL(E)₅₀ sont disponibles pour les bactéries, les cyanobactéries, les protozoaires, les algues, les plantes aquatiques, les rotifères, les annélides, les mollusques,

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

les crustacés, les insectes, les poissons et les amphibiens. D'une façon générale, les invertébrés et les vertébrés sont plus sensibles au sélénite qu'au séléniate. Seul l'amphipode *Gammarus pseudolimnaeus* est plus sensible au séléniate (US EPA, 2004). Selon les données de l'US EPA (2004), la toxicité aiguë du sélénite (CL(E)₅₀) est comprise entre 0,255 mg/L (*Argopecten irradians*, Nelson *et al.*, 1988) et 203 mg/L (*Nephelopsis obscura*, Brooke *et al.*, 1985). La CL(E)₅₀ pour le séléniate est comprise entre 0,842 mg/L (*Ceriodaphnia dubia*, GLEC, 1999) et 1 515,7 mg/L (*Nephelopsis obscura*). Toutefois, d'autres études montrent que pour certaines espèces, les formes organiques du sélénium peuvent être plus toxiques que les formes inorganiques. Ainsi, par exemple, en utilisant de la SeMet, Hyne *et al.* (2002) obtiennent des CL₅₀ (96 heures) de 0,0015 mg/L sur le crustacé marin *Corophium sp.*

4.1.2 Organismes terrestres

De même que pour les organismes aquatiques, la PNEC terrestre sera dérivée à partir des données de toxicité chronique.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

L'étude de la bioaccumulation du sélénium dans les organismes aquatiques a montré que la voie trophique est une voie majeure de contamination des organismes.

De ce fait, pour l'évaluation des risques du sélénium vis-à-vis de l'environnement, deux approches sont utilisées. La première consiste à évaluer le risque par rapport aux concentrations en sélénium présentes dans l'environnement (Nagpal et Howell, 2001 ; van Vlaardingen *et al.*, 2005). La seconde se base sur les concentrations en sélénium présentes dans les organismes, afin d'intégrer la voie trophique de contamination et les modulations de la toxicité du sélénium en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (Nagpal et Howell, 2001 ; US EPA, 2004).

Les données bibliographiques sur la toxicité chronique du sélénium ont été séparées en deux groupes en fonction du mode de contamination. La première partie est consacrée à la toxicité du sélénium induite par une exposition directe via l'eau du milieu. La seconde partie est liée à la toxicité chronique liée à une exposition par voie trophique.

Exposition directe par l'eau du milieu

Le tableau ci-dessous répertorie les données d'écotoxicité chronique jugées pertinentes pour cette étude. La majorité des données ont fait l'objet d'une validation par le RIVM (van Vlaardingen *et al.*, 2005).

Vis-à-vis des bactéries et cyanobactéries, la NOEC du sélénium inorganique est comprise entre 33,8 µg/L (*Vibrio fischeri* ; Hsieh *et al.*, 2004) et 11 000 µg/L (*Pseudomonas putida*, Bringmann et Kühn, 1977) avec une moyenne géométrique de 1 641 µg/L

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Vis-à-vis des algues dulçaquicoles et des plantes macrophytes, la NOEC est comprise entre 5 µg/L (*Ankistrodesmus falcatus*, Vocke *et al.*, 1980) et 2 500 µg/L (*Scenedesmus sp.*, Bringmann et Kühn, 1959) avec une moyenne géométrique de 124,6 µg/L. La toxicité du sélénium est supérieure vis-à-vis des protozoaires. Pour ces organismes les NOEC sont comprises entre 1,8 µg/L (*Entosiphon sulcatum*, Bringmann, 1978) et 118 µg/L (*Uronema parduczi*, Bringmann et Kühn, 1980) avec une moyenne géométrique de 23,6 µg/L. Indépendamment du milieu (dulçaquicole ou marin), la NOEC du sélénium pour les crustacés est comprise entre 25 µg/L (*Daphnia magna*, Johnston, 1987) et 200 µg/L (*Daphnia pulex*, Reading et Buickema, 1983) avec une moyenne géométrique de 74,3 µg/L. Une toxicité similaire est mesurée chez les poissons dulçaquicoles ou marins. Pour ces organismes la NOEC est comprise entre 10 µg/L (*Lepomis macrochirus*, Hermanutz *et al.*, 1992) et 470 µg/L (*Cyprinodon variegatus*, Ward *et al.*, 1981) avec une moyenne géométrique de 52,6 µg/L.

Pour le compartiment sédimentaire marin, une NOEC 10 jours (survie) comprise entre 840 et 4 600 µg/kg de sédiment sec a été rapportée par Hyne *et al.* (2002) pour le microcrustacé marin *Corophium sp.*

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Bactéries	<i>Pseudomonas putida</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (16 h) Croissance	11 000 (1)	Bringmann et Kühn, 1977 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Vibrio fischeri</i>	SeO ₂ NOEC Bioluminescence	33,8 - 67,6 (1)	Hsieh <i>et al.</i> , 2004
Cyanobactéries	<i>Phormidium luridum</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (8 j) Croissance	79 (1)	Sielicki et Burnham, 1973 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Anabaena flos-aquae</i>	Na ₂ SeO ₃ - Na ₂ SeO ₄ NOEC (10 j) Croissance	1 000 (1)	Kiffney et Knight, 1990 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Microcoleus vaginatus</i>	Na ₂ SeO ₄ NOEC (14 j) Croissance	5 000	Vocke <i>et al.</i> , 1980 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (8 j) Croissance	9 400 (1)	Bringmann et Kühn, 1976 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
Algues dulçaquicoles	<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	Na ₂ SeO ₄ NOEC (14 j) Croissance	5	Vocke <i>et al.</i> , 1980 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Algues dulçaquicoles	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (96 h) Croissance	790	Morlon <i>et al.</i> , 2005
	<i>Chlorella vulgaris</i>	Na ₂ SeO ₄ NOEC (7 j) Biomasse	9,1	Dobbs <i>et al.</i> , 1996 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	Na ₂ SeO ₄ NOEC (14 j) Croissance	50	Vocke <i>et al.</i> , 1980 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (96 h) Croissance	2 500	Bringmann et Kühn, 1959 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Scenedesmus sp.</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (96 h) Croissance	520	Bringmann et Kühn, 1977 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Na ₂ SeO ₄ NOEC (14 j) Croissance	200	Vocke <i>et al.</i> , 1980 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
Plantes macrophytes	<i>Lemna minor</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (14 j) Croissance	80	Jenner et Janssen-Mommen, 1993 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
Protozoaires	<i>Entosiphon sulcatum</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (72 h) Croissance	1,8	Bringmann, 1978 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Chilomonas paramecium</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (48 h) Croissance	62	Bringmann et Kühn, 1980 Bringmann <i>et al.</i> , 1980 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Uronema parduczi</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (20 h) Croissance	118	Bringmann et Kühn, 1980 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
Crustacés dulçaquicoles	<i>Ceriodaphnia affinis</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (8 j) Reproduction	200	Owsley et McCauley, 1986 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Ceriodaphnia affinis</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (8 j) Reproduction	50	Owsley et McCauley, 1986 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Crustacés dulçaquicoles	<i>Ceriodaphnia affinis</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (8 j) Reproduction	100	Owsley et McCauley, 1986 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Daphnia magna</i>	Na ₂ SeO ₄ NOEC (15 j) Reproduction	25	Johnston, 1987 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Daphnia magna</i>	H ₂ SeO ₃ NOEC (28 j) Reproduction	83	Kimball, 1978
	<i>Daphnia magna</i>	Na ₂ SeO ₃ - Na ₂ SeO ₄ NOEC (21 j) Croissance	85 (2)	Ingersoll <i>et al.</i> , 1990 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Daphnia pulex</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (28 j) Reproduction	200	Reading et Buikema, 1983 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Hyaella azteca</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (24 j) Reproduction	100 (2)	Brasher et Ogle, 1993 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Hyaella azteca</i>	Na ₂ SeO ₃ - Na ₂ SeO ₄ NOEC (21 j) Mortalité	30	Halter <i>et al.</i> , 1980 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
Crustacés marins	<i>Allorchestes compressa</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (4 semaines) Croissance	44	Ahsanullah et Brandt, 1985 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Mysidopsis bahia</i>	H ₂ SeO ₃ NOEC Reproduction Embryo-larvaire	140	Ward <i>et al.</i> , 1981 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
Insectes dulçaquicoles	<i>Chironomus thummi</i>	Na ₂ SeO ₃ - Na ₂ SeO ₄ NOEC (30 j) Emergence	300	Ingersoll <i>et al.</i> , 1990 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

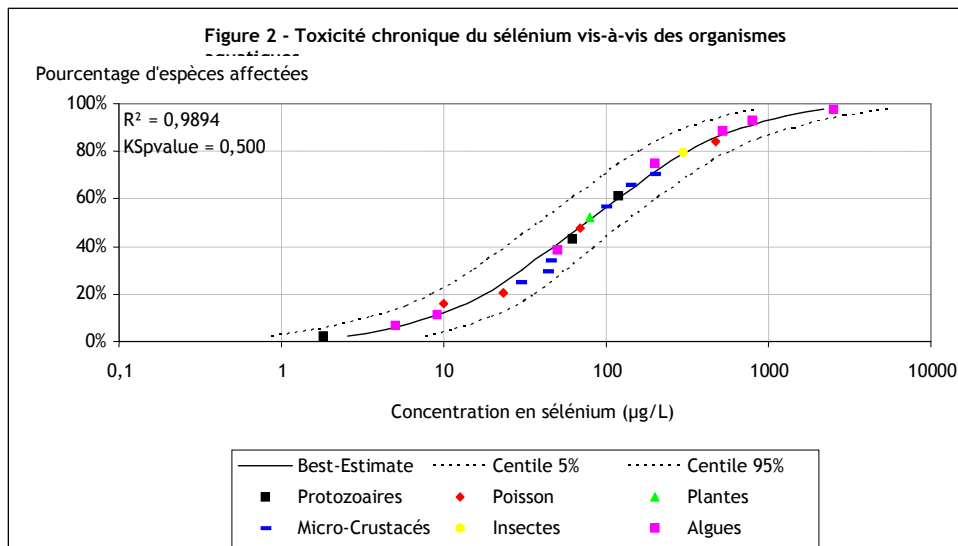
	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Poissons dulçaquicoles	<i>Lepomis macrochirus</i>	Na ₂ SeO ₃ EC10 (356 j) Reproduction	10	Hermanutz <i>et al.</i> , 1992 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (308 j) Mortalité	15	Hodson <i>et al.</i> , 1980 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Na ₂ SeO ₃ NOEC (90 j) Mortalité, Croissance	21	Hunn <i>et al.</i> , 1987 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	n.s. NOEC (12 mois) Mortalité	40	Goettl <i>et al.</i> , 1976 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Pimephales promelas</i>	H ₂ SeO ₃ NOEC (28 j) Croissance	70	Kimball, 1978
Poissons marins	<i>Cyprinodon variegatus</i>	H ₂ SeO ₃ NOEC Reproduction Embryo-larvaire	470	Ward <i>et al.</i> , 1981 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
Compartiment sédimentaire marin	<i>Corophium sp.</i>	SeMet NOEC (10 j) Survie Juvénile Statique	840 (µg/kg sec)	Hyne <i>et al.</i> , 2002
	<i>Corophium sp.</i>	SeMet NOEC (10 j) Survie Juvénile Semi - statique	1 700 (µg/kg sec)	Hyne <i>et al.</i> , 2002
	<i>Corophium sp.</i>	SeMet NOEC (10 j) Survie Adulte Statique	4 600 (µg/kg sec)	Hyne <i>et al.</i> , 2002

(1) Donnée présentée uniquement à titre indicatif, non utilisée pour la détermination de la PNECaqua.

(2) Données non utilisées pour l'étude statistique car elles correspondent à un critère d'effet qui n'est pas le plus sensible pour l'espèce concernée. Ces données ne sont fournies ici qu'à titre indicatif.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Etant donné le nombre important de NOEC, la concentration affectant 5 % des espèces (HC₅) peut être calculée par une méthode statistique (Duboudin, 2003). En utilisant les données ci-dessus, et une distribution log-normale, la concentration affectant 5 % des espèces est de 4,4 µg/L (Intervalle de confiance : IC 90 % = [1,67 ; 11,76]).



SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Exposition combinée par la nourriture et l'eau

Le tableau ci-dessous rassemble les NOEC tissulaires issues d'une contamination orale chez les poissons. Ces données, considérées comme valides, ainsi qu'un résumé des études dont elles sont issues, sont présentées dans le rapport de l'agence américaine pour la protection de l'environnement (US EPA, 2004). En faisant la moyenne géométrique lorsque plusieurs données sont disponibles pour une même espèce, vis-à-vis des poissons la NOEC pour le sélénium dans les tissus est comprise entre 6,59 µg/g de tissu (*Oncorhynchus mykiss*) et 31,52 g/g de tissu (Centrarchidae, 9 espèces) avec une moyenne géométrique de 11,48 g/g de tissu.

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (µg/g d'organisme poids sec)	Référence
Poissons dulçaquicoles	<i>Catostomus latipinnis</i>	Séléniate NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu larvaire Exposition par la nourriture et l'eau	>10,2	Beyers et Sodergren, 2001 cités par US EPA, 2004
	Centrarchidae (9 espèces)	Se forme non déterminée NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu juvénile et adulte Exposition par la nourriture et l'eau	31,52 (1)	Lemly, 1993b cité par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Se forme non déterminée NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu géniteur Exposition par la nourriture et l'eau	<15,18 (1) (2)	Gillespie et Baumann 1986 cités par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Se forme non déterminée NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu larvaire Exposition par la nourriture et l'eau	<19,94 (1) (2)	Gillespie et Baumann 1986 cités par US EPA, 2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (µg/g d'organisme poids sec)	Référence
Poissons dulçaquicoles	<i>Lepomis macrochirus</i>	Se forme non déterminée NOEC (28 j) Tissu géniteur Exposition par la nourriture et l'eau	<30,90 - >14,35 (1) (2)	Bryson <i>et al.</i> , 1985a cités par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	SeMet NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu juvénile Exposition par la nourriture	>13,4 (2)	Cleveland <i>et al.</i> , 1993 cités par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Sélénite NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu géniteur Exposition par la nourriture (Mesocosme - Monticello)	>17,35 (2)	Hermanutz <i>et al.</i> , 1996 cités par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Se DL cystéine NOEC (4 - 7 mois) Tissu juvénile Exposition par la nourriture	>3,74 (2)	Bryson <i>et al.</i> , 1985b cités par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Se forme non déterminée NOEC (28 j) Tissu géniteur Exposition par la nourriture et l'eau	>5,45 (2)	Bryson <i>et al.</i> , 1985b cités par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Se nourriture SeMet - NOEC 180 jours (tissu juvénile) - exposition par la nourriture et l'eau séléniate : sélénite 1:1	>6,0 (2)	Lemly, 1993a cité par US EPA, 2004
	<i>Lepomis macrochirus</i>	Sélénite NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu géniteur Exposition par la nourriture et l'eau (Mesocosme - Monticello)	8,57 (1)	Hermanutz <i>et al.</i> , 1996 cités par US EPA, 2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (µg/g d'organisme poids sec)	Référence
Poissons dulçaquicoles	<i>Lepomis macrochirus</i>	Se nourriture SeMET - NOEC - 60 jours (tissu femelle) - exposition par la nourriture et l'eau séléniate : sélénite 6:1	6,33 (1)	Coyle <i>et al.</i> , 1993 cités par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus clarki</i>	Se forme non déterminée NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu géniteur Exposition par la nourriture et l'eau	>10,92	Kennedy <i>et al.</i> , 2000 cités par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus clarki</i>	Se thionine NOEC (124 semaines) Tissu géniteur Exposition par la nourriture	>9,37	Hardy, 2002 cité par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Sélénite de sodium NOEC (16 semaines) Tissu juvénile Exposition par la nourriture	8,24 (1)	Hilton et Hodson 1983 Hicks <i>et al.</i> , 1984 cités par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Sélénite de sodium NOEC (20 semaines) Tissu juvénile Exposition par la nourriture	13,55 (1)	Hilton <i>et al.</i> , 1980 cités par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Se forme non déterminée NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu géniteur Exposition par la nourriture et l'eau	4,09 - 4,14 (1)	Holm, 2002 Holm <i>et al.</i> , 2003 cités par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	SeMet NOEC (90 j) Tissu juvénile Exposition par la nourriture	7,40 (1)	Hamilton <i>et al.</i> , 1990 cités par US EPA, 2004
	<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	Se NOEC (90 j) Tissu juvénile Exposition par la nourriture	11,13 (1)	Hamilton <i>et al.</i> , 1990 cités par US EPA, 2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (µg/g d'organisme poids sec)	Référence
Poissons dulçaquicoles	<i>Pimephales promelas</i>	Séléniate/Sélénite (4:1) et SeMET NOEC 105 jours (F1) 14 jours (F2) Tissu géniteur avant ponte Exposition par la nourriture	4,21 (1) (2)	Ogle et Knight, 1989 cités par US EPA, 2004
	<i>Pimephales promelas</i>	Sélénite NOEC (9 - 30 j) Tissu larvaire Exposition par la nourriture	36,3 (1) (2)	Bennett <i>et al.</i> , 1986 cités par US EPA, 2004
	<i>Salvelinus fontinalis</i>	Se forme non déterminée NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu géniteur Exposition par la nourriture et l'eau	9,28 - 8,77 (1)	Holm, 2002 Holm <i>et al.</i> , 2003 cités par US EPA, 2004
	<i>Xyrauchen texanus</i>	Séléniate NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu larvaire Exposition par la nourriture et l'eau	>12,9	Beyers et Sodergren, 2001 cités par US EPA, 2004
	<i>Xyrauchen texanus</i>	Séléniate NOEC (Durée d'exposition non précisée) Tissu larvaire Exposition par la nourriture et l'eau	>42	Beyers et Sodergren, 2001 cités par US EPA, 2004

(1) NOEC = CE20/J2 ou MATC/J2.

(2) Données non valides (US EPA, 2004).

4.2.2 Organismes terrestres

Indépendamment de la qualité des études, et en utilisant la moyenne géométrique des résultats lorsque plusieurs essais sont disponibles pour une même espèce, les NOEC du sélénium pour l'activité biologique des microorganismes sont comprises entre 20 mg/kg (respiration du sol) et 395 mg/kg de sol sec (minéralisation de l'azote) avec une moyenne géométrique de 77,7 mg/kg de sol sec. Pour les plantes, les NOEC sont comprises entre 0,92 mg/kg de poids sec (*Sorghum vulgare*) et 5 mg/kg de poids sec (*Helianthus annuus*).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Enfin, vis-à-vis des invertébrés du sol, les NOEC sont comprises entre 3,4 (*Eisenia fetida*) et 4,7 mg/kg de matière sèche (*Folsomia candida*) avec une moyenne géométrique de 4,12 mg/kg.

	Espèce	Conditons et critères d'effet	Valeur (mg/kg de matière sèche)	Référence
Microorganismes	n.s.	Na ₂ SeO ₃ Ammonification d'un sol NOEC 14 jours M.O. 3,4 %	250	Wilke, 1988 cité par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	n.s.	SeO ₂ Respiration du sol NOEC 14 jours M.O. 1,7 %	20	Lighthart <i>et al.</i> , 1983 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	n.s.	H ₂ SeO ₃ N-minéralisation NOEC 30 jours M.O. 4,4 %	395	Wilke, 1988 cité par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	n.s.	Se ⁺⁺ Nitrification d'un sol NOEC 14 jours M.O. 2,0 %	20	Wilke, 1989 cité par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	n.s.	Na ₂ SeO ₃ Phosphatase alcaline NOEC 14 jours M.O. 3,4 %	50	Wilke, 1988 cité par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	n.s.	Na ₂ SeO ₃ Phosphatase alcaline NOEC 14 jours M.O. 3,4 %	250	Wilke, 1988 cité par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
Plantes	<i>Brassica rapa</i>	Séléniate CE ₁₀ 22 jours Poids - Graine M.O. 0,1 %	1	TN and associates Inc , 2000 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Brassica rapa</i>	Séléniate CE ₁₀ 22 jours Poids - Graine M.O. 5,0 %	2,2	TN and associates Inc, 2000 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005
	<i>Helianthus annuus</i>	Sélénite CE ₁₀ 30 jours Croissance - Plantule M.O. 0,2 %	5,0	Singh et Singh, 1978 cités par van Vlaardingen <i>et al.</i> , 2005

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditons et critères d'effet	Valeur (mg/kg de matière sèche)	Référence
Plantes	<i>Hordeum vulgare</i>	Séléniate CE ₁₀ 19 jours Poids - Graine M.O. 5,0 %	2,0	TN and associates Inc, 2000 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ 22 jours Poids - Graine M.O. 5,0 %	2,3	TN and associates Inc, 2000 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ Croissance - Plantule M.O. 0,9 %	3,0 (1)	Wan et al., 1988 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ Croissance - Plantule M.O. 1,3 %	1,0 (1)	Wan et al., 1988 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ Croissance - Plantule M.O. 1,1 %	0,31 (1)	Wan et al., 1988 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ Croissance - Plantule M.O. 1,1 %	0,59 (1)	Wan et al., 1988 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ Croissance - Graine M.O. 3,1 %	1,4 (2)	Soltanpour et Workman, 1980 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ Croissance - Graine M.O. 3,7 %	1,6 (2)	Soltanpour et Workman, 1980 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ Croissance - Graine M.O. 5,0 %	2,0, (2)	Soltanpour et Workman, 1980 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ Croissance - Graine M.O. 6,3 %	2,2 (2)	Soltanpour et Workman, 1980 cités par van Vlaardingen et al., 2005

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditons et critères d'effet	Valeur (mg/kg de matière sèche)	Référence
Plantes	<i>Medicago sativa</i>	Séléniate CE ₁₀ Croissance - Graine M.O. 6,5 %	1,8 (2)	Soltanpour et Workman, 1980 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Sorghum vulgare</i>	Séléniate CE ₁₀ 42 jours Biomasse - Graine M.O. 11 %	0,29	Carlson et al., 1991 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Sorghum vulgare</i>	Séléniate CE ₁₀ 42 jours Biomasse - Graine M.O. 11 %	0,37	Carlson et al., 1991 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Sorghum vulgare</i>	Séléniate CE ₁₀ 42 jours Biomasse - Graine M.O. 18,5 %	0,45	Carlson et al., 1991 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Sorghum vulgare</i>	Séléniate CE ₁₀ 42 jours Biomasse - Graine M.O. 18,5 %	0,40	Carlson et al., 1991 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Sorghum vulgare</i>	Sélénite NOEC 42 jours Biomasse - Graine M.O. 11 %	1	Carlson et al., 1991 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Sorghum vulgare</i>	Sélénite CE ₁₀ 42 jours Biomasse - Graine M.O. 11 %	3,62	Carlson et al., 1991 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Sorghum vulgare</i>	Sélénite CE ₁₀ 42 jours Biomasse - Graine M.O. 18,5 %	0,83	Carlson et al., 1991 cités par van Vlaardingen et al., 2005
	<i>Triticum aestivum</i>	Sélénite CE ₁₀ 135 jours Croissance - Graine M.O. 0,2 %	3,1	Singh et Singh, 1978 cités par van Vlaardingen et al., 2005
Invertébrés	<i>Eisenia fetida</i>	Séléniate CE ₂₀ 13 semaines Reproduction M.O. 1 %	3,4	Checkai et al., 2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditons et critères d'effet	Valeur (mg/kg de matière sèche)	Référence
Invertébrés	<i>Enchytraeus crypticus</i>	Séléniate CE ₂₀ 13 semaines Reproduction M.O. 1 %	4,4	Checkai <i>et al.</i> , 2004
	<i>Folsomia candida</i>	Séléniate CE ₂₀ 13 semaines Reproduction M.O. 1 %	4,7	Checkai <i>et al.</i> , 2004

(1) Croissance mesurée en terme de rendement. Données à la première récolte.

(2) Durée de l'essai non reportée mais couvrant la majeure partie du cycle de vie (graine à stade fleuri).

(n.s. : non spécifié.

(M.O.) : Matière Organique.

Indépendamment de la qualité des données, et en utilisant la moyenne géométrique des résultats lorsque plusieurs essais sont disponibles pour une même espèce, les NOEC du sélénium pour les vertébrés terrestres sont comprises entre 2,82 mg de Se /kg de nourriture (*Mus musculus*) et 12,20 mg de Se /kg de nourriture (Hamster) avec une moyenne géométrique de 5,85 mg de Se /kg de nourriture. La toxicité du sélénium vis-à-vis des mammifères est comparable à celle obtenue chez les oiseaux avec des NOEC moyennes respectives de 5,77 et 7,1 mg de Se /Kg de nourriture. En ne conservant que les données de toxicité chronique conformément au TGD (CE, 2003), les NOEC sont comprises entre 3,53 (*Otus asio*, Wiemeyer, et Hoffman, 1996) et 5,89 (*Anas platyrhynchos*) mg de Se /kg de nourriture.

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/kg de poids sec de nourriture)	Référence
Oiseaux	<i>Anas platyrhynchos</i>	SeMet NOEC 78 jours Survie - Reproduction	< 10	Heinz <i>et al.</i> , 1987
	<i>Anas platyrhynchos</i>	Sélénite NOEC Réponse immune Eau de boisson	< 2,2 (1)	Fairbrother et Fowles, 1990 cités par Nagpal et Howell, 2001
Oiseaux	<i>Anas platyrhynchos</i>	SeMet NOEC 16 semaines Survie - Poids	10	Heinz et Fitzgerald, 1993 cités par Nagpal et Howell, 2001

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/kg de poids sec de nourriture)	Référence
Oiseaux	<i>Anas platyrhynchos</i>	SeMet NOEC 100 jours Reproduction	4	Heinz <i>et al.</i> , 1989 cités par DeShields et Walsh, 2007
	<i>Anas platyrhynchos</i>	Se CE ₁₀ Mortalité des canetons Synthèse des données de laboratoire	4,4	Bill Adams (2007) cité dans le document de Ohlendorf, 2007
	<i>Anas platyrhynchos</i>	Se NOAEL Survie	4,4	Heinz <i>et al.</i> , 1989 cités par Ohlendorf, 2007
	<i>Anas platyrhynchos</i>	Se CE ₁₀ Ecllosion Synthèse des données de laboratoire	4,87	Ohlendorf, 2003 cité par Ohlendorf, 2007
	<i>Anas platyrhynchos</i>	Sélénite NOEC 78 jours Survie - Reproduction	5	Heinz <i>et al.</i> , 1987 cités par Sample <i>et al.</i> , 1996
	<i>Anas platyrhynchos</i>	Se NOAEL Tératogenèse	7,7	Stanley <i>et al.</i> , 1996 cités par Ohlendorf, 2007
	<i>Nycticorax nycticorax</i>	SeMet NOEC 94 jours Reproduction	10	Smith <i>et al.</i> , 1988 cités par Sample <i>et al.</i> , 1996
	<i>Otus asio</i>	SeMet NOEC 13,7 semaines Reproduction	3,53	Wiemeyer, et Hoffman, 1996 Sample <i>et al.</i> , 1996
Mammifère	Hamster	Sélénite NOEC 42 jours Nourriture	12,2 (2) (3)	INRS, 2002
	<i>Mus musculus</i>	Hépatotoxicité	0,45 (2)	Harr <i>et al.</i> , 1967 cités par US EPA, 2002
	<i>Mus musculus</i>	Séléniate NOEC 42 jours Eau de boisson	6,64 (2)	INRS, 2002
Mammifère	<i>Mus musculus</i>	Sélénite NOEC 42 jours Eau de boisson	7,47 (2)	INRS, 2002

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/kg de poids sec de nourriture)	Référence
Mammifère	<i>Rattus norvegicus</i>	Séléniate NOEC Adulte Exposition durant 3 générations	4 (2)	Rosenfeld et Beath, 1954
	<i>Rattus norvegicus</i>	Sélénite NOEC 42 jours Nourriture	4 (2)	INRS, 2002
	<i>Rattus norvegicus</i>	Sélénite NOEC 42 jours Eau de boisson	8 (2)	INRS, 2002
	<i>Rattus norvegicus</i>	Séléniate NOEC 42 jours Eau de boisson	8 (2)	INRS, 2002
	<i>Rattus norvegicus</i>	NOAEL Retard de croissance Sécrétions hormonales	8 (2)	Thorlacius-Ussing, 1990 cité par WHO, 2003
	<i>Rattus norvegicus</i>	Séléniate NOEC 1 an 2 générations Reproduction Eau de boisson	6,6 (2)	Rosenfeld et Beath, 1954 cités par Sample <i>et al.</i> , 1996
	<i>Rattus norvegicus</i>	Sélénite NOEC 6 semaines Croissance	3,2	Halverson <i>et al.</i> , 1966 cité par Peterson et Nebeker, 1992

(1) Résultat exprimé en mg de Se/L d'eau de boisson

(2) Conversion de la NOAEL en NOEC selon les données du TGD (CE, 2003)

(3) Utilisation du même facteur de conversion NOAEL NOEC que pour le rat

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.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Sélénium (N° CAS 7782-49-2)

Classification : T ; R23/25 - R33 - R53

Phrases de risque : R 23/25, 33, 53

Conseils de prudence : S ½, 20/21, 28, 45, 61

Indications de danger : T

Composés du sélénium à l'exception du sulfoséléniure de cadmium (pas de numéro CAS)

Classification : T ; R23/25 - R33 - R50-53

Phrases de risque : R 23/25, 33, 50/53

Conseils de prudence : S ½, 20/21, 28, 45, 60, 61

Indications de danger : T, N

Sélénite de sodium (N° CAS 10102-18-8)

Classification : T+ ; R28 - T ; R23 - R31 - R43 - R51-53

Phrases de risque : R 23, 28, 31, 51/53

Conseils de prudence : S ½, 28, 36/37, 45, 61

Indications de danger : T+, N

Sélénite de nickel (II) (N° CAS 10101-96-9)

Classification : Carc cat 1 ; R49 - T ; R48/23 - R42/43 - R50-53

Phrases de risque : R 49, 42/43, 50/53

Conseils de prudence : S 50, 45, 60, 61

Indications de danger : T, N

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.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Sélénium (N° CAS 7782-49-2)

Classe de codes et catégories de danger : Acute Tox. 3 - Acute Tox. 3 - STOT RE 2 - Aquatic Chronic 4 (Tox aigue par inhalation cat 3 - Tox aigue par voie orale cat 3 - Tox spécifique pour expositions répétées cat 2 - Danger pour les milieu aquatique - danger chronique cat 4)

Codes (s) des mentions de danger : H331 - H301 - H373 - H413

Codes des pictogrammes : GHS06 - GHS08 - Dgr

Composés du sélénium à l'exception du sulfoséléniure de cadmium (pas de numéro CAS)

Classe de codes et catégories de danger : Acute Tox. 3 - Acute Tox. 3 - STOT RE 2 - Aquatic Acute 1 - Aquatic Chronic1 (Tox aigue par inhalation cat 3 - Tox aigue par voie orale cat 3 - Tox spécifique pour expositions répétées cat 2 - Danger pour les milieu aquatique - danger aigu cat 1 - Danger pour les milieu aquatique - danger chronique cat 1)

Codes (s) des mentions de danger : H331 - H301 - H373 - H400 - H410

Codes des pictogrammes : GHS06 - GHS08 - GHS09 - Dgr

Sélénite de sodium (N° CAS 10102-18-8)

Classe de codes et catégories de danger : Acute Tox. 2 - Acute Tox. 3 - Skin Sens. 1 - Aquatic Chronic2 (Tox aigue par voie orale cat 2 - Tox aigue par inhalation cat 3 -- Sensibilisation cutanée cat 1 - Danger pour les milieu aquatique - danger chronique cat 2)

Codes (s) des mentions de danger : H300 - H331 - H317 - H411

Codes des pictogrammes : GHS06 - GHS09 - Dgr

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 - 1171 - 1172 - 2351 - 2531 - 2640

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

- Notes documentaires INRS ED 2098 (2006) Aide mémoire technique "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2245-202-06 "Indices biologiques d'exposition".

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

- Air : hydrogène sélénié (CAS 7783-07-5) : VME : 0,07 mg/m³ (0,02 ppm)
VLE : 0,17 mg/m³ (0,05 ppm)
- Indices biologiques d'exposition : non concerné.

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

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

Valeur limite : 10 µg/L.

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

Valeur limite : 10 µg/L.

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

Valeur guide : 10 µg/L.

Dose journalière recommandée : 1 µg/kg/j (Dose journalière minimale recommandée).

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 (JORF, 2002).

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 (JORF, 2003).

Non concerné.

UE :

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

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Non concerné.

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

Non concerné.

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

Non concerné.

- Directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant (JOCE, 2005).

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	< 15 µg/100mL
Urine	25 µg/g créatinine
Cheveux	0,36 - 0,64 µg Se/g *
Placenta	0,18 - 1,7 mg Se/L*

* valeurs moyennes mesurées au cours de plusieurs études, bibliographies d'après ATSDR (2003).

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

5.5.1 Compartiment aquatique

La PNEC peut être déterminée par la méthode statistique, compte tenu du nombre important de NOEC disponibles et de leur qualité (Van Vlaardingen *et al.*, 2005). Au total, 27 données long terme regroupant 6 groupes taxonomiques (algues, macrophytes, protozoaires, crustacés, poissons) et 22 espèces dulçaquicoles ou marines sont disponibles. Il est proposé de calculer une PNEC commune pour les organismes dulçaquicoles et marins, en utilisant une distribution log-normale. Ainsi, la concentration affectant 5 % des espèces est de 4,4 µg/L (Intervalle de confiance : IC 90 % = 1,67 ; 11,76 µg/L). Toutefois, la NOEC vis-à-vis du protozoaire *Entosiphon sulcatum* est inférieure à cette valeur (1,8 µg/L, Bringmann, 1978).

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

De plus, dans ce cas, la HC₅ est similaire aux valeurs de toxicité aiguë les plus basses. Il est probable que cette similitude provienne :

- de l'importance des facteurs physico-chimiques sur la toxicité du sélénium,
- du plus faible nombre d'essais réalisés en toxicité chronique,
- de la matrice des données, les données ont été obtenues principalement sur du séléniate or les essais de toxicité aiguë montrent que la forme sélénite est plus toxique. De plus, en toxicité aiguë, les valeurs de CL₅₀ les plus faibles ont été obtenues avec une forme SeMet, absente de la matrice de données de toxicité chronique.

Ainsi, malgré le nombre important de données, la taille de l'intervalle de confiance autour de la HC₅, et l'utilisation d'un facteur de sécurité de 2 par Van Vlaardingen *et al.* (2005), il est proposé d'utiliser un facteur d'extrapolation de 5 pour dériver la PNEC : PNEC_{aqua} = 4,4/5 soit :

$$\text{PNEC}_{\text{eau}} = 0,88 \mu\text{g/L}$$

De plus, chez les poissons, la NOEC la plus faible issue d'une contamination par voie trophique est de 6,59 µg de Se/g de tissu. Cette valeur est la moyenne géométrique de 4 NOEC obtenues sur la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*).

En utilisant pour les poissons piscivores un BAF de 6 800 L/kg (Peterson et Nebeker, 1992), la concentration sans effet dans l'eau est de :

$$6\,590 (\mu\text{g de Se /kg de tissu}) / 6\,800 \text{ L/kg} = 0,97 \mu\text{g de Se/L.}$$

Ainsi, la PNEC_{eau} proposée de 0,88 µg/L paraît suffisamment protectrice pour protéger également les prédateurs d'un empoisonnement secondaire par voie trophique.

5.5.2 Compartiment sédimentaire

Les essais valides sur des organismes du sédiment sont trop peu nombreux pour dériver une PNEC à partir des essais écotoxicologiques.

Cependant, en accord avec le TGD, il est possible de déterminer une PNEC pour le compartiment sédimentaire en utilisant la méthode du coefficient de partage. La PNEC sédiment est calculée en utilisant les valeurs du TGD relatives aux matières en suspension (MES).

$$\text{PNEC}_{\text{mes}} = (K_{\text{mes-eau}}/\text{RHO}_{\text{mes}}) \times (\text{PNEC}_{\text{eau}}/10) \times 1\,000$$

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

$$K_{\text{mes-eau}} : \text{Coefficient de partage entre les MES et l'eau (} 158,6 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{)}$$

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

$$= \text{Feau}_{\text{mes}} + \text{Fsolid}_{\text{mes}} \times \text{Kp}_{\text{mes}} / 1\,000) \times \text{RHOsolid}$$

Feau_{mes} : Fraction d'eau dans le sol (défaut : $0,9 \text{ m}^3/\text{m}^3$)

$\text{Fsolid}_{\text{mes}}$: Fraction solide dans les MES (défaut : $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$)

Kp_{mes} : Coefficient de partage eau-MES (680,96 L/kg)

D'où : $\text{PNEC}_{\text{mes}} = 121,4 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg MES humides} = 558,4 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg MES secs}$.

D'où :

$$\text{PNEC}_{\text{mes}} = 558,4 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg MES secs}$$

5.5.3 Compartiment sol

Pour le compartiment sol, des données de toxicité chronique sont disponibles pour trois niveaux trophiques (plantes, invertébrés et micro-organismes). De ce fait, en accord avec le TGD (CE, 2003), une PNEC_{sol} peut être déterminée en utilisant la méthode des facteurs de sécurité. Ainsi, il est proposé d'appliquer un facteur 10 sur la NOEC la plus basse, soit la valeur de $925 \text{ } \mu\text{g}$ de Se/kg de matière sèche. Cette NOEC correspond à la moyenne géométrique de 7 valeurs obtenue sur le *Sorghum vulgare*.

D'où : $\text{PNEC}_{\text{sol}} = 925 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg sol sec} / 10 = 92,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg sol sec}$.

D'où :

$$\text{PNEC}_{\text{sol}} = 92,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg sol sec}$$

Pour ce même compartiment, le RIVM (Van Vlaardinggen *et al.*, 2005) détermine une PNEC de $5,8 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec. Pour obtenir ce résultat, ces auteurs utilisent un facteur de sécurité de 50 sur la plus faible NOEC obtenue ($0,29 \text{ mg}/\text{kg}$ sur *Sorghum vulgare*). L'intégration à ce rapport des données générées par Checkai *et al.* (2004) sur les invertébrés du sol permet d'obtenir un troisième niveau trophique et donc de justifier l'application d'un facteur de sécurité de 10 à la place du facteur 50 utilisé par le RIVM. Par ailleurs, la toxicité du sélénium étant sous la dépendance de nombreux facteurs environnementaux, pour une espèce donnée, il semble plus favorable d'utiliser la moyenne géométrique des valeurs obtenues pour une même espèce que la valeur la plus faible.

5.5.4 Compartiment terrestre

Pour le sélénium, des études de toxicité chronique sur les oiseaux et mammifères ont été répertoriées. La $\text{NOEC}_{\text{orale}}$ la plus faible est de $3,53 \text{ mg}/\text{kg}$. Elle a été obtenue sur le petit-duc maculé (*Otus asio*, Wiemeyer et Hoffman, 1996) en utilisant la reproduction comme critère d'effet.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

En accord avec le TGD, un facteur de sécurité de 30 peut être utilisé pour dériver une $PNEC_{orale}$.

D'où : $PNEC_{orale} = 3,53 \text{ mg/kg de nourriture} / 30 = 0,118 \text{ mg/kg de nourriture sèche}$.

D'où :

$$PNEC_{orale} = 118 \text{ } \mu\text{g/kg nourriture sèche}$$

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 sélénium et ses composés, toujours dosés sous forme de sélénium (Se).

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

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

Extraction

Le sélénium peut être dosé sous 3 formes :

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

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Dosage

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du sélénium 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 « sélénium »). La différence entre les 2 méthodes se situe au niveau de l'atomisation : la flamme ne permet pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection aussi faibles qu'en atomisation électrothermique.

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

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

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

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

6.2.2 Air

Prélèvement

Les méthodes qui existent s'appliquent exclusivement au domaine de l'air des lieux de travail. Le sélénium n'est pas recherché dans le domaine de l'air à l'émission.

Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air des lieux de travail, il s'agit d'effectuer un prélèvement de particules sur un filtre, en nitrate de cellulose ou en PVC, à un débit de l'ordre du litre par minute à 4 L.min⁻¹.

Il n'existe, à ce jour, pas de méthode de référence pour la surveillance du sélénium dans le cadre de l'étude de la qualité de l'air ambiant.

Extraction

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

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Dosage

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du sélénium 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 « sélénium »).

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

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

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

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

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

6.2.3 Sols

Prélèvement

Selon l'ampleur du prélèvement, le matériel nécessaire peut être une sonde, une bêche ou une pelleteuse. Les prélèvements doivent être réalisés sur sols non détrempés et en dehors des périodes d'apports de matières fertilisantes.

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

Extraction

Le traitement préalable des sols requiert une mise en solution du sélénium 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.

SÉLÉNIUM 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 sélénium :

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

Dosage

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du sélénium 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 « sélénium »). La différence entre les 2 méthodes se situe au niveau de l'atomisation : la flamme ne permet pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection aussi faibles qu'en atomisation électrothermique.

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

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

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

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

6.2.4 Autres compartiments

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

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

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

Domaine d'application

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

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

Domaine d'application

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

Principe

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

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

Domaine d'application

La norme prescrit une méthode de dosage pour 3 éléments (dissous, particuliers ou totaux) dans les eaux brutes, potables ou résiduaires. La limite de détection pour le sélénium aux deux longueurs d'onde suivantes 196,026 et 203,985 nm est de 100 µg/L.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

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 longueurs 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 mesurée par un détecteur.

Interférents

Aucun interférent connu pour le sélénium.

D / 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 du sélénium 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 sélénium s'étend de 15 à 150 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 y est séché, pyrolysé et atomisé par augmentation de la température par palliers successifs.

Interférents

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

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

E / 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 du sélénium 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 sélénium dans des boues et des sédiments après digestion en tenant compte des interférences possibles.

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

Principe

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

Interférents

Il existe 2 types d'interférences :

- les interférences spectrales : dans le cas du sélénium, pour l'isotope 77, l'interférent principal est ArCl. Pour l'isotope 78, il s'agit de Ar₂ et pour l'isotope 82, Kr et BrH.
- 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.

F / 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 sélénium, 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.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Principe

Les particules de l'aérosol présentes dans l'air à analyser sont captées au moyen d'une tête de prélèvement associée à un dispositif de séparation et/ou de recueil de particules, par exemple un système porte-filtre et un filtre. Elles sont mises en solution par les méthodes chimiques choisies en fonction des éléments à doser, de la composition de l'échantillon et éventuellement de la nature du filtre.

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

G / 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.

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

Domaine d'application

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

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

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

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

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Principe

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

6.3.2 Autres méthodes

D'autres méthodes peuvent être utilisées ; elles sont citées, ici, pour information :

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

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

K / NIOSH 7300 - Elements by ICP (HNO₃/HClO₄)- 15 August 1990 (revised 15 august 2003).

L / NIOSH 7301 - Elements by ICP (aqua regia) – March 2003.

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

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

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	F, I, J, K, L	A	G	G
Extraction	F, I, J, K, L	B, C, D	H, M, N	O
Dosage	F, I, J, K, L	C, D, E	C, D, E, N	C, D, E, O

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

7. BIBLIOGRAPHIE

Adams W.J. (1976) The toxicity and residue dynamics of selenium in fish and aquatic invertebrates. Thesis, Michigan State University. East Lansing (Mi). 109 pages

Adbelrahman M.M. and Kincaid R.L. (1995) - Effect of selenium supplementation of cows on maternal transfer of selenium to fetal and newborn calves. *J Dairy Sci*, **78**, 625-630.

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

Ahsanullah M. and Brandt G.W. (1985) - Effect of selenite and seleniferous fly-ash leachate on growth and viability of the marine amphipod *Allorchestes compressa*. *Mar Biol. (Berlin)*, **89**, 3, 245-248.

Air Liquide (2008) - Hydrure de sélénium. Encyclopédie des gaz. <http://encyclopedia.airliquide.com>

Al-Bayati M.A., Raabe O.G. and Teague S.V. (1992) - Effect of inhaled dimethylselenide in Fisher 344 male rat. *J Toxicol Environ Health*, **37**, 4, 549-557.

Alemi M.H., Goldhamer D.A. and Nielsen D.R. (1988) - Selenate transport in steady-state, water-saturated soil column. *J En Qual*, **17**, 4, 608-613.

Al-Kunani A.S., Knight R., Haswell S.J., Thompson J.W. and Lindow S.W. (2001) - The selenium status of women with a history of recurrent miscarriage. *Br J Obstet Gynaecol*, **108**, 10, 1094-1097.

Archimbaud Y., Grillon G., Poncy J.L. and Masse R. (1992) - ⁷⁵Se transfer via placenta and milk, distribution and retention in fetal, young and adult rat. *Rad Protect Dos*, **41**, 2-4, 147-151.

Aschengrau A., Zierler S. and Cohen A. (1993) - Quality of community drinking water and the occurrence of late adverse pregnancy outcomes. *Arch Environ Health*, **48**, 105-113.

ATSDR (2003) - Toxicological profiles for selenium. 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>.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Azin F., Raie R.M. and Mahmoudi M.M. (1998) - Correlation between the levels of certain carcinogenic and anticarcinogenic trace elements and esophageal cancer in Northern Iran. *Ecotoxicol Environ Saf*, **39**, 179-184.

Baines S.B. and Fisher N.S. (2001) - Interspecific differences in the bioconcentration of selenite by phytoplankton and their ecological implications. *Mar Ecol Prog Ser*, **213**, 1-12.

Banuelos G.S. and Meek D.W. (1990) - Accumulation of selenium in plants grown on selenium-treated soil. *J Env Qual*, **19**, 4, 772-777.

Banuelos G.S. and Mayland H.F. (2000) - Adsorption and distribution of selenium in animals consuming canola grown for selenium phytoremediation. *Ecotoxicol Environ Saf*, **46**, 322-328.

Barceloux (1999) - Selenium. *Clin Toxicol*, **37**, 2, 145-172.

Barrington J.W., Lindsay P., James D., Smith S. and Roberts A. (1996) - Selenium deficiency and miscarriage: a possible link? *Br J Obstet Gynaecol*, **103**, 130-132.

Barrington J.W., Taylor M. and Bowen-Simpkins P. (1997) - Selenium and recurrent miscarriage. *J Obstet Gynaecol*, **17**, 2, 199-200.

Barrows M.E., Petrocelli S.R., Macek J.K. and Carroll J.J. (1980) - Bioconcentration and elimination of selected water pollutants by bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*). vol. In: *Dynamics, exposure and hazard assessment of toxic chemicals*, R. Hague Eds, 379-392.

Behne D. and Wolters W. (1983) - Distribution of selenium and glutathione peroxidase in the rat. *Journal of Nutrition*, **113**, 456-461.

Behne S., Kyriakopoulos A., Gessner H., Gessner H., Walzog B. and Meinhold H. (1992) - Type I iodothyronine deiodinase activity after high selenium intake, and relations between selenium and iodine metabolism in rats. *J Nutr*, **122**, 1542-1546.

Bennett W.N., Brooks A.S. and Boraas M.E. (1986) - Selenium uptake and transfer in an aquatic food chain and its effects on fathead minnow larvae. *Arch Environ Contam Toxicol*, **15**, 513-517.

Bergman K., Cekan E., Slanina P., Gabrielsson J. and Hellenäs K.E. (1990) - Effects of dietary sodium selenite supplementation on salicylate-induced embryo- and fetotoxicity in the rat. *Toxicology*, **61**, 2, 135-146.

Bertram P.E. and Brooks A.S. (1986) - Kinetics of accumulation of selenium from food and water by fathead minnows. *Water Res*, **20**, 7, 877-884.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Besser J.M., Huckins J.N., Little E.E. and La Point T.W. (1989) - Distribution and bioaccumulation of selenium in aquatic microcosms. *Environ Pollut*, **62**, 1, 1-12.

Besser J.M., Canfield T.J. and La Point T.W. (1993) - Bioaccumulation of organic and inorganic selenium in a laboratory food chain. *Environ Toxicol Chem*, **12**, 1, 57-72.

Beyers D.W. and Sodergren C. (2001) - Evaluation of interspecific sensitivity to selenium exposure: larval razorback sucker versus flannelmouth sucker. Final Report to Recovery Implementation Program. Dept. Fishery and Wildlife Biology, Colorado State Univ. Fort Collins, CO.

Bill Adams (2007) - cité par Olendorf, 2007.

Bioulac-Sage P., Dubuisson L., Bedin C., Gonzalez P., de Tinguy-Moreaud E., Garcin H. and Baladaud C. (1992) - Nodular regenerative hyperplasia in the rat induced by a selenium-enriched diet. Study of a model. *Hepatology*, **16**, 2, 418-425.

Birt D.F., Lawson T.A., Julius A.D., Ruince C.E. and Salmasi S. (1982) - Inhibition by dietary selenium of colon cancer induced in the rat by bis(2-oxopropyl)nitrosamine. *Cancer Res*, **42**, 4455-4459.

Bodek I., Lyman W.J., Reehl W.F. and Rosenblatt D.H. (1988) - Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods. vol, *In: SETAC Special Publications Series*, B. T. Walton and R. A. Conway Eds.

Boisson F., Gnassia-Barelli M. and Romero M. (1995) - Toxicity and accumulation of selenite and selenate in the unicellular marine alga *Cricosphaera elongata*. *Arch Environ Contam Toxicol*, **28**, 4, 487-493.

Bopp B.A., Sonders R.C. and Kesterson J.W. (1982) - Metabolic fate of selected selenium compounds in laboratory animals and man. *Drug Metab Rev*, **13**, 271-318.

Brasher A.M. and Ogle R.S. (1993) - Comparative toxicity of selenite and selenate to the amphipod *Hyaella azteca*. *Arch Environ Contam Toxicol*, **24**, 2, 182-186.

Bratakos M.S. and Ioannou P.V. (1991) - Selenium in human milk and dietary selenium intake by Greeks. *Sci Total Environ*, **105**, 101-107.

Brätter P., Negretti De Brätter V.E., Rösick U. and Stockausen H.B. (1991) - Selenium in the nutrition of infants: Influence of the maternal selenium status. vol, *In: Trace elements in nutrition of children- II*, R. K. Chandra Eds, 79-90.

Brätter P. and Negretti De Brätter V.E. (1996) - Influence of high dietary selenium intake on the thyroïd hormone level in human serum. *J Trace Elem Med Biol*, **10**, 163-166.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Bringmann G. and Kühn R. (1959) - The toxic effects of waste water on aquatic bacteria, algae and small crustaceans. *Gesundh.-Ing.* **80**:115-

Bringmann G. and Kühn R. (1976) - Comparative results of the harmful effects of water pollutants on bacteria (*Pseudomonas putida*) and blue algae (*Microcystis aeruginosa*). *Gas-Wasserfach, Wasser-Abwasser*, **117**, 410-414.

Bringmann G. and Kühn R. (1977) - Limiting values for the damaging action of water pollutants to bacteria (*Pseudomonas putida*) and green algae (*Scenedesmus quadricauda*) in the cell multiplication inhibition tests. *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.*, **10**, 3/4, 87-98.

Bringmann G. (1978) - Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen I. bakterienfressende Flagellaten. *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.*, **11**, 6, 210-215.

Bringmann G. and Kühn R. (1980) - Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae and protozoa in the cell multiplication inhibition test. *Water Res.*, **14**, 231-241.

Bringmann G., Kühn R. and Winter A. (1980) - Determination of biological damage from water pollutants to protozoa. III. Saprosocic Flagellates. *Z. Wasser Abwasser - Forsch.* **13**, 5, 170-173.

Brooke L.T., Call D.J., Harting S.L., Lindberg C.A., Markee T.P., McCauley D.J. and Poirier S.H. (1985) - Acute toxicity of selenium(IV) and selenium(VI) to freshwater organisms. Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin-Superior. Superior, WI.

Broyer C., Johnson C.M. and Huston R.P. (1972) - Selenium and nutrition of *Astragalus* I. Effects of selenite or selenate supply on growth and selenium content *Plant Soil*, **36**, 1/3, 635-649.

Bryson W.T., Garrett W.R., Mallin M.A., MacPherson K.A., Partin W.E. and Woock S.E. (1985a) - Roxboro steam electric plant hyco reservoir 1983. Bioassay report. Carolina Power and Light. New Hill, NC.

Bryson W.T., MacPherson K.A., Mallin M.A., Partin W.E. and Woock S.E. (1985b) - Roxboro steam electric plant hyco reservoir 1984. Bioassay report. Carolina Power and Light. New Hill, NC.

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.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Burk R.F. and Hill K.E. (2000) - Characteristics and function of selenoprotein P. vol, In: *Trace elements in man and animals*, Plenum Press Eds, New York (NY) 837-842.

Burke K.E., Burford R.G., Combs J.G.F., French I.W. and Skeffington D.R. (1992a) - The effect of topical L-selenomethionine on minimal erythema dose of ultraviolet irradiation in humans. *Photodermatol Photoimmunol Photomed*, **9**, 2, 52-57.

Burke K.E., Combs G.F., Gross E.G., Bhuyan K.C. and Abu-Libdeh H. (1992b) - The effects of topical and oral L-selenomethionine on pigmentation and skin cancer induced by ultraviolet irradiation. *Nutr Cancer*, **17**, 2, 123-137.

Callahan M.A., Ehreth D.J. and Levins P.L. (1979) Sources of toxic pollutants found in influent to sewage treatment plants. In: *8th National Conference on Municipal Sludge Management*, Silver Spring (MD), Eds, 55-61.

Carlson C.L., Adriano D.C., Sajwan K.S., Abels S.L., Thoma D.P. and Driver J.T. (1991) - Effects of selected trace metals on germinating seeds of six plant species. *Water Air Soil Pollut*, **59**, 3/4, 231-240.

Carter R.F. (1966) - Acute selenium poisoning. *Med J Aust*, **1**, 525-528.

Cavalieri R.R., Scott K.G. and Sairenji E. (1966) - Selenite [⁷⁵Se] as a tumor-localizing agent in man. *J Nucl Med*, **7**, 197-208.

CE (2003) - Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on risk assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council the placing of biocidal products on the market. Luxemburg. CR-48-96-001-EN-C, CR-48-96-002-EN-C, CR-48-96-003-EN-C, CR-48-96-004-EN-C.

Checkai R.T., Simini M., Kuperman R., Phillips C.T., Johnson D.W., Higashi R.M., Fan T.W. and Sappington K. (2004) - Benchmarks for developing ecological soil screening levels (Eco-Ssl): effects of selenium on soil invertebrates. U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center Aberdeen Proving Ground, MD 21010-5424 USA; University of California, Davis, CA 95616.2

Chen X., Mikhail S.S., Ding Y.W., Yang G., Bondoc F. and Yang C.S. (2000) - Effects of vitamin E and selenium supplementation on esophageal adenocarcinogenesis in a surgical model with rats. *Carcinogenesis*, **21**, 8, 1531-1536.

Chhabra S.K. and Rao A.R. (1994) - Translactational exposure of F1 mouse pups to selenium. *Food Chem Toxicol*, **32**, 6, 527-531.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Chiachun T., Hong C. and Haifun R. (1991) - The effects of selenium on gestation, fertility, and offspring in mice. *Biol Trace Elem Res*, **30**, 3, 227-231.

Chidambaram N. and Sastry C.A. (1991) - Toxicity and bioaccumulation of selenate in the teleost fish, *Oreochromis mossambicus* (Peters). *Indian J Environ Protect*, **11**, 496-501.

CITEPA (2007) - Émissions dans l'air en France (métropole), substances relatives à la contamination par les métaux lourds, 23-25. <http://www.citepa.org/>

Civil I.E.S. and McDonald M.J.A. (1978) - Acute selenium poisoning: case report. *NZ Med J*, **87**, 354-356.

Clark L.C., Combs G.F., Turnbull B.W., Slate E.H., Chalker D.K., Chow J., Davis L.S., Glover R.A., Graham G.F., Gross E.G., Kongrad A., Leshner J.L.J., Park H.K., Sanders B.B.J., Smith C.L. and Taylor J.R. (1996) - Effects of selenium supplementation for cancer prevention in patients with carcinoma of the skin. *JAMA*, **276**, 24, 1957-1963.

Clark L.C., Dalkin B., Krongrad A., Combs G.F. Jr, Turnbull B.W., Slate E.H., Witherington R., Herlong J.H., Janosko E., Carpenter D., Borosso C., Falk S., and Rounder J. (1999) - Decreased incidence of prostate cancer with selenium supplementation: results of a double-blind cancer prevention trial. *J Am Nutraceut Assoc*, **2**, 1, 14-18.

Cleveland L., Little E.E., Buckler D.R. and Wiedmeyer H. (1993) - Toxicity and bioaccumulation of waterborne and dietary selenium in juvenile bluegill (*Lepomis macrochirus*). *Aquat Toxicol*, **27**, 3-4, 265-280.

Clinton M.J. (1947) - Selenium fume exposure. *J Indust Hyg Toxicol*, **29**, 225-226.

Coates R.J., Weiss N.S., Daling J.R., Morris J.S. and Labbe R.F. (1988) - Serum levels of selenium and retinol and the subsequent risk of cancer. *Am J Epidemiol*, **128**, 515-523.

Coyle J.J., Buckler D.R., Ingersoll C.G., Fairchild J.F. and May T.W. (1993) - Effect of dietary selenium on the reproductive success of bluegills (*Lepomis macrochirus*). *Environ Toxicol Chem*, **12**, 3, 551-565.

Cukierski M.J., Willhite C.C., Lasley B.L., Hendric T.A., Book S.A., Cox D.N. and Hendrickx A.G. (1989) - 30-day oral toxicity study of L-selenomethionine in female long-tailed macaques (*Macaca Fascicularis*). *Fundam Appl Toxicol*, **13**, 1, 26-39.

Cummins L.M. and Kimura E.T. (1971) - Safety evaluation of selenium sulfide antidandruff shampoos. *Toxicol Appl Pharmacol*, **20**, 89-96.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

De Shields B. and Walsh K. (2007) - Topock compressor station - Ecological exposure parameters, bioaccumulation factors, and toxicity reference values. ARCADIS U.S. Inc. California.19

Dobbs M.G., Cherry D.S. and Cairns J. Jr (1996) - Toxicity and bioaccumulation of selenium to a three-trophic level food chain. *Environ Toxicol Chem*, **15**, 3, 340-347.

Duboudin C., Ciffroy P. and Magaud H. (2003) - Species Sensitivity Weighted Distribution Software User's Guide. Version 1.0. Décembre 2003. EDF, INERIS.

Ducros V., Laporte F., Belin N., David A. and Favier A. (2000) - Selenium determination in human plasma lipoprotein fractions by mass spectrometry analysis. *J Inorg Biochem*, **81**, 105-109.

Dudley H.C. and Miller J.W. (1941) - Toxicology of selenium. VI. Effects of subacute exposure to hydrogen selenide. *J Indust Hyg Toxicol*, **23**, 470-477.

Duffield-Lillico A.J., Reid M.E., Turnbull B.W., Combs G.F.J., Slate E.H. and Fischbach L.A. (2002) - Baseline characteristics and the effect of selenium supplementation on cancer in a randomized clinical trial: a summary report of the Nutritional Prevention of Cancer Trial. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, **11**, 7, 630-639.

ECB (2008) - European Chemical Bureau. <http://ecb.jrc.it/>

Eder K., Kralik A. and Kirchgebner M. (1995) - Influence of deficient to subtoxic selenium intake on metabolism of thyroid hormones. *Z Ernährungswiss*, **34**, 277-283.

Efroymson R.A., Will M.E., Suter II G.W. and Wooten A.C. (1997) - Toxicological benchmarks for screening contaminants of potential concern for effects on terrestrial plants: 1997 Revision. U.S. Department of Energy - Office of Environmental Management.123

Eisenmann C.J. and Miller R.K. (1995) - The effect of selenium compounds (selenite, selenate ebselen) on the production of thromboxane and prostacyclin by the human term placenta *in vitro*. *Toxicol Appl Pharmacol*, **135**, 18-24.

El-Zarkouny S.A., Ayoub M.A., Ishak M.H.G., El-Nouty F.D., Hassan G.A., El-Ezz Z.R.A. and Samem M.H. (1999) - Effects of carbosulfan pesticide and selenium on some semen characteristics and serum testosterone in male rabbits. *Int J Environ Health Res*, **9**, 117-124.

Eustice D.C., Kull F.J. and Shrift A. (1981) - Selenium toxicity: aminoacylation and peptide bond formation with selenomethionine. *Plant Physiol*, **67**, 5, 1054-1058.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Fairbrother A. and Fowles J. (1990) - Subchronic effects of sodium selenite and selenomethionine on several immune-functions in mallards. *Arch Environ Contam Toxicol*, **19**, 836-844.

Fan T.W., Teh S.J., Hinton D.E. and Higashi R.M. (2002) - Selenium biotransformations into proteinaceous forms by foodweb organisms of selenium-laden drainage waters in California. *Aquat Toxicol*, **57**, 1-2, 65-84.

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.

Ferm V.H., Hanlon D.P., Willhite C.C., Choy W.N. and Book S.A. (1990) - Embryotoxicity and dose response relationships of selenium in hamsters. *Reprod Toxicol*, **4**, 3, 183-190.

Finley J.W. (1998) - The absorption and tissue distribution of selenium from high-selenium broccoli are different from selenium from sodium selenite, sodium selenate, and selenomethionine as determined in selenium-deficient rats. *J Agric Food Chem*, **46**, 3702-3707.

Finley J.W., Davis C.D. and Feng Y. (2000) - Selenium from high selenium broccoli rats from colon cancer. *J Nutr*, **130**, 2384-2389.

Fishbein L. (1991) - Selenium. vol, *In: Metals and their compounds in the environment*, E. Merian Ed, Weinheim (VCH), 1153-1190.

Fitzhugh O.G., Nelson A.A. and Bliss C. (1944) - The chronic oral toxicity of selenium. *J Pharmacol Exp Ther*, **80**, 289-299.

Fournier E. (2005) - Bioaccumulation du sélénium et effets biologiques induits chez le bivalve filtreur *Corbicula fluminea*. Prise en compte de l'activité ventilatoire, de la spéciation du sélénium et de la voie de contamination. Thèse, *Université de Bordeaux 1*.

Fowler S.W. and Benayoun G. (1976) - Accumulation and distribution of selenium in mussel and shrimp tissues. *Bull Environ Contam Toxicol*, **16**, 3, 339-346.

Furchner J.E., London J.E. and Wilson J.S. (1975) - Comparative metabolism of radionuclides in mammals. IX. Retention of ⁷⁵Se in the mouse, rat, monkey and dog. *Health Phys*, **29**, 641-648.

Galgan V. and Frank A. (1995) - Survey of bioavailable selenium in Sweden with the moose (*Alces alces L.*) as monitoring animal. *Sci. Total Environ* **172**, 37-45.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

- Garcia-Hernandez J., Glenn E.P., Artiola J. and Baumgartner D.J. (2000) - Bioaccumulation of selenium (Se) in the Cienega de Santa Clara Wetland, Sonora, Mexico. *Ecotoxicol Environ Saf*, **46**, 3, 298-304.
- Gasmi A., Garnier R., Galliot-Guiley M., Gaudillat C., Quartenoud B., Buisine A. and Djebbar D. (1997) - Acute selenium poisoning. *Vet Hum Toxicol*, **39**, 5, 304-308.
- Gillespie R.B. and Baumann P.C. (1986) - Effects of high tissue concentrations of selenium on reproduction by bluegills (*Lepomis macrochirus*). *Trans Amer Fish Soc*, **115**, 2, 208-213.
- Gissel-Nielsen G. and Gissel-Nielsen M. (1978) - Sensitivity of trout to chronic and acute exposure to selenium. *Agric Environ*, **4**, 85-91.
- GLEC (1999) - Toxicity testing and chemical analysis of selenium from acute toxicity tests. U.S. Environmental Protection Agency. Montreal, page 40.
- Glover J.R. (1970) - Selenium and its industrial toxicology. *Indust Med*, **39**, 1, 50-53.
- Goettl J.P., Davies P.H. and Sinley J.R. (1976) - Laboratory studies. Water pollution studies. Colorado Fish Res Rev 1972-1975. Boulder, CO, USA: Colorado Div.of Wildl.68-75
- Griffiths N.M., Stewart R.D.H. and Robinson M.F. (1976) - The metabolism of [⁷⁵Se]selenomethionine in four women. *Br J Nutr*, **35**, 373-382.
- Guide de la Chimie (2006) - Sélénium et composés, p 666. Rhodia Ed.
- Guo X. and Wu L. (1998) - Distribution of free seleno-amino acids in plant tissue of *Melilotus indica* L. grown in selenium-laden soils. *Ecotoxicol Environ Saf*, **39**, 3, 207-214.
- Güvenc M., Güvenc H., Karatas F., Aygun A.D. and Bektas S.. (2002) - Low levels of selenium in miscarriage. *J Trace Elem Exp Med*, **15**, 97-101.
- Hall R.H., Laskin S., P F., Maynard E.A. and Hodge H.C. (1951) - Preliminary observations on toxicity of elemental selenium. *AMA, Arch Ind Hyg Assoc* **4**, 458-464.
- Halter M.T., Adams W.J. and Johnson H.E. (1980) - Selenium toxicity to *Daphnia magna*, *Hyalella azteca* and the fathead minnow in hard water. *Ecotoxicol Environ Saf*, **24**, 1, 102-107.
- Halverson A.W., Palmer I.S. and Guss P.L. (1966) - Toxicity of selenium to post-weaning rats. *Toxicol Appl Pharmacol*, **9**, 477-484.
- Hamilton A. and Hardly H.L. (1949) Selenium in industrial toxicology. vol, *In*: I. Hoerber Eds, 188-192.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Hamilton S.J., Buhl K.J. and Faerber N.L. (1990) - Toxicity of organic selenium in the diet to chinook salmon. *Environ Toxicol Chem*, **9**, 3, 347-358.

Hamilton S.J., Buhl K.J., Bullard F.A. and Little E.E. (2000) - Chronic toxicity and hazard assessment of an inorganic mixture simulating irrigation drainwater to razorback sucker and bonytail. *Environ Toxicol Chem*, **15**, 48-64.

Hardy R.W. (2002) - Effects of dietary selenium on cutthroat trout (*Oncorhynchus clarki*) growth and reproductive performance. Report to Montgomery Watson Harza. Bellevue, WA.

Harr J.R., Bone J.F., Tinsley I.J., Weswig P.H. and Yamamoto R.S. (1967) - Selenium toxicity in rats. Oregon State University. *International Symposium on Selenium in Biomedicine*.

Hasegawa T., Taniguchi S., Mihara M., Nakamuro K. and Sayato Y. (1994) - Toxicity and chemical form of selenium in the liver of mice orally administered selenocystine for 90 days. *Arch Toxicol*, **68**, 91-95.

Hawkes W.C., Willhite C.C., Omaye S.T., Cox D.N., Choy W.N. and Tarantal A.F. (1994) - Selenium kinetics, placenta transfer, and neonatal exposure in cynomolgus macaques (*Macaca fascicularis*). *Teratology*, **50**, 148-159.

Hawkes W.C. and Turek P. (2001) - Effect of dietary selenium on sperm motility in healthy men. *J Androl*, **22**, 5, 764-772.

Heinrich M.J. and Kelsey F.E. (1955) - Studies on selenium metabolism: the distribution of selenium in the tissues of the mouse. *J Pharmacol Exp Ther*, **114**, 28-32.

Heinz G.H., Hoffman D.J., Krynitsky A.J. and Weller D.M.G. (1987) - Reproduction in mallards fed selenium. *Environ Toxicol Chem*, **6**, 6, 423-433.

Heinz G.H., Hoffman D.J. and Gold L.G. (1989) - Impaired reproduction of mallards fed an organic form of selenium. *J Wild Manage*, **53**, 2, 418-428.

Heinz G.H. and Fitzgerald M.A. (1993) - Overwinter survival of mallards fed selenium. *Arch Environ Contam Toxicol*, **25**, 1, 90-94.

Hermanutz R.O., Allen K.N. and Roush T.H. (1992) - Effects of elevated selenium concentrations on bluegills (*Lepomis macrochirus*) in outdoor experimental streams. *Environ Toxicol Chem*, **11**, 2, 217-224.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Hermanutz R.O., Allen K.N., Detenbeck N.E. and Stephan C.E. (1996) - Exposure to bluegill (*Lepomis macrochirus*) to selenium in outdoor experimental streams. U.S. EPA Report. Mid-Continent Ecology Division. Duluth, MN.

<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/2004/December/Day-17/w27665.htm>

Hicks B.D., Hilton J.W. and Ferguson H.W. (1984) - Influence of dietary selenium on the occurrence of nephrocalcinosis in the rainbow trout *Salmo gairneri* (Richardson). *J Fish Dis*, **7**, 5, 379-389.

Hill K.E. and Burk R.F. (1989) Glutathione metabolism as affected by selenium deficiency In Wendel Ed, Selenium biology medicine. Springer-Verlag. p 97-100.

Hilton J.W. and Hodson P.V. (1983) - Effect of increased dietary carbohydrate on selenium metabolism and toxicity in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *J Nutr*, **113**, 6, 1241-1248.

Hilton J.W., Hodson P.V. and Slinger S.J. (1980) - The requirement and toxicity of selenium in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *J Nutr*, **110**, 12, 2527-2535.

Hodson P.V., Spry D.J. and Blunt B.R. (1980) - Effects on rainbow trout (*Salmo gairdneri*) of a chronic exposure to waterborne selenium. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **37**, 233-240.

Hodson P.V. and Hilton J.W. (1983) - The nutritional requirements and toxicity to fish of dietary and waterborne selenium. *Ecol Bull*, **35**, 335-340.

Holm J. (2002) - Sublethal effects of selenium on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *Department of Zoology, University of Manitoba*.

Holm J., Palace V.P., Wautier K., Evans R.E., Baron C.L., Podemski C., Siwik P. and Sterling G. (2003) - An assessment of the development and survival of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and brook trout (*Salvelinus fontinalis*) exposed to elevated selenium in an area of active coal mining. 26th Annual Larval Fish Conference. Bergen, Norway.

Holmgren A. and Kumar S. (1989) Reactions of the thioredoxin system with selenium In Wendel Ed, Selenium biology medicine. Springer-Verlag, 47-51.

Holness D.L., Taraschuk I.G. and Nethercott J.R. (1989) - Health status of copper refinery workers with specific reference to selenium exposure. *Arch Environ Health*, **44**, 5, 291-297.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Hotz C.S., Fitzpatrick D.W., Tirck K.D. and L'Abbé M.R. (1997) - Dietary iodine and selenium interact to affect thyroid hormone metabolism of rats. *J Nutr*, **127**, 1214-1218.

HSDB (2005) - selenium and compounds. Hazardous Substances Data Bank. toxnet. www.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB

Hsieh C.Y., Tsai M.H., Ryan D.K. and Pancorbo O.C. (2004) - Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fisheri* in the Microtox® chronic toxicity test. *Sci Total Environ*, **320**, 1, 37-50.

Hunn J.B., Hamilton S.J. and Buckler D.R. (1987) - Toxicity of sodium selenite to rainbow trout fry. *Water Res*, **21**, 2, 233-238.

Hyne R.V., Hogan A.C., Pablo F. and Roach A.C. (2002) - Toxicity of Selenomethionine and Seleno-contaminated sediment to the amphipod *Corophium* sp. *Ecotoxicol Environ Saf*, **52**, 1, 30-37.

IARC (1975) - Selenium and selenium compound. vol, *In: IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans*, Lyon (France), 245-260.

INERIS (2006) - Inventaire exceptionnel 2005. État des lieux de la contamination des milieux aquatiques par les substances dangereuses. Rapport : INERIS - DRC - 06 - 66026 - CHEN - BLe - 06.0087. http://rsde.ineris.fr/liste_subs_quantifiees.php

Ingersoll C.G., Dwyer J.F. and May T.W. (1990) - Toxicity of inorganic and organic selenium to *Daphnia magna* (Cladocera) and *Chironomus riparius* (Diptera). *Environ Toxicol Chem*, **9**, 9, 1171-1181.

INRA (2008) - Information sur les éléments traces dans les sols en France, état du 9 janvier 2008. Institut National de la Recherche Agronomique. <http://etm.orleans.inra.fr/webetmidf.html>

INRS (2002) - Sélénium et composés. Fiche toxicologique n°150. Institut National de Recherche et de Sécurité. <http://www.inrs.fr>

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

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

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Ip C. (1981) - Prophylaxis of mammary neoplasia by selenium supplementation in the initiation and promotion phases of chemical carcinogenesis. *Cancer Res*, **41**, 4386-4390.

Ip C. (1983) - Selenium-mediated inhibition of mammary carcinogenesis. *Biol Trace Elem Res*, **5**, 317-330.

Ip C. and Lisk D.J. (1995) - Efficacy of cancer prevention by high-selenium garlic is primary dependent on the action of selenium. *Carcinogenesis*, **16**, 11, 2649-2652.

Ip C., Lisk D.J. and Thompson H.J. (1996) - Selenium-enriched garlic inhibits the early stage but not the late stage of mammary carcinogenesis. *Carcinogenesis*, **17**, 9, 1979-1982.

Ip C., Lisk D.J., Ganther H. and Thompson H.J. (1997) - Triphenylselenonium a,d diphenylselenide in cancer chemoprevention: comparative studies of anticarcinogenic efficacy, tissue selenium levels and excretion profile. *Anticancer Res*, **17**, 3195-3200.

Ip C., Lisk D.J. and Ganther H. (1998) - Activities of structurally-related lipophilic selenium compounds as cancer chemopreventive agents. *Anticancer Res*, **18**, 4019-4026.

Ip C., Biringer M., Block E., Kotrebai M., Tyson J.F., Uden P.C. and Lisk D.J. (2000a) - Chemical speciation influences comparative activity of selenium-enriched garlic and yeast in mammary cancer prevention. *J Agric Food Chem*, **48**, 2062-2070.

Ip C., Thompson H.J., Zhu Z., and Ganther H.E. (2000b) - *In vitro* and *in vivo* studies of methylselenic acid: evidence that a monomethylated selenium metabolite is critical for cancer chemoprevention. *Cancer Res*, **60**, 2882-2886.

IUCLID (2000) - Dataset selenium. European Commission - European Chemicals Bureau. <http://ecb.jrc.it/esis/index.php?PGM=ein>

Jacobs M.M., Jansson B. and Griffin A.C. (1977a) - Inhibitory effects of selenium on 1,2-dimethylhydrazine and methylazoxymethanol acetate induction of colon tumors. *Cancer Lett*, **2**, 133-138.

Jacobs M.M., Matney T.S. and Griffin A.C. (1977b) - Inhibitory effects of selenium on the mutagenicity of 2-acetyl aminofluorence (AAF) and AAF derivatives. *Cancer Lett*, **2**, 319-322.

Jacobs M.M. and Griffin A.C. (1979) - Effects of selenium on chemical carcinogenesis, comparative effects of antioxidants. *Biol Trace Elem Res*, **1**, 1-13.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Jacobs M.M., Forst C.F. and Beams F.A. (1981) - Biochemical and clinical effects of selenium on dimethylhydrazine-induced colon cancer in rats. *Cancer Res*, **41**, 4458-4465.

Jacobs M.M. (1983) - Selenium inhibition of 1,2-dimethylhydrazine-induced colon carcinogenesis. *Cancer Res*, **43**, 1946-1949.

Jaffé W.G. and Velez B.F. (1973) - Selenium intake and congenital malformations in humans. *Arch Latinoam Nutr*, **23**, 514-516.

Jandial V., Handerson P. and MacGillivray I. (1976) - Placental transfer of radioactive selenomethionine in late pregnancy. *Eur J Obstet Gynecol Reprod Biol*, **6**, 295-300.

Jenner H.A. and Janssen-Mommen J.P.M. (1993) - Duckweed *Lemna minor* as a tool for testing toxicity of coal residues and polluted sediments. *Arch Environ Contam Toxicol*, **25**, 1, 3-11.

Jereb M., Falk R., Jereb B. and Lindhe C. (1975) - Radiation dose to the human body from intravenously administered ⁷⁵Se-sodium selenite. *J Nucl Med*, **16**, 846-850.

Jiang C., Jiang W., Ip C., Ganther H. and Lu J. (1999) - Selenium-induced inhibition of angiogenesis in mammary cancer at chemopreventive levels of intake. *Mol Carcinog*, **26**, 213-225.

JOCE (1998) - Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. *J Off Com Europ*.

JOCE (1999) - Directive 1999/30/CE du conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeur limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote, les particules de plomb dans l'air ambiant. *J Off Com Europ*.

JOCE (2000) - Directive 2000/69/CE du parlement européen et du conseil du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant. *J Off Com Europ*.

JOCE (2001) - Commission Directive 2001/59/EC, 28th time Council directive 67/548EEC. *Off J Europ Com*.

JOCE (2002) - Directive 2002/3/CE du parlement européen et du conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant. *J Off Com Europ*.

JOCE (2005) - Directive 2004/107/CE du parlement européen et du conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le nickel et les hydrocarbures polycycliques aromatiques dans l'air ambiant. *J Off Com Europ*.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Johnston P.A. (1987) - Acute toxicity of inorganic selenium to *Daphnia Aquat Toxicol*, **10**, 5-6, 335-352.

JORF (2001) - Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. *J Off Rép Fr.*

JORF (2002) - Décret n°2002-213 du 15 février 2002 portant transposition de la directive 1999/30/CE du conseil du 22 avril 1999 et 2000/69/CE du parlement européen et du conseil du 16 novembre 2000 et modifiant le décret n°98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de la qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. *J Off Rép Fr.*

JORF (2003) - Décret n°2003-1085 du 12 novembre 2003 portant transposition de la directive 2002/3/CE du conseil du 12 février 2002 et modifiant le décret n°98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de la qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. *J Off Rép Fr.*

Juste C. (1995) - Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaire des stations d'épuration, ADEME, INRA, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, p 209.

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

Kalivas J. (1993) - Lack of serum selenium rise after overnight application of selenium sulfide. *Arch Dermatol*, **129**, 646-648.

Kaur R. and Parshad V.R. (1994) - Effects of dietary selenium on differentiation, morphology and functions of spermatozoa of the house rat, *Rattus rattus L. Mutat Res*, **309**, 29-35.

Kennedy C.J., McDonald L.E., Loveridge R. and Strosher M.M. (2000) - The effect of bioaccumulated selenium on mortalities and deformities in the eggs, larvae, and fry of a wild population of cutthroat trout (*Oncorhynchus clarki lewisi*). *Arch Environ Contam Toxicol*, **39**, 1, 46-52.

Kiffney P. and Knight A.W. (1990) - The toxicity and bioaccumulation of selenate, selenite and seleno-DL-methionine in the cyanobacterium *Anabaena flos-aquae*. *Arch Environ Contam Toxicol*, **19**, 4, 488-494.

Kimball G. (1978) - The effects of lesser known metals and one organic to fathead minnows (*Pimephales promelas*) and *Daphnia magna*. University of Minnesota, Department of Entomology, Fisheries and Wildlife. Minneapolis, MN.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Kirk Othmer (2004) - Encyclopedia of Chemical Technology. Selenium and Selenium Compounds. I. J Wiley & Sons. New York. 22, 73-105.

Kolodzieczyk L., Put A. and Grzela P. (2000) - Liver morphology and histochemistry in rats resulting from ingestion of sodium selenite and sodium fluoride. *Fluoride* 33, 1, 6-16.

Kumar K.S.D., Kumar Shiva Prakash A., Swamy K.Jagadeesan V. and Jyothy A. (2002) - Role of red blood cell selenium in recurrent pregnancy loss. *J Obstet Gynaecol*, 22, 2, 181-183.

Lee M., Dong A. and Yano J. (1969) - Metabolism of ⁷⁵Se-selenite by human whole blood *in vitro*. *Can J Biochem*, 47, 791-797.

Lemly A.D. (1982) - Response of juvenile centrarchids to sublethal concentrations of waterborne selenium. I. Uptake, tissue distribution, and retention. *Aquat Toxicol*, 2, 235-252.

Lemly A.D. (1985) - Toxicology of selenium in a freshwater reservoir: Implications for environmental hazard evaluation and safety. *Ecotoxicol Environ Safety*: , 10, 3, 314-338.

Lemly A. (1993a) - Metabolic stress during winter increases the toxicity of selenium to fish. *Aquat Toxicol*, 27, 1-2, 133-158.

Lemly A. (1993b) - Teratogenic effects of selenium in natural populations of freshwater fish. *Ecotoxicol Environ Saf*, 26, 2, 181-204.

Lemly A.D. (2002) - Selenium assessment in aquatic ecosystems: A guide for hazard evaluation and water quality Series on environmental management. Springer, p 176.

Lide D.R. (2007-2008) - Handbook of chemistry and physics. CRC. Press. 85th Ed.

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

Lobinski R., Edmonds J.S., Suzuki K.T. and Uden P.C. (2000) - Species-selective determination of selenium compounds in biological materials. *Pure Appl Chem*, 72, 3, 447-461.

Longnecker M.P., Taylor P.R., Levander O.A., Howe M., Veillon C., McAdam P.A., Patterson K.Y., Holden J.M., Stampfer M.J. and Morris J.S. (1991) - Selenium in diet, blood, and toenails in relation to human health in a seleniferous area. *Am J Clin Nutr*, 53, 5, 1288-1294.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Ma J., Stampfer M.J., Morris J.S. and Willett W.C. (1995) - Toenail selenium level and lung cancer among men and women in a high seleniferous region of the USA. *Am J Epidemiol*, **141**, 10, S68.

Mahan D.C. and Kim Y.Y. (1996) - Effect of inorganic or organic selenium at two dietary levels on reproductive performance and tissue selenium concentrations in first-parity gilts and their progeny. *J Anim Sci*, **74**, 2711-2718.

Maier K.J., Foe C.G. and Knight A.W. (1993) - Comparative toxicity of selenate, selenite, seleno-dl-methionine and seleno-dl-cystine to *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem*, **12**, 4, 755-763.

Mason R.P., Laporte J.M. and Andres S. (2000) - Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish. *Arch Environ Contam Toxicol*, **38**, 3, 283-297.

Masscheleyn P.H., Delaune D. and Patrick Jr. W.H. (1991) - Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox potential and pH. *J Environ Qual*, **20**, 3, 522-527.

McConnell K.P. and Portman O.W. (1952) - Excrétion of dimethylselenide by the rat. *J Biol Chem*, **195**, 277-282.

Medina D. and Sheperd F. (1981) - Selenium-mediated inhibition of 7,12-dimethylbenz[a]anthracene-induced mouse mammary tumorigenesis. *Carcinogenesis*, **2**, 451-455.

Medinsky M.A., Cuddihy R.G., Griffith W.C. and McClellan R.O. (1981a) - A stimulation model describing the metabolism of inhaled and ingested selenium compounds. *Toxicol Appl Pharmacol*, **59**, 54-63.

Medinsky M.A., Cuddihy R.G. and McClellan R.O. (1981) - Systemic absorption of selenious acid and elemental aerosol in rats. *J Toxicol Environ Health*, **8**, 917-928.

Menkes M., Comstock G., Vuilleumier J., Helsing K.J., Rider A.A. and Brookmeyer R. (1986) - Serum beta-carotene, vitamins A and E, selenium and the risk of lung cancer. *N Engl J Med*, **315**, 1250-1254.

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

Michalke B. and Schramel P. (1998) - Selenium speciation in human milk with special respect to quality control. *Biol Trace Elem Res*, **59**, 45-56.

Morlon H., Fortin C., Floriani M., Adam C., Garnier-Laplace J. and Boudou A. (2005) - Toxicity of selenite in the unicellular green alga *Chlamydomonas reinhardtii*:

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Comparison between effects at the population and sub-cellular level. *Aquat Toxicol*, **73**, 1, 65-78.

Moser-Veillon P.B., Mangels A.R., Patterson K.Y. and Veillon C. (1992) - Utilization of two different chemical forms of selenium during lactation using stable isotope tracers: an example of speciation in nutrition. *Analyst*, **117**, 3, 559-562.

Moyad M.A. (2002) - Selenium and vitamin E supplements for prostate cancer: evidence or embellishment? *Urology*, **59**, 9-19.

Nagpal N.K. and Howell K. (2001) - Water quality guidelines for selenium, British Columbia. Technical document. Minister of water, land and Air protection.
<http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/selenium/selenium.html#toc>

Neal R.H., Sposito G., Holtzclaw K.M. and Traina S.J. (1987) - Selenite adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects. *Soil Sci So. Am J*, **51**, 1161-1165.

Neal R.H. (1995) Selenium. vol, *In: Heavy metals in soils*, B. J. Alloway Eds, pp. 260-283.

Nelson A.A., Fitzhugh O.G. and Calvery H.O. (1943) - Liver tumors following cirrhosis caused by selenium in rats. *Cancer Res*, **3**, 230-236.

Nelson D.A., Miller J.E. and Calabrese A. (1988) - Effect of heavy metals on bay scallops, surf clams, and blue mussels in acute and long-term exposures. *Arch Environ Contam Toxicol*, **17**, 5, 595-600.

Nobunaga T., Satoh H. and Suzuki T. (1979) - Effects of sodium selenite on methylmercury embryotoxicity and teratogenicity in mice. *Toxicol Appl Pharmacol*, **47**, 79-88.

NTP (1980c) - Bioassay of selenium sulfide (gavage) for possible carcinogenicity. National Toxicology Program, National Institute of Health. Bethesda, MD. NCI Technical Report Series, N°194, NTP N°80-17.

NTP (1994) - NTP technical report on toxicity studies of sodium selenate and sodium selenite administered in drinking water to F344/N rats and B6C3F1 mice. National Toxicology Program, Toxicity Report Series Number 38. Bethesda, MD. NIH Publication 94-3387.

NTP (1996) - Sodium selenate: short term reproductive and developmental toxicity study when administered to Sprague-Dawley rats in the drinking water. Research Triangle Park, NC: National Toxicology Program, Department of Health and Human Services. NTIS PB 96 190 616.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

OEHHA (1999b) - Appendix D3 - Chronic RELs and toxicity summaries using the previous version of the hot spots risk assessment guidelines. Office of Environmental Health Hazard Assessment
http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/2008/AppendixD3_final.pdf#page=19.

OEHHA (2001) - REL Selenium and Selenium Compound. Office of Environmental Health Hazard Assessment.
http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/pdf/selenium.pdf.

Ogle R.S. and Knight A.W. (1989) - Effects of elevated foodborne selenium on growth and reproduction of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Arch Environ Contam Toxicol*, **18**, 6, 795-803.

Ohlendorf H.M., Hoffman D.J., Saiki M.K. and Aldrich T.W. (1986a) - Embryonic mortality and abnormalities of aquatic birds: Apparent impacts of selenium from irrigation drainwater. *Sci Total Environ*, **52**, 1/2, 49-63.

Ohlendorf H.M., Hothem R.L., Bunck C.M., Aldrich T.W. and Moore J.F. (1986b) - Relationships between selenium concentrations and avian reproduction. *Trans North Am Wildl Nat Res Conf*, **53**, 330-343.

Ohlendorf H.M., Kilness A.W., Simmons J.L., Stroud R.K., Hoffman D.J. and Moore J.F. (1988) - Selenium toxicosis in wild aquatic birds. *J Toxicol Environ Health*, **24**, 1, 67-92.

Ohlendorf H.M. (1989) - Bioaccumulation and effects of selenium in wildlife. In L.W. Jacobs edition. 133-177.

Ohlendorf H.M. (2003) - Ecotoxicology of selenium. vol, *In: Handbook of Ecotoxicology, Second Edition*, D. J. Hoffman, B. A. Rattner, G. A. J. Burton and J. J. Cairns Eds.

Ohlendorf H.M. (2007) - Threshold values for selenium in great salt lake: selections by the Science Panel. Report : 34341055:QC, page 8.
http://209.85.129.104/search?q=cache:tMYD5RXHn2UJ:www.deq.utah.gov/About_DEQ/docs/Tech%2520Memo_Thresholds_Final.pdf+Ohlendorf+,+2007,Threshold+values+for+selenium+in+great+salt+lake:+selections+by+the+science+panel.+Great+salt+lake+science+panel+341055.PP.QC&hl=fr&ct=clnk&cd=2&gl=fr

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. Volume 1: recommendations. Geneva.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

OMS IPCS (1987) - Environmental health criteria 58: selenium. World Health Organisation, International Program on Chemical Safety (IPCS). Geneva. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.1-143

Overvad K., Thorling E. and Bjerring P.E.P. (1985) - Selenium inhibits UV light-induced skin carcinogenesis in hairless mice. *Cancer Lett*, **27**, 163-170.

Owsley J.A. and McCauley D.E. (1986) - Effects of extended sublethal exposure to sodium selenite on *Ceriodaphnia affinis*. *Bull Environ Contam Toxicol*, **36**, 1, 876-880.

Patterson B.H., Levander O.A., Helzlsouer K., McAdam P.A., Lewis S.A., Taylor P.R., Veillon C. and Zech L.A. (1989) - Human selenite metabolism: A kinetic model. *Am J Physiol* 257(3Pt2):, R556-567.

Panter K.E., Hartley N.J. and James L.F. (1996) - Comparative toxicity of selenium from seleno-DL-methionine, sodium selenate and *Astragalus bisulcatus* in pigs." *Fund Appl Toxicol*, **32**: 217-223.

Peterson J. and Nebeker A.V. (1992) - Estimation of waterborne selenium concentrations that are toxicity thresholds for wildlife. *Arch Environ Contam Toxicol*, **23**, 2, 154-162.

Poulsen H.D., Danielsen V., Nielsen T.K. and Wolstrup C. (1989) - Excessive dietary selenium to primiparous sows and their offspring. I. Influence on reproduction and growth. *Acta Vet Scan*, **30**, 4, 371-378.

Ratnasinghe D., Tangrea J.A., Forman M.R., Hartman T., Gunther E.W., Qiao Y.L., Yao S.X., Barrett M.J., Griffen C.A., Erozan Y., Tockman M.S. and Taylor P.R. (2000) - Serum tocopherols, selenium and lung cancer risk among tin miners in China. *Cancer Causes Control*, **11**, 129-135.

Reading J.T. and Buikema J.A.L. (1983) - Chronic effects of selenite-selenium on *Daphnia pulex*. *Arch Environ Contam Toxicol*, **12**, 4, 399-404.

Reash R.J., Lohner T.W., Wood K.V. and Willet V.E. (1999) - Ecotoxicological assessment of bluegill sunfish inhabiting a selenium-enriched fly ash stream. vol Eighth Volume, In: *Environmental Toxicology and Risk Assessment: Standardization of Biomarkers for Endocrine Disruption and Environmental Assessment*, D. S. Henshel, M. C. Black and M. C. Harris Eds.

Reid M.E., Duffield-Lillico A.J., Garland L., Turnbull B.W., Clark L.C. and Marshall J.R. (2002) - Selenium supplementation and lung cancer incidence: an update of the nutritional prevention of cancer trial. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, **11**, 11, 1285-1291.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

- RETORTE (2007) - Sélénium. <http://www.retorte.de/français/selen.htm>
- Riedel F., Ferrier D. and Sanders J. (1991) - Uptake of selenium by freshwater phytoplankton. *Water Air Soil Pollut*, **57-58**, 1, 23-30.
- Robertson D.S.F. (1970) - Selenium, a possible teratogen? *Lancet*, **1**, 518-519.
- Robinson M.F., Thomson C.D., Jenkinson C.P., Luzhen G.R. and Whanger P.D. (1997) - Long-term supplementation with selenate and selenomethionine: urinary excretion by New Zealand women. *Br J Nutr*, **77**, 551-563.
- Rodriguez Rodriguez E.M., Alaejos M.S. and Romero C.D. (1999) - Chemometric studies of several minerals in milk. *J Agric Food Chem*, **47**, 1520-1524.
- Rosenfeld I. and Beath O.A. (1954) - Effect of selenium on reproduction in rats. *Proc Soc Exp Biol Med*, **87**, 295-297.
- Rudolph N. and Wong S.L. (1978) - Selenium and glutathione peroxidase in maternal and cord plasma and red cells. *Pediat Res*, **12**, 789-792.
- Saiki M.K., Jennings M.R. and Brumbaugh W.G. (1993) - Boron, molybdenum, and selenium in aquatic food chains from the lower San Joaquin River and its tributaries, California. *Arch Environ Contam Toxicol*, **24**, 307-319.
- Saiki M.K. and Ogle R.S. (1995) - Evidence of impaired reproduction by western mosquitofish inhabiting seleniferous agricultural drainwater. *Trans Amer Fish Soc*, **124**, 4, 578-587.
- Sample B.E., Opresko D.M. and Suter II G.W. (1996) - Toxicological benchmarks for wildlife: 1996 revision. Risk Assessment Program, Health Sciences Research Division. Oak Ridge, Tennessee 37831.217.
- Santé Canada (1986) - Le sélénium, mise à jour décembre 1992. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/selenium/index_f.html#selenium
- Sayato Y., Hasegawa T., Taniguchi S., Maeda H., Ozaki K., Norama I. and Nakamuro K. (1993) - Acute and subacute oral toxicity of selenocystine in mice. *Jap J Toxicol Environ Health*, **39**, 4, 289-296.
- Schaller K.H. and Schiele (1989) - Selenium. vol, In: *Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals*, L. Alessio, A. Berlin, M. Boni and R. Roi Eds.
- Schrauzer G., White D. and Schneider C. (1976) - Inhibition of the genesis of spontaneous mammary tumors in C3H mice: effects of selenium and of selenium -

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

antagonistic elements and their possible role in human breast cancer. *Bioinorg Chem*, **6**, 265-270.

Schrauzer G.N. (2000) - Selenomethionine: a review of its nutritional significance, metabolism and toxicity. *J Nutr*, **130**, 7, 1653-1656.

Schroeder H.A. and Mitchener M. (1971a) - Selenium and tellurium in rats: Effects on growth, survival and tumors. *J Nutr*, **101**, 1531-1540.

Schroeder H.A. and Mitchener M. (1971b) - Toxic effects of trace elements on reproduction of mice and rats. *Arch Environ Health*, **23**, 102-106.

Schroeder H.A. and Mitchener M. (1972) - Selenium and tellurium in mice: effects on growth, survival and tumors. *Arch Environ Health*, **24**, 66-71.

Shamberger R.J., Tytko S.A. and Willis C.E. (1976) - Antioxidants and cancer: Part VI. Selenium and age-adjusted human cancer mortality. *Arch Environ Health*, **31**, 231-235.

Shiobara Y., Yoshida T. and Suzuki K.T. (1998) - Effects of dietary selenium species on Se concentrations in hair, blood, and urine. *Toxicol Appl Pharmacol*, **152**, 309-314.

Sielicki M. and Burnham J.C. (1973) - The effect of selenite on the physiological and morphological properties of the blue-green alga *Phormidium luridum* var. *Olivacea*. *J Phycol*, **9**, 509-514.

Simmons D.B.D. and Wallschläger D. (2005) - A critical review of the biogeochemistry and ecotoxicology of selenium in lotic and lentic environments. *Environ Toxicol Chem*, **24**, 6, 1331-1343.

Singh M. and Singh N. (1978) - Selenium toxicity in plants and its detoxication by phosphorus. *Soil Sci*, **126**, 5, 255-262.

Skowerski M., Czechowicz K., Koneci J. and Jasik K. (1997a) - Effects of interaction between cadmium and selenium on hepatic metabolism in mice. Part II: Enzymatic activity and ultrastructure. *Med Sci Monit*, **3**, 5, 648-653.

Skowerski M., Konecki J., Czechowicz K. and Powacka M.G. (1997b) - Effects of interaction between cadmium and selenium on hepatic metabolism in mice. Part I: The study on DNA, RNA and protein synthesis activities in mouse hepatocytes. *Med Sci Monit*, **3**, 5, 642-647.

Slekovec M. and Goessler W. (2005) - Accumulation of selenium in natural plants and selenium supplemented vegetable and selenium speciation by HPLC-ICPMS. *Chem Spec Bioavailabil*, **17**, 2, 63-73.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

- Smith G.J., Heinz G.H., Hoffman D.J., Spann J.W. and Krynitsky A.J. (1988) - Reproduction in black-crowned night-herons fed selenium. *Lake and Reservoir Manage*, **4**, 2, 175-180.
- Sohn O.S., Blackwell L., Mathis J., Assaad W.W., Reddy B.S. and El-Bayoumy K. (1991) - Excretion and tissue distribution of selenium following treatment of male F344 rats with benzylselenocyanate or sodium selenite. *Drug Metab Dispos*, **19**, 5, 865-870.
- Soltanpour P.N. and Workman S.M. (1980) - Use of NH HCO -DTPA soil test to assess availability and toxicity of selenium to alfalfa plants. *Commun Soil Sci Plant Anal*, **11**, 12, 1147-1156.
- Soullier B., Wilson P. and Nigro N. (1981) - Effect of selenium on azoxymethane-induced intestinal cancer in rats fed high fat diet. *Cancer Lett*, **12**, 343-348.
- Stanley T.R.J., Smith G.J., Hoffman D.J., Heinz G.H. and Rosscoe R. (1996) - Effects of boron and selenium on mallard reproduction and duckling growth and survival. *Environ Toxicol Chem*, **15**, 7, 1124-1132.
- Sunde R.A. (1990) - Molecular biology of selenoproteins. *Annu Rev Nutr*, **10**, 451-474.
- Tarantal A.F., Willhite C.C., Lasley B.L., Murphy C.J., Miller C.J., Cukierski M.J., Book S.A. and Hendrickx A.G. (1991) - Developmental toxicity of L-selenomethionine in *Macaca fascicularis*. *Fundam Appl Toxicol*, **16**, 1, 147-160.
- Thomson C.D. and Stewart R.D.H. (1973) - Metabolic studies of [⁷⁵Se]selenomethionine and [⁷⁵Se]selenite in the rat. *Br J Nutr*, **30**, 139-147.
- Thomson C.D. (1974) - Recovery of large doses of selenium given as sodium selenite with or without vitamin E. *N Z Med J*, **80**, 163-168.
- Thomson C.D. and Stewart R.D.H. (1974) - The metabolism of [⁷⁵Se] selenite in young women. *Br J Nutr*, **32**, 47-57.
- Thomson C.D., Burton C.E. and Robinson M.F. (1977) - On supplementing the selenium intake of new Zealander.1. Short experiments with large doses of selenite or selenomethionine. *Br J Nutr*, **39**, 579-587.
- Thompson H.J. and Becci P.J. (1980) - Selenium inhibition of n-methyl-n-nitrosourea-induced mammary carcinogenesis. *J Natl Cancer Inst*, **65**, 1299-1301.
- Thomson C.D. and Robinson M.F. (1986) - Urinary and fecal supplement of selenium: superiority of selenate over selenite. *Am J Clin Nutr*, **44**, 659-663.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Thorlacius-Ussing O. (1990) - Selenium-induced growth retardation. Histochemical and endocrinological studies on the anterior pituitaries of selenium treated rats. *Dan Med Bull*, **37**, 4, 347-358.

Tinggi U. (2003) - Essentiality and toxicity of selenium and its status in Australia: a review. *Toxicol Lett*, **137**, 1-2, 103-110.

TN and Associates Inc (2000) - Plant toxicity testing to support development of ecological soil screening levels. Oak Ridge, TN USA: National Center for Environmental Assessment. Washington DC.

Tokunaga T.K., Wan J., Lanzirotti A., Sutton S.R., Newville M. and Rao W. (1997) - Long-Term Stability of Organic Carbon-Stimulated Chromate Reduction in Contaminated Soils and Its Relation to Manganese Redox Status. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 12, 4326-4331.

Trelease S.F., Di Somma A.A. and Jacobs A.L. (1960) - Seleno-amino acid found in *Astragalus bisulcatus*. *Science*, **132**, 3427, 618.

Tsongas T.A. and Ferguson S.W. (1977) Human health effects of selenium in a rural Colorado drinking-water supply. vol. *In: Trace substances in environmental health, XI*, D. D. Hemphill Eds, 30-35.

Turan B., Hotomaroglu O., Kilic M. and Demirel-Yilmaz E. (1999a) - Cardiac dysfunction induced by low and high diet antioxidant levels comparing selenium and vitamin E in rats. *Regul Toxicol Pharmacol*, **29**, 142-150.

Turan B., Saran Y., Can B., Güven M.C. and Sayal A. (1999b) - effect of high dietary selenium on the ultrastructure of cardiac muscle cells in the rabbit. *Med Sci Res*, **27**, 795-799.

Ullmann (1996) - Selenium and Selenium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th, **23**, 525-536.

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

US EPA (IRIS) (1993a) - Selenium sulfide - Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure. U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>

US EPA (IRIS) (1993b) - Selenium and compounds - Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure. U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

U.S. EPA (2002) - Biological technical assistance group (BTAG) recommended reference values for mammals (Revision date 11/21/2002). US EPA, Region 9.

U.S. EPA (2004) - Draft aquatic life water quality criteria for selenium. United States Environmental Protection Agency - Office of Water 4304. Washington DC.

US NAS/NRC (1976) - Selenium, Washington DC, National Academy of Science, National Research Council, Assembly of Life Sciences, Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants., 203.

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). Bilthoven, The Netherlands.247.

Vandermeulen J.H. and Foda A. (1988) - Cycling of selenite and selenate in marine phytoplankton. *Mar. Biol. (Berlin)*, **98**, 115-123.

Vinceti M., Rovesti S., Gabrielli C., Marchesi M., Bergoni M., Martini M. and Vivoli G. (1995) - Cancer mortality in a residential cohort exposed to environmental selenium through drinking water. *J Clin Epidemiol*, **48**, 9, 1091-1097.

Vinceti M., Cann C.A., Calzolari E., Vivoli R., Garavelli L. and Bergomi M. (2000a) - Reproductive outcome in a population exposed long-term to inorganic selenium via drinking water. *Sci Total Environ*, **250**, 1-7.

Virtamo J., Valkeila E., Alfthan G., Punsar S., Huttunen J.K. and Karnoven M.J. (1987) - Serum selenium and risk of cancer. A prospective follow-up of nine years. *Cancer*, **60**, 145-148.

Vocke R.W., Sears K.L., O'Toole J.J. and Wildman R.B. (1980) - Growth responses of selected freshwater algae to trace elements and scrubber ash slurry generated by coal-fired power plants. *Water Res*, **14**, 141-150.

Volgarev M.N. and Tschertes L.A. (1967) - Further studies in tissues changes associated with sodium selenate. vol, In: *Selenium in biomedicine. Proceedings of the first International Symposium Oregon State University*, M. O.H. Eds, 179-184.

Wan H.F., Mikkelsen R.L. and Page A.L. (1988) - Selenium uptake by some agricultural crops from central California soils. *J Environ Qual*, **17**, 2, 269-272.

Ward G.S., Hollister T.A., Heitmuller P.T. and Parrish P.R. (1981) - Acute and chronic toxicity of selenium to estuarine organisms. *Northeast Gulf Sci*, **4**, 73-78.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

- Waschulewski I.H. and Sunde R.A. (1988)** - Effect of dietary methionine on tissue selenium and glutathione peroxidase (EC 1.11.1.9) activity in rats given selenomethionine. *Br J Nutr*, **60**, 57-68.
- Weissman S.H., Cuddihy R.G. and Medinsky M.A. (1983)** - Absorption, distribution, and retention of inhaled selenious acid and selenium metal aerosols in beagle dogs. *Toxicol Appl Pharmacol*, **67**, 331-337.
- Whanger P.D. (2002)** - Selenocompounds in plants and animals and their biological significance. *J Am Coll Nutr*, **21**, 3, 223-232.
- WHO (2003)** - Selenium in drinking water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Report WHO/SDE/WSH/03.04/13.
- Wiemeyer S.N. and Hoffman D.J. (1996)** - Reproduction in eastern screech-owls fed selenium. *J wildl manage*, **60**, 2, 332-341.
- Wilke B.M. (1988)** - Référence non détaillée citée par van Vlaardingen *et al.*, 2005.
- 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.
- Willhite C.C., Ferm V.H. and Zeise L. (1990)** - Route-dependent pharmacokinetics, distribution, and placental permeability of organic and inorganic selenium in hamsters. *Teratology*, **42**, 4, 359-371.
- Wilson H.M. (1962)** - Selenium oxide poisoning. *NC Med*, **23**, 73-75.
- Woutersen R.A., Appel M.J. and Van Garderen-Hoetmer A. (1999)** - Modulation of pancreatic carcinogenesis by antioxydants. *Food Chem Toxicol*, **37**, 981-984.
- Yang G., Wang S., Zhou R. and Sun S.Z. (1983)** - Endemic selenium intoxication of humans in China. *Am J Clin Nutr*, **37**, 872-881.
- Yang G., Yin S., Zhou R., Gu L., Yan B. and Liu Y. (1989a)** - Studies of safe maximale daily dietary Se-intake in a seleniferous area in China. II. Relationbetween Se-intake and the manifestation of clinical signs and certain biochemical alterations in blood and urine. *J Trace Elem Electrolytes Health Dis*, **3**, 3, 123-130.
- Yang G., Zhou R., Yin S., Gu L., Yan B., Liu Y. and Li X. (1989b)** - Studies of safe maximal daily dietary selenium intake in a seleniferous area in China. I. Selenium intake and tissue selenium levels of the inhabitants. *J Trace Elem Electrolytes Health Dis*, **3**, 2, 77-87.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Yang G. and Zhou R. (1994) -. Further observations on the human maximum safe dietary selenium intake in a seleniferous area of China. *J Trace Elem Electrolytes Health Dis* **8**:, 159-165.

Yoshizawa K., Willett W.C., Morris S.J., Stampfer M.J., Spiegelman D., Rimm E.B. and Giovannucci E. (1998) - Study of prediagnostic selenium level in toenails and risk of advanced prostate cancer. *J Natl Cancer Inst*, **90**, 16, 1219-1224.

Zhang G., Hu M., Huang Y. and Harrison P.J. (1990) - Se uptake and accumulation in marine phytoplankton and transfer of S to the clam *Puditapes philippinarum*. *Mar Environ Res*, **30**, 3, 179-190.

Zhang Y. and Moore J.N. (1996) - Selenium fractionation and speciation in a wetland system. *Environ Sci Technol*, **30**, 8, 2613-2619.

Zierler S., Theodore M., Cohen A. and Rothman K.J. (1988) - Chemical quality of maternal drinking water and congenital heart disease. *Int J Epidemiol*, **17**, 3, 589-594.

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

8. ADDENDUM

ADDENDUM 1 (2011 / VTR)

1. Introduction

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

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	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Sélénium	OMS	Orale (chronique)	ND	VG = 0,01 mg.L ⁻¹	2008
Sélénium et ses composés (7782-49-2)	US EPA	Orale (chronique)	3	RfD = 5.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	1991
Acide sélénieux (7783-00-8)	US EPA	Orale (chronique)	3	RfD = 5.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	1991
Sélénium (7782-49-2)	ATSDR	Orale (chronique)	300	MRL = 5.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	2003
Sélénium et composés	OEHHA	Orale (chronique)	3	REL = 5.10 ⁻³ mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	2001
Sélénium et composés	OEHHA	Inhalation (chronique)	ND	REL = 20 µg.m ⁻³	2001

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Voie orale

L'US EPA propose une RfD de $5.10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ établie pour une exposition chronique par voie orale à l'acide sélénique et au sélénium et ses composés (1991)

Ces valeurs sont établies à partir de l'étude sur une population exposée à une forte concentration de sélénium *via* l'alimentation (Yang *et al.* 1989b). L'effet critique retenu est une sélénose clinique. Cette étude a permis de déterminer un NOAEL de $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ et un LOAEL de $0,023 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 3 est retenu pour tenir compte des différences de sensibilité individuelle.

Calcul : $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1} \times 1 / 3 = 5.10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$

Indice de confiance : l'indice de confiance dans l'étude est moyen, il est élevé pour la base de données et la VTR.

L'ATSDR a établi un MRL de $5.10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour une exposition chronique par voie orale au sélénium (2003).

Cette valeur est établie à partir du ré-examen de 5 cas issus d'une étude sur une population exposée à une forte concentration en sélénium *via* l'alimentation (Yang et Zhou, 1994). L'effet critique retenu est une sélénose clinique (chute des ongles). Cette étude a permis de déterminer un NOAEL de $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ et un LOAEL de $0,023 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 3 est retenu pour tenir compte des différences de sensibilité individuelle.

Calcul : $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1} \times 1 / 3 = 5.10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$

L'OEHHA propose un REL de $5.10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ établi pour une exposition chronique par voie orale au sélénium et ses composés autres que le séléniure d'hydrogène (2001).

Ces valeurs sont établies à partir de l'étude sur une population exposée à une forte concentration de sélénium *via* l'alimentation (Yang *et al.* 1989b). L'effet critique retenu est une sélénose clinique. Cette étude a permis de déterminer un NOAEL de $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ et un LOAEL de $0,023 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 3 est retenu pour tenir compte des différences de sensibilité individuelle.

Calcul : $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1} \times 1 / 3 = 5.10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

L'OMS propose une valeur guide de 0,01 mg.L⁻¹ (OMS, 2008).

Ces valeurs sont déterminées à partir de l'étude épidémiologique menée par Longnecker *al.* (1991), sur un groupe de 142 personnes, pour lesquelles aucun effet n'a été mis en évidence chez les adultes recevant une dose quotidienne de 4 µg.kg⁻¹ de sélénium (doses moyennes ingérées de 0,24 mg via l'alimentation soit 68-724 µg.j⁻¹).

A partir de cette étude, un NOAEL pour l'homme est estimé à 4 µg.kg⁻¹ pc.j⁻¹, pour tenir compte du fait que les sels solubles de sélénium, présents dans les eaux de boisson, sont plus toxiques que le sélénium sous forme de dérivés organiques, présents dans la nourriture. Une dose journalière recommandée de 0,9 µg.kg⁻¹ de poids corporel est proposée pour l'adulte.

La valeur guide proposée correspond à 10 % du NOAEL pour un adulte de 60 kg consommant 2 L d'eau par jour.

Facteur d'incertitude : non précisé.

Inhalation

OEHHA propose un REL de 20 µg.m⁻³ pour une exposition chronique au sélénium et aux composés de sélénium par inhalation (OEHHA, 2001).

Cette valeur est établie à partir de l'étude épidémiologique de Yang *et al.* (1989) pour une exposition par voie orale. Le calcul du REL pour une exposition par inhalation correspond à une dérivation du REL (0,005 mg.kg⁻¹.j⁻¹ = RfD de l'US EPA) pour une exposition par voie orale avec un facteur d'extrapolation de 3 500 µg.m⁻³ par mg.kg⁻¹.j⁻¹.

Calcul : non précisé.

3.4.1.2 Effets sans seuil

Non concerné

3.4.2. Valeurs toxicologiques de référence proposée par d'autres organismes

Type d'effet	Substances chimiques (CAS)	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
A seuil	Sélénium	AFSSA	Orale (chronique)	-	4 µg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ 0,01 mg.L ⁻¹	2004

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'AFSSA propose de retenir $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ dans l'eau de boisson pour une exposition chronique par voie orale (AFSSA, 2004)

Cette valeur découle directement de la valeur retenue par l'OMS en 1996 et reprise en 2008, comme décrit ci-dessus.

Pour les adultes la dose limite de sécurité (150 mg.j^{-1}) française proposée par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France en 1995 est conservatrice. Cette dose a été fixée à partir de l'étude de Yang et al. (1989) en utilisant un facteur de sécurité de 10 (inter espèce), afin de ne pas inciter à une supplémentation trop importante en sélénium. En 2000, en se fondant sur la même étude (Yang et al., 1989), le Scientific Committee on Food a proposé une limite de sécurité (tolerable upper intake level) plus élevée (300 mg.j^{-1} pour les adultes). Pour la population adulte, la valeur toxicologique de référence proposée par l'OMS, du même ordre de grandeur (240 mg.j^{-1} pour un adulte ou $4 \text{ mg.kg pc.j}^{-1}$) est retenue dans le cadre de notre étude. L'OMS estime que les sels de sélénium solubles dans l'eau sont plus toxiques que le sélénium organique présent dans les aliments.

Pour les enfants les limites de sécurité (tolerable upper intake level) proposées par le Scientific Committee on Food sont retenues dans le cadre de cette étude.

3.4.3. Valeurs toxicologiques de référence retenues par l'INERIS

Effets	Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
A seuil	Sélénium et ses composés (7782-49-2)	OMS	Orale (chronique-eau de boisson)	-	VG = $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$	2008
A seuil	Sélénium et ses composés (7782-49-2)	US EPA	Orale (chronique)	3	RfD = $5 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$	1991

SÉLÉNIUM ET SES COMPOSÉS

Justification scientifique du choix des Valeurs Toxicologiques de Référence

L'INERIS propose de retenir la valeur de $5 \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour une exposition chronique par voie orale pour le sélénium et à ses composés.

Trois organismes proposent des VTR, l'ATSDR, l'OEHHA et l'US EPA. L'OEHHA rapporte clairement qu'il retient la valeur de l'US EPA. Les VTR proposées par l'ATSDR et l'US EPA sont identiques et issues de la même série d'études épidémiologiques (Yang *et al.*, 1989, Yang et Zhou, 1994). L'effet critique retenu est la sélénose clinique. Un facteur d'incertitude de 3 est appliqué pour tenir compte des différences de sensibilité au sein de l'espèce humaine. L'INERIS retient les valeurs de l'US EPA et de l'ATSDR.

L'INERIS propose de ne pas retenir de valeur pour une exposition par inhalation.

L'OEHHA propose un REL de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour une exposition par inhalation. Cette valeur est dérivée de la REL pour la voie orale. L'INERIS ne conseille pas de retenir cette valeur car l'extrapolation voie à voie ne peut être utilisée que sous réserve d'avoir vérifié notamment que les effets induits lors d'une exposition par inhalation et par voie orale sont les mêmes.

BIBLIOGRAPHIE

AFFSA (2004) - Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Agence Française de sécurité sanitaire des aliments.